

МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН

ТАШКЕНТСКИЙ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

*Методическое пособие по выполнению
лабораторных работ для бакалавров
направлений 5510500-Фармация (по видам),
5510600-Промышленная фармация (по видам)*

(2 часть – 18 занятий)

Ташкент - 2021

МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН

ТАШКЕНТСКИЙ ФАРМАЦЕВТИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ



«УТВЕРЖДАЮ»
Проректор по учебной работе
З.А.Юлдашев
2021 г.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

*Методическое пособие по выполнению
лабораторных работ для бакалавров
направлений 5510500-Фармация (по видам),
5510600-Промышленная фармация (по видам)*

(2 часть – 18 занятий)

Ташкент - 2021

Составители:

- Каримов А. - заведующий кафедрой органической и биологической химии, доктор химический наук
- Чинибекова Н.К. - старший преподаватель кафедры органической и биологической химии

Рецензенты:

- Абдушукуров А. - профессор кафедры органической химии Национального университета Узбекистана, доктор химических наук
- Тухтаев Х.Р. - профессор кафедры неорганической, физической и коллоидной химии Ташкентского фармацевтического института, доктор фармацевтических наук

Методическое пособие рассмотрено и одобрено на заседании кафедры органической и биологической химии.

2021 год "04" 05 протокол № 23

Заведующий кафедрой _____ А.Каримов

Методическое пособие рассмотрено и одобрено на заседании отраслевого методического совета по химии.

2021 год "20" 05 протокол № 9

Председатель совета _____ Х.Р.Тухтаев

Методическое пособие рассмотрено и одобрено на заседании Центрального Методического совета Ташкентского фармацевтического института.

2021 год "25" 05 протокол № 10

Секретарь совета _____ С.Р.Хаджиметова

ВВЕДЕНИЕ

Органическая химия является одной из основных фундаментальных учебных дисциплин в системе высшего фармацевтического образования и имеет огромное значение для профессиональной подготовки специалистов направлений «Фармаця» и «Промышленная фармация». На сегодняшний день многие органические соединения широко используются при получении лекарственных препаратов и имеют немаловажное биологическое значение.

Цель изучения модуля «Органическая химия» состоит в формировании знаний закономерностей химического поведения основных классов органических соединений во взаимосвязи с их строением, для выполнения качественных реакций на функциональные группы, получения отдельных представителей различных классов органических соединений, проведения с ними характерных реакций. В ходе обучения студенты будут самостоятельно синтезировать и идентифицировать органические вещества, применяемые в качестве лекарственных средств.

В данном методическом пособии включены лабораторные работы по методам очистки жидких и твердых органических веществ (перегонка, перекристаллизация, сублимация), а также органическим соединениям, такими как гетерофункциональные кислоты (окси-, феноло-, оксо-, аминокислоты), биологически активные гетероциклические соединения (пяти-, шестичленные ГЦС с одним и двумя гетероатомами, конденсированные), углеводы (моно-, ди- и полисахариды) и липиды.

Прежде чем приступить к выполнению лабораторной работы по синтезу органических соединений студент должен будет предоставить протокол ее проведения, соответствующий следующему плану:

1. Номер работы.
2. Название и формула синтезируемого вещества.
3. Используемая литература (автор, год выпуска, страница).
4. Исходные вещества и их количество.
5. Реактивы для синтеза.
6. Уравнение основной реакции синтеза.
7. Уравнения побочных реакций синтеза.
8. Расчет количества исходных веществ, определение коэффициента избыточности.
9. Описание синтеза.
10. Рисунок установки для синтеза.
11. Расчет выхода полученного вещества.
12. Физические константы полученного вещества.
13. Выводы.

Оформив протокол после выполнения синтеза, студент защищает работу.

Лабораторные работы по химическим свойствам органических соединений оформляются в виде таблицы:

№	Название опыта	Схема реакции	Условия реакции (нагревание, катализатор и т.д.)	Наблюдаемый результат опыта (изменение окраски, выделение газа, появление осадка)	Вывод
1	2	3	4	5	6

Систематическое выполнение лабораторных работ в ходе изучения органической химии является залогом успешного познания последующих модулей таких как «Биологическая химия», «Фармацевтическая химия», «Токсикологическая химия», «Фармакогнозия», «Технология лекарственных форм».

Рекомендуемая литература

1. Черных В.П., Зименковский Б.С., Гриценко И.С. Органическая химия. – Харьков, 2007. – 776 с.

2. А.Каримов, Н.Чинибекова. «Практикум по органической химии». Ташкент, 2010.

3. Черных В.П. «Лекции по органической химии», Харьков, «Золотые страницы», 2003.

4. Shernyukh V.P., Shemchuk L.A. Organic Chemistry. Basic lecture course: The study guide for students of higher schools / edited by V.P.Chernyukh. – 4 ed., rev. and enl. – Kharkiv: NUPh; Original, 2011. – 440 p.

5. Черных В.П. и др. «Общий практикум по органической химии». Харьков, «Основа», 2002.

6. John McMurry. Organic Chemistry. – 9th ed. – ISBN: 978-1-305-63871-6, Boston, MA 02210, USA, 2016. – 1518 p.

7. Michael B. Smith. March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, mechanisms, and Structure. – 7th ed. – Published by JohnWiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, Canada. 2013. – 2075 p.

8. Paula Yurkanis Bruice. Organic Chemistry. – Pearson Education, ISBN 13: 978-0-321-69768-4, America, 2011. – 1263 p.

ЗАНЯТИЕ №1

Тема: Методы очистки и идентификации жидких органических веществ.
Простая перегонка технического хлороформа.

Цель занятия: Сформировать знания о методах очистки, идентификации жидких органических веществ и химической посуде, используемой при этих методах.

Целевые задачи: к концу занятия студент должен знать:

1. основные правила организации работы при очистке жидких органических веществ;
2. принципы сборки приборов для работы с жидкими органическими веществами.
3. методы очистки жидких органических веществ;
4. методы идентификации жидких органических веществ.

Основные учебные вопросы.

1. Организация работы при очистке жидких органических веществ.
2. Химическая посуда и вспомогательные приспособления, используемые при выполнении работ по очистке жидких органических веществ.
3. Метод очистки жидких органических веществ – перегонка.
4. Виды перегонки – простая, фракционная, с водяным паром, вакуумная.
5. Применение простой перегонки для разделения смеси из двух компонентов, недостатки метода.
6. Фракционная перегонка (ректификация), цель и методика ее проведения. Дефлегматоры и их типы.
7. Перегонка с водяным паром, приборы. Цель и методика проведения, меры предосторожности. Преимущества метода.
8. Перегонка при пониженном давлении (вакуум-перегонка), приборы. Цель и методика проведения, меры предосторожности. Преимущества метода.
9. Сушка очищенных жидких веществ (вакуум-сушка и сушка с помощью осушающих веществ).
10. Оценка чистоты и идентификации жидких органических веществ.
11. Применение простой перегонки для идентификации веществ.
12. Определение температуры кипения полумикрометодом Сиволобова.
13. Плотность, показатель преломления - константы, характеризующие чистоту и идентичность.
14. Современные физические методы, применяемые для очистки и идентификации жидких органических веществ.
15. Спектральные методы установления идентичностей жидких органических веществ.

Лабораторная работа. Простая перегонка технического хлороформа, бензола.

Самостоятельная работа (выполняется при подготовке к занятию).

Метод очистки жидких органических веществ – экстракция.

МЕТОДЫ ВЫДЕЛЕНИЯ, ОЧИСТКИ И ИДЕНТИФИКАЦИИ ЖИДКИХ И ТВЕРДЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Органические вещества, полученные при синтезе, как правило, содержат некоторое количество примесей: исходные вещества, которые не вступили в реакцию, побочные продукты, растворители и др. Для очистки органических веществ от них применяют различные методы их очистки и выделения. Эти методы довольно разнообразны и зависят, в основном, от агрегатного состояния соединения.

Для разделения жидких или летучих веществ используют метод *перегонки*.

Перегонка – это процесс разделения многокомпонентных жидких смесей на отдельные, отличающиеся по составу фракции. Перегонка применима лишь тогда, когда перегоняемое вещество устойчиво при температуре кипения.

В зависимости от условий проведения процесса различают простую, фракционную перегонку, перегонку с водяным паром и под вакуумом.

Простая перегонка эффективна в тех случаях, когда температуры кипения входящих в состав смеси веществ существенно различаются (не менее чем на 80°C). Типичный прибор для простой перегонки при атмосферном давлении состоит из круглодонной длинногорлой колбы с отводом (колба Вюрца), прямого холодильника, аллонжа и колбы-приемника (рис.1.).

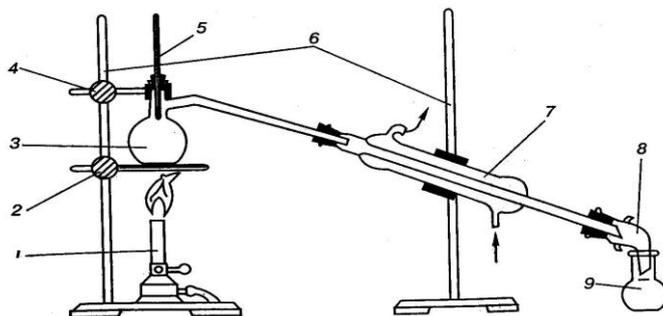


Рис. 1. Прибор для простой перегонки жидких веществ: 1) горелка Бунзена, 2) кольцо с зажимом и асбестовой сеткой, 3) перегонная колба (колба Вюрца), 4) лапка с зажимом, 5) термометр, 6) штативы, 7) холодильник Либиха, 8) аллонж, 9) приемная колба

Фракционная перегонка служит для разделения смешивающихся жидкостей, кипящих при различной температуре.

Фракционную перегонку проводят в приборе, принципиально одинаковом с прибором для простой перегонки, но снабженном дефлегматором (рис. 2).

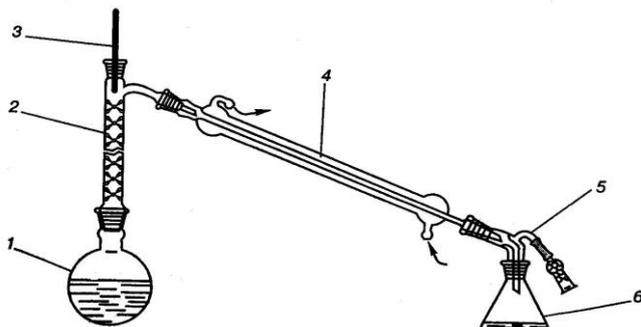


Рис. 2. Прибор для фракционной перегонки: 1) перегонная колба, 2) дефлегматор, 3) термометр, 4) холодильник, 5) аллонж с хлоркальциевой трубкой, 6) приемник

Перегонка с водяным паром основана на том, что высококипящие не смешивающиеся или мало смешивающиеся с водой вещества при пропускании через них водяного пара улетучиваются и вместе конденсируются в холодильнике. Собранный в приемник дистиллят в виде двух слоев несмешивающихся жидкостей разделяют затем в делительной воронке. С помощью перегонки с водяным паром удастся перегнать при температуре 100°C вещества, кипящие существенно выше.

Перегонку с водяным паром проводят в приборе, состоящем из парообразователя, перегонной колбы, холодильника и приемника (рис. 3).

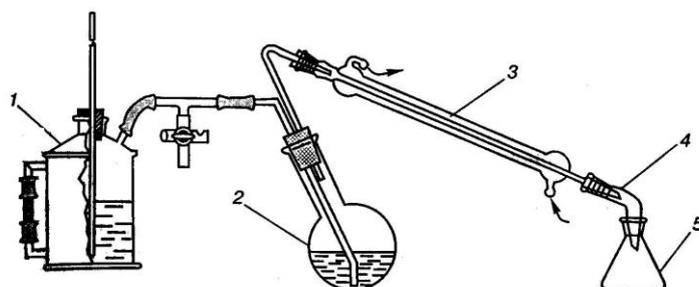


Рис. 3. Прибор для перегонки с водяным паром: 1) парообразователь, 2) перегонная колба, 3) холодильник, 4) аллонж, 5) приемник

Когда для снижения опасности разложения перегоняемого вещества необходимо понизить температуру кипения, целесообразно проводить *перегонку в вакууме*. Для приблизительной оценки температуры кипения вещества в вакууме руководствуются следующим правилом: при уменьшении внешнего давления вдвое температура кипения вещества понижается на $15\text{--}20^{\circ}\text{C}$.

Прибор для перегонки в вакууме (рис. 4) отличается от прибора для простой перегонки тем, что в качестве перегонной колбы используется колба с насадкой Кляйзена, снабженная капилляром с очень маленьким внутренним диаметром. Через этот капилляр в вакуумированную систему тонкой струйкой, пробулькивая через жидкость в перегонной колбе, поступает воздух, и таким образом капилляр выполняет ту же роль, что и кипятильники при простой перегонке. Капилляр должен доходить практически до самого дна колбы. Сверху на него надевают кусок резинового вакуумного шланга со вставленной тонкой проволоочкой, снабженный винтовым зажимом Гофмана для тонко регулировки скорости прохождения через него пузырьков воздуха.

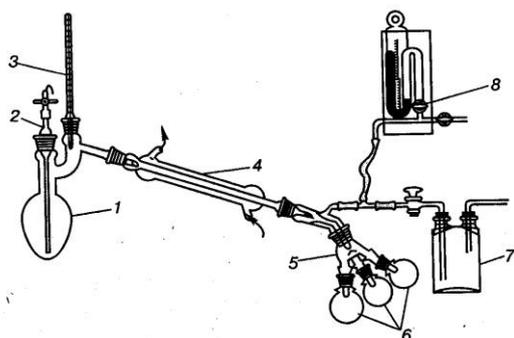


Рис. 4. Прибор для перегонки в вакууме: 1) перегонная колба, 2) капилляр, 3) термометр, 4) холодильник, 5) аллонж («паук»), 7) предохранительная склянка, 8) манометр

Техника простой перегонки. Собирают установку для простой перегонки, как показано на рис. 1.

В горло колбы Вюрца вставляют термометр таким образом, чтобы ртутный шарик термометра находился на 0,5 см ниже отверстия отводной трубки колбы Вюрца. В зависимости от температуры кипения жидкости используют водяной (до 110-120⁰С) или воздушный (выше 120⁰С) холодильники.

Жидкость, подлежащую перегонке, вносят в колбу Вюрца через воронку, носик которой должен быть ниже отвода колбы Вюрца. При этом перегонную колбу заполняют не более чем на 2/3 объема. Чтобы не возникло перегрева и жидкость кипела равномерно, в перегонную колбу вносят так называемые «кипелки» - небольшие кусочки неглазированной тарелки или капилляры, опущенные открытым концом вниз.

Выбор нагревательного прибора зависит от температуры кипения перегоняемой жидкости, ее горючести и взрывоопасности. Для равномерного нагревания лучше всего помещать перегонную колбу в соответствующую баню. Перегонку ведут с такой скоростью, чтобы в течении секунды в приемник стекало не более двух капель перегонной жидкости (дистиллята). Перегонку нельзя проводить досуха, В колбе всегда должно оставаться не менее 2-3 мл жидкости.

В течение всей перегонки индивидуального вещества температура паров должна оставаться постоянной. Если в ходе перегонки температура поднимается, значит, перегоняется смесь веществ. В начальный момент перегонки температура обычно бывает ниже ожидаемой. Это может быть связано либо с инерцией ртутного термометра, либо с тем, что в первый момент отгоняются более летучие примеси. Поэтому первые порции дистиллята (до достижения постоянной температуры перегонки) собирают отдельно и выбрасывают. После того, как температура установилась, собирают основную фракцию вещества. Как только температура вновь начинает возрастать, приемник меняют для сбора другой фракции.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Простая перегонка технического хлороформа

Реактивы: хлороформ

Оборудование и химическая посуда: горелка Бунзена, кольцо с зажимом и асбестовой сеткой, перегонная колба (колба Вюрца), лапка с зажимом, термометр, штативы, холодильник Либиха, аллонж, приемная колба.

Выполнение работы:

1. Собирают установку для простой перегонки: с помощью лапки-зажима на штатив устанавливают перегонную колбу, затем прямой холодильник Либиха, аллонж и колбу-приемник.

2. Хлороформ, подлежащий перегонке, вносят в колбу Вюрца через воронку, носик которой должен быть ниже отвода колбы Вюрца. При этом перегонную колбу заполняют не более чем на 2/3 объема.

3. Чтобы не возникло перегрева и жидкость кипела равномерно, в перегонную колбу вносят «кипяtilьники» (небольшие кусочки неглазированной тарелки или капилляры, опущенные открытым концом вниз).

4. В горло колбы Вюрца вставляют термометр таким образом, чтобы ртутный шарик термометра находился на 0,5 см ниже отверстия отводной трубки колбы Вюрца.

5. Подключают холодильник к водопроводному крану, открывают воду.

6. Под колбой Вюрца с помощью лапки-кольца застилают асбестовую бумагу и начинают нагревание.

7. Перегонку ведут с такой скоростью, чтобы в течении секунды в приемник стекало не более двух капель перегонной жидкости (дистиллята).

8. В течение всей перегонки температура паров должна оставаться постоянной. Если в ходе перегонки температура поднимается, значит, перегоняется смесь веществ. В начальный момент перегонки температура обычно бывает ниже ожидаемой.

9. Первые порции дистиллята (до достижения постоянной температуры перегонки) собирают отдельно и выбрасывают.

10. После того, как температура установилась, собирают основную фракцию вещества. Как только температура вновь начинает возрастать, приемник меняют для сбора другой фракции.

11. Перегонку нельзя проводить досуха, в колбе всегда должно оставаться не менее 2-3 мл жидкости.

Контрольные вопросы

1. Какая химическая посуда используется при очистке жидких органических веществ?
2. Какие методы очистки органических соединений вы знаете?
3. Назовите основные методы очистки жидких органических веществ.
4. Дайте определение декантации и объясните сущность этого метода.
5. Что такое фильтрование? Какие способы фильтрования вы знаете?
6. Назовите основные принципы простого фильтрования.
7. Каким методом можно разделить смеси жидких и твердых веществ, различающихся по плотности?
8. Какие органические вещества можно разделить с помощью делительной воронки?
9. Что такое перегонка? Какие виды перегонок вы знаете?
10. В чём заключается принцип проведения простой перегонки? Каковы её недостатки?
11. В чём заключается принцип проведения перегонки с водяным паром? Каковы её преимущества и недостатки?

12. Когда целесообразным является проведение вакуумной перегонки? Её преимущества и недостатки?
13. Какие параметры относятся к физическим константам органического вещества?

Задание: Определить операции простой перегонки и указать их правильный порядок.

«Блиц-опрос»

Название операции	Ответ студента	Правильный ответ
В горло перегонной колбы вставляют термометр		
Следят за показаниями термометра		
Собирают установку для простой перегонки, которая состоит из круглодонной длиннокорлой колбы с отводом (колба Вюрца), прямого холодильника, аллонжа и колбы-приемника		
Через воронку в перегонную колбу вносят жидкость, подлежащую перегонке, при этом перегонную колбу заполняют не более чем на 2/3 ее объема		
В перегонную колбу вносят «кипелки»		
Собирают первые порции дистиллята (до достижения постоянной температуры перегонки)		
Собирают установку для простой перегонки, которая состоит из плоскодонной длиннокорлой колбы с отводом (колба Вюрца), обратного холодильника, аллонжа и колбы-приемника		
Через воронку в перегонную колбу вносят жидкость, подлежащую перегонке, при этом перегонную колбу заполняют не более чем на 1/2 ее объема		
Меняют приемник для сбора другой фракции (как только температура перегонки вновь начинает возрастать)		
Собирают установку для простой перегонки, которая состоит из круглодонной длиннокорлой колбы с отводом (колба Вюрца), дефлегматора, прямого холодильника, аллонжа и колбы-приемника		
Через воронку в перегонную колбу вносят жидкость, подлежащую перегонке, при этом перегонную колбу заполняют подностью		
Нагревают перегонную колбу		
Собирают основную фракцию вещества (после того как температура перегонки установилась)		

Задание к следующему занятию:

Методы очистки и идентификации твердых органических веществ.
Перекристаллизация бензойной кислоты.

Опыты №1,3 (стр. 29-31)

Литература: 2. стр. 25-31

ЗАНЯТИЕ № 2

Тема: Методы очистки и идентификации твердых органических веществ.
Перекристаллизация бензойной кислоты.

Цель занятия: Сформировать знания о методах очистки и идентификации твердых органических веществ.

Целевые задачи: к концу занятия студент должен знать:

1. основные правила организации работы при очистке твердых органических веществ;
2. принципы сборки приборов для работы с твердыми органическими веществами.
3. методы очистки твердых органических веществ;
4. методы идентификации твердых органических веществ.

Основные учебные вопросы.

1. Организация работы при очистке твердых органических веществ.
2. Химическая посуда и вспомогательные приспособления, используемые при выполнении работ по очистке твердых органических веществ.
3. Метод очистки твердых органических веществ – кристаллизация.
4. Подбор растворителя.
5. Удаление окрашенных и смолистых примесей.
6. Выделение кристаллов.
7. Отделение выпавших кристаллов.
8. Сушка кристаллов: на воздухе, в эксикаторе, в сушильном шкафу.
9. Возгонка (сублимация) – теоретические основы и преимущества метода.
10. Оценка идентичности и чистоты твердых органических веществ.
11. Температура плавления - критерий идентичности и чистоты вещества.

Лабораторная работа. Перекристаллизация бензойной кислоты.

Самостоятельная работа (выполняется при подготовке к занятию).

Метод очистки твердых органических веществ – хроматография.

МЕТОДЫ ОЧИСТКИ И ИДЕНТИФИКАЦИИ ТВЕРДЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ.

Фильтрование

Простейшим способом отделения жидкости от находящихся в ней частиц твердого вещества является *декантация* – сливание жидкости с отстоявшего осадка. Однако таким способом трудно отделить полностью жидкую фазу от твердой. Этого можно достичь *фильтрованием* – пропускание жидкости с осадком через фильтрующий материал. Существуют различные фильтрующие материалы и различные способы фильтрования.

Наиболее распространенным фильтрующим материалом в лаборатории является *фильтровальная бумага*. Из нее изготавливают бумажные фильтры. Размер фильтра определяется массой осадка, а не объемом фильтруемой

жидкости. Отфильтрованный осадок должен занимать не более половины объема фильтра. Перед началом работы фильтр смачивают тем растворителем, который предстоит фильтровать. Во время фильтрования уровень жидкости должен быть немного ниже верхнего края бумажного фильтра.

Простой фильтр изготавливают из квадратного кусочка фильтровальной бумаги (рис. 1) Фильтр должен плотно прилегать к внутренней поверхности стеклянной воронки. Складчатый фильтр имеет большую фильтрующую поверхность, фильтрование через него идет быстрее. Если в растворе содержатся сильные кислоты или другие органические вещества, разрушающие бумагу, для фильтрования используют *стеклянные тигли* с пористым стеклянным дном или *стеклянные воронки* с впаянными в них пористыми стеклянными пластинками. Стеклянные фильтры в соответствии с размером пор имеют номер: чем больше номер фильтра, тем меньше сечение пор и тем более мелкие осадки можно на нем фильтровать.

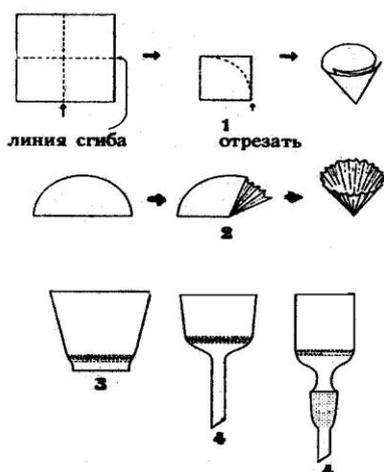


Рис. 1. Фильтры:

- 1) изготовление простого фильтра,
- 2) изготовление складчатого фильтра,
- 3) фильтрующий тигель с пористой пластинкой, 4) воронки со стеклянной пористой пластинкой

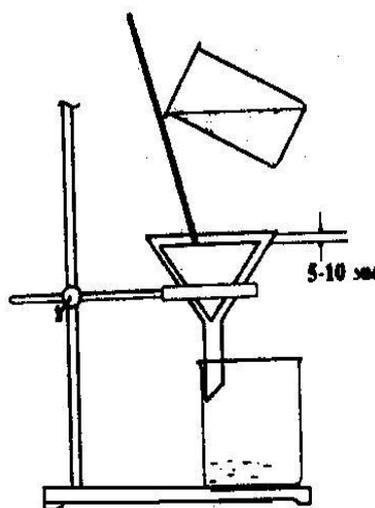


Рис. 2. Простое фильтрование

В лаборатории применяют несколько способов фильтрования: простое, в вакууме, горячее.

Простое фильтрование сводится к использованию стеклянной воронки с вложенным в нее бумажным фильтром (рис. 2). Воронку вставляют в кольцо, под нее ставят стакан или плоскодонную колбу для сбора отфильтрованной жидкости (фильтрата). Носик воронки должен быть немного опущен в приемник и касаться его стенки. Фильтруемую жидкость переносят на фильтр по стеклянной палочке.

Для ускорения и более полного отделения осадка от фильтрата прибегают к *фильтрованию в вакууме*. В плоскодонную толстостенную колбу Бунзена с помощью резиновой пробки вставляют фарфоровую воронку Бюхнера (рис. 3), имеющую плоскую дырчатую перегородку, на которую кладут бумажный

фильтр. Фильтр вырезают по размеру дна воронки. Вакуум создают водоструйным насосом. При ослаблении напора в водопроводной сети вода из насоса может попасть в прибор. Во избежание этого устанавливают предохранительную склянку.

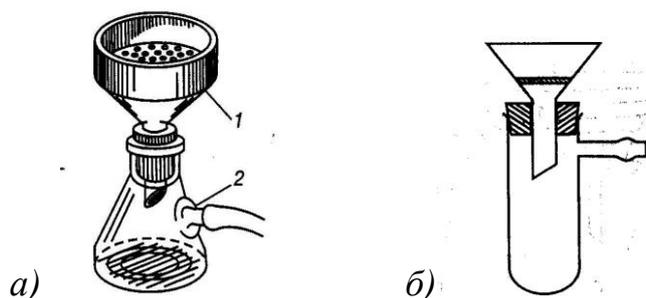


Рис. 3. Фильтрация а) в вакууме: 1) колба Бунзена, 2) воронка Бюхнера; б) малых количеств веществ

При проведении фильтрации в вакууме необходимо соблюдать определенные правила: 1) подключение водоструйного насоса и присоединение его к системе, 2) смачивание фильтра небольшим количеством того растворителя, который предполагается фильтровать, 3) внесение фильтрующей жидкости. Собранный на фильтр осадок отжимают стеклянной пробкой, пока из воронки не перестанет капать маточный раствор. Если при фильтрации возникает свистящий звук, то это указывает на неплотно положенный или прорвавшийся фильтр, в этом случае фильтр следует заменить. Если осадок на воронке Бюхнера требуется промыть, то с помощью трехходового крана сначала соединяют колбу Бунзена с атмосферой, затем осадок пропитывают промывающей жидкостью и фильтруют, вновь подключив вакуум. После окончания фильтрации сначала отключают всю систему от вакуума, затем выключают водоструйный насос.

Одними из основных методов, которые используются в лабораторной практике с целью очистки, идентификации твердых органических веществ, являются:

- кристаллизация;
- сублимация (возгонка).

Кристаллизация является одним из наиболее важных методов очистки и выделения твердых веществ в лабораторных и промышленных условиях. Метод основан на процессе образования кристаллов из расплава, раствора или газовой фазы. Но получаемое в результате кристаллизации вещество не всегда бывает достаточно чистым, поэтому полученный продукт подвергают дальнейшей очистке, которая называется *перекристаллизацией*. Загрязненное вещество при нагревании растворяют в подходящем растворителе и получают насыщенный раствор. Горячий раствор фильтруют, освобождая от нерастворимых примесей, затем фильтрат охлаждают. При охлаждении насыщенного раствора растворимость веществ уменьшается. Часть растворенного вещества выпадает в виде осадка, который содержит меньше

примесей, чем исходное вещество. Метод применим для веществ, у которых растворимость существенно возрастает с повышением температуры.

Результат кристаллизации зависит в большей степени от выбора растворителя (таблица 1). Очищаемое вещество должно плохо растворяться в выбранном растворителе на холоде и хорошо – при его температуре кипения. Загрязняющие примеси должны трудно растворяться либо быть нерастворимыми в данном растворителе. Растворитель не должен вступать с растворяемым веществом в реакцию. Он должен обуславливать образование устойчивых кристаллов и легко удаляться с поверхности кристаллов при отмывании и высушивании.

Таблица 1.

Растворители, применяемые при перекристаллизации

Свойства	Класс соединений	Растворители
Гидрофобные	Углеводороды, галогенопроизводные углеводородов, простые эфиры	Углеводороды, эфир, галогенопроизводные углеводородов
	Амины, сложные эфиры, нитросоединения	Сложные эфиры
	Нитрилы, кетоны, альдегиды	Спирты, диоксан, уксусная кислота
	Фенолы, амины, спирты, карбоновые кислоты, сульфокислоты	Спирт, вода
Гидрофильные	Соли	Вода

Когда растворитель подобран, вещество нагревают с ним до кипения, соблюдая все меры предосторожности. Сначала растворитель берут в меньшем количестве, чем необходимо для полного растворения вещества.

При необходимости раствор обесцвечивают, добавляя адсорбент (измельченный активированный уголь, мелко изорванную фильтровальную бумагу). Перед добавлением адсорбентов раствор следует немного охладить, так как эти вещества могут усилить процесс кипения, что приведет к энергичному выбросу из колбы. Смесь растворенного вещества с адсорбентом вновь нагревают до кипения и фильтруют в горячем виде, используя коническую воронку и складчатый фильтр. Колбу с фильтратом оставляют охлаждаться. Постепенно из фильтрата выпадают кристаллы исследуемого вещества. Медленное охлаждение фильтрата позволяет получить крупные кристаллы, быстрое – мелкие.

Твердые органические вещества при отгонке растворителей могут выделяться в виде маслянистых жидкостей, что затрудняет их кристаллизацию. Этого можно избежать путем внесения нескольких чистых кристаллов кристаллизуемого вещества. Трение стеклянной палочкой о стенки сосуда также облегчает процесс кристаллизации.

Возгонкой (сублимация) называется процесс испарения твердого вещества с последующей конденсацией его паров непосредственно в твердое вещество, минуя жидкую фазу. Возгонку применяют для очистки тех органических веществ, кристаллизация которых затруднена.

Для возгонки небольшого количества вещества при атмосферном давлении его помещают в фарфоровую чашку и накрывают кружочком фильтровальной бумаги с мелкими отверстиями, проделанными иглой. Сверху помещают опрокинутую стеклянную воронку, носик которой плотно закрывают ватным тампоном (рис. 5). Чашку осторожно нагревают. Пары возгоняющегося вещества проходят через отверстия на фильтре и конденсируются на внутренних стенках воронки. Перегородка защищает кристаллы чистого вещества от падения в зону нагрева.

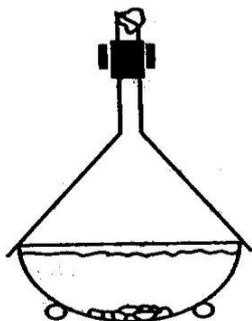


Рис. 5. Прибор для возгонки при атмосферном давлении.

Как и при любом испарении, скорость возгонки пропорциональна площади испаряемой поверхности, поэтому вещество перед возгонкой необходимо тщательно измельчить и не допускать его плавления.

Недостатками возгонки являются относительно большая длительность процесса и ограниченность применения. Однако данный метод очистки выгодно отличается от перекристаллизации отсутствием контакта вещества с растворителем и высоким конечным выходом.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Опыт 1. Перекристаллизация бензойной кислоты

Реактивы: бензойная кислота, вода

Оборудование и химическая посуда: коническая колба (стакан) емкостью 100 мл, кольцо с зажимом и асбестовой сеткой, простая воронка, фильтр, газовая горелка.

Выполнение работы:

1. В коническую колбу (стакан) емкостью 100 мл помещают 1 г бензойной кислоты и 50 мл воды.

2. Смесь нагревают до кипения – бензойная кислота полностью растворяется.

3. Если раствор окрашен, то для обесцвечивания раствора добавляют адсорбент – измельченный активированный уголь. Перед добавлением адсорбента раствор следует немного охладить, так как адсорбент может усилить процесс кипения, что может привести к энергичному выбросу из колбы.

4. Смесь растворенного вещества с адсорбентом вновь нагревают до кипения.

5. Горячий раствор быстро фильтруют через складчатый фильтр, используя коническую воронку и складчатый фильтр.

6. Фильтрат поровну разливают в две колбы.

7. Содержимое одной колбы быстро охлаждают под струей водопроводной воды или во льду и встряхивают. Бензойная кислота выпадает в виде мелких кристаллов.

8. Раствор в другой колбе выдерживают при комнатной температуре в течение 20-25 минут. Происходит медленное выпадение блестящих крупных пластинчатых кристаллов бензойной кислоты.

9. Полученные кристаллы отфильтровывают с помощью воронки Бюхнера и колбы Бунзена (рис.3).

10. Кристаллы высушивают.

Опыт 2. Возгонка антрахинона (нафталина)

Реактивы: антрахинон (нафталин)

Оборудование и химическая посуда: фарфоровая чашка, кольцо с зажимом и асбестовой сеткой, простая воронка, фильтр, газовая горелка.

Выполнение работы:

1. На кольцо с зажимом устанавливают фарфоровую чашку.

2. В фарфоровую чашку помещают антрахинон (нафталин).

3. Фарфоровую чашку накрывают кружочком фильтровальной бумаги с мелкими отверстиями, проделанными иглой.

4. Сверху помещают опрокинутую стеклянную воронку, носик которой плотно закрывают ватным тампоном (рис. 5).

5. Чашку осторожно нагревают.

6. Пары возгоняющегося вещества проходят через отверстия на фильтре и конденсируются на внутренних стенках воронки. Перегородка защищает кристаллы чистого вещества от падения в зону нагрева.

Контрольные вопросы

1. Какая химическая посуда используется при очистке твердых органических веществ?

2. Какие методы очистки твердых органических соединений вы знаете?

3. Назовите основные методы очистки твердых органических веществ.

4. Дайте определение кристаллизации и объясните сущность этого метода.

5. В чем сущность проведения перекристаллизации?

6. Как проводится подбор растворителя для проведения перекристаллизации?

7. Что такое перекристаллизация? Объясните сущность этого метода.

8. Что такое возгонка (сублимация)? Сущность этого метода.

9. Какие методы идентификации твердых органических веществ вы знаете?

10. Какие параметры относятся к физическим константам твердого органического вещества?
11. Каким методом можно разделить смеси жидких и твердых веществ, различающихся по плотности?

Задание к следующему занятию:

Оксикислоты. Свойства молочной, винной, лимонной кислот.

Упражнения №2 (а,б), 5, 6, 8, 15 (стр.155-156).

Опыты №117, 118, 119, 120, 121.

- Литература:**
1. стр.487-495.
 2. стр.152-160.

ЗАНЯТИЕ №3

Тема: Оксикислоты. Свойства молочной, винной, лимонной кислот.

Цель занятия: Сформировать знания о реакционной способности оксикислот во взаимосвязи с их строением.

Целевые задачи: к концу занятия студент должен уметь:

1. применять знания номенклатуры, изомерии, стереоизомерии к классу оксикислот;
2. писать реакции получения оксикислот;
3. писать реакции, обусловленные наличием гидроксильной группы;
4. писать реакции, обусловленные наличием карбоксильной группы;
5. определять тип и механизм протекающих при нагревании превращений, связанных с взаимным влиянием функциональных групп в зависимости от их относительного расположения в оксикислотах.

Основные учебные вопросы.

1. Стереоизомерия оксикислот с одним и двумя центрами хиральности. D,L- и R,S-системы обозначений конфигурации. Энантиомеры, диастереомеры, рацематы.
2. Кислотные свойства оксикислот: а) в сравнении с соответствующими карбоновыми кислотами, б) в сравнении α -, β -, γ -оксикислот.
3. Реакции, идущие по карбоксильной группе: образование солей (с аммиаком, гидроксидом натрия, карбонатом натрия), сложных эфиров.
4. Реакции, идущие по гидроксильной группе (с бромоводородом, уксусным ангидридом, уксусной кислотой).
5. Реакции, характерные, как и по карбоксильной, так и по гидроксильной группам (с натрием, тионилхлоридом, хлоридом фосфора (V)).
6. Специфические свойства α -оксикислот. Расщепление в кислой среде.
7. Реакция, отличающая α -, β -, γ -оксикислоты - нагревание.
8. Окислительно-восстановительные реакции оксикислот.

Лабораторная работа. Свойства молочной, винной, лимонной кислот.

Самостоятельная работа (выполняется при подготовке к занятию).

Стереизомерия оксикислот, способы их получения.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

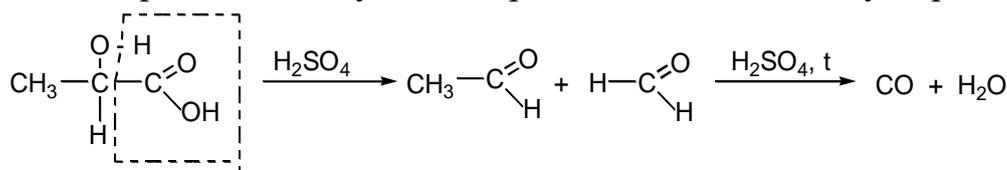
Опыт 1. Доказательства строения молочной кислоты

Реактивы: молочная кислота, концентрированная серная кислота.

Оборудование и химическая посуда: пробирки, пробка с газоотводной трубкой, газовая горелка.

Выполнение работы:

1. В сухую пробирку помещают 0,5 мл молочной кислоты.
2. Осторожно приливают 0,5 мл концентрированной серной кислоты.
3. Отверстие пробирки закрывают пробкой с газоотводной трубкой.
4. Содержимое пробирки осторожно нагревают в пламени горелки.
5. Жидкость в пробирке темнеет и пенится.
6. Молочная кислота при нагревании в присутствии концентрированной серной кислоты разлагается с образованием уксусного альдегида и муравьиной кислоты, которая в данных условиях разлагается до оксида углерода (II) и воды.



7. При поджигании выделяющегося из газоотводной трубки газа наблюдают голубую окраску пламени, что свидетельствует о выделении оксида углерода (II).

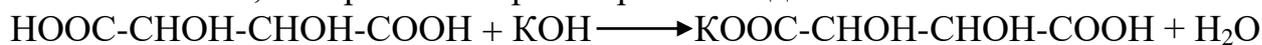
Опыт 2. Получение солей винной кислоты

Реактивы: винная кислота, 10% раствор гидроксида натрия, 5% раствор гидроксида калия

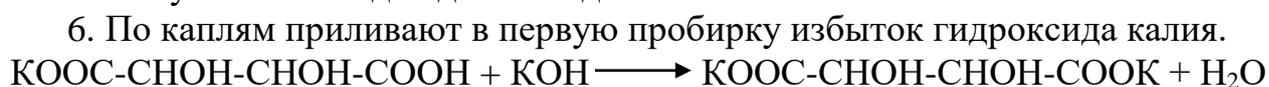
Оборудование и химическая посуда: пробирки, стеклянная палочка.

Выполнение работы:

1. В пробирку помещают 0,1 г винной кислоты.
2. Добавляют 1 мл воды.
3. Осторожно, по каплям, добавляют 5% раствор гидроксида калия, протирая стеклянной палочкой о стенки пробирки.
4. Появляется белый кристаллический осадок кислой калиевой соли винной кислоты, которая плохо растворима в воде.



5. Полученный осадок делят на две части.



7. Во вторую пробирку приливают 0,5 мл гидроксида натрия.



8. В обеих пробирках растворяется осадок кислой калиевой соли винной кислоты с образованием средних хорошо растворимых солей.

Раствор используют для следующей реакции.

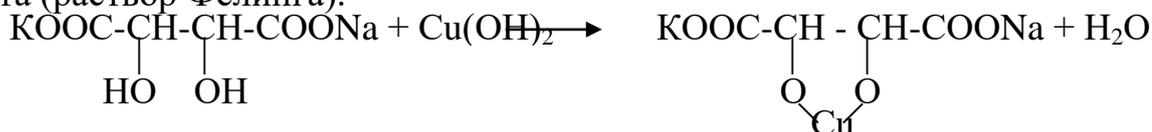
Опыт 3. Получение раствора Фелинга и изучение его свойств

Реактивы: калий-натрий виннокислый (из предыдущего опыта), 5% раствор сульфат меди, 10% раствор гидроксида натрия, формалин

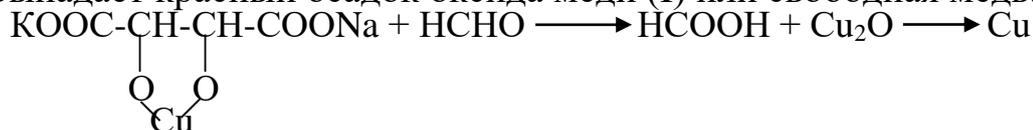
Оборудование и химическая посуда: пробирки, стеклянная палочка.

Выполнение работы:

1. В пробирку наливают 0,5 мл раствора сульфата меди.
2. По каплям приливают около 0,5 мл 10% раствора гидроксида натрия до образования голубого осадка гидроксида меди.
3. К выпавшему осадку добавляют раствор калий-натриевой соли винной кислоты (предыдущий опыт).
4. Голубой осадок растворяется с образованием раствора ярко-синего цвета (раствор Фелинга).



5. В пробирку наливают 1 мл раствора Фелинга.
6. Добавляют разбавленный раствор формалина и нагревают.
7. Выпадает красный осадок оксида меди (I) или свободная медь.



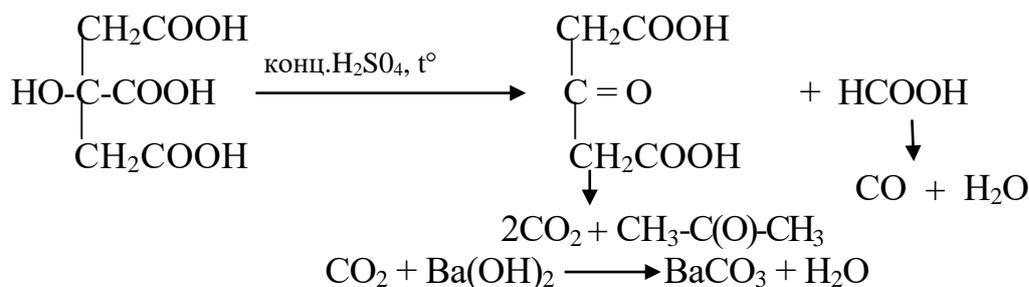
Опыт 4. Разложение лимонной кислоты

Реактивы: кристаллы лимонной кислоты, концентрированная серная кислота, баритовая вода

Оборудование и химическая посуда: пробирки, стеклянная палочка, пробка с газоотводной трубкой.

Выполнение работы:

1. В сухую пробирку на высоту 5 мм помещают кристаллическую лимонную кислоту.
2. Осторожно приливают 1 мл концентрированной серной кислоты.
3. Пробирку закрывают пробкой с газоотводной трубкой.
4. Конец газоотводной трубки опускают в пробирку с 1 мл баритовой водой.
5. Исходную смесь нагревают в пламени горелки.
6. Наблюдают бурное выделение пузырьков газа.
7. Образование белого осадка карбоната бария свидетельствует о выделении оксида углерода (IV).



8. При поджигании газа, выделяющегося из газоотводной трубки, наблюдают голубую окраску пламени, что свидетельствует о выделении оксида углерода (II).

Контрольные вопросы

1. Какие соединения называются оксикислотами? Их классификация.
2. Дайте характеристику стереоизомерии оксикислот.
3. Каким образом определяется оптическая активность оксикислот?
4. Какие соединения называются «энантиомерами», «диастереомерами», «мезоформа», «рацемат»?
5. Назовите основные способы получения оксикислот.
6. Объясните кислотные свойства оксикислот по отношению к карбоновым кислотам.
7. Как меняются кислотные свойства оксикислот в ряду α -, β -, γ -оксикислот?
8. С помощью какой реакции можно отличить α -, β -, γ -оксикислоты друг от друга?
9. Какие соединения образуются при нагревании α -оксикислот в присутствии серной кислоты?
10. С помощью каких реакций можно доказать наличие гидроксильной группы в оксикислотах?
11. Какой реагент является качественным на карбоксильную группу оксикислот?
12. Какие реакции характерны и для гидроксильной группы и для карбоксильной группы оксикислот?
13. Последовательность каких реакций позволяет получить реактив Фелинга из винной кислоты?

Задание: Заполнить таблицу («Ассесмент»).

Ассесмент «Оксикислоты»

ТЕСТ	ПРОБЛЕМНАЯ СИТУАЦИЯ
1. Сколько стереоизомеров имеет данное соединение? $\text{СН}_2\text{ОН}-\text{СНОН}-\text{СНОН}-\text{СНОН}-\text{СООН}$ А. 4 В. 6 С. 8 Д. 10 2. Какое из соединений при нагревании образует непредельную кислоту? А. Молочная кислота В. α -оксиизомасляная к-та	Органическое вещество молекулярной формулы $\text{С}_4\text{Н}_8\text{О}_3$ при нагревании образует вещество молекулярной формулы $\text{С}_4\text{Н}_6\text{О}_2$, которое присоединяет бром с образованием дибромпроизводного, а при окислении образует смесь уксусной и щавелевой кислот. Определите строение органического вещества и назовите его по всем возможным

С. β-оксимасляная кислота Д. γ-оксимасляная кислота	номенклатурам.
ГЛОССАРИЙ 1. Оптическая активность - ... 2. Мезоформа - ...	ПРАКТИЧЕСКИЕ НАВЫКИ Укажите реагенты, с которыми оксикислоты взаимодействует лишь по гидроксильной группе. 1. HCl 2. Na 3. NaHCO ₃ 4. PCl ₅ 5. (CH ₃ CO) ₂ O 6. [O] Напишите соответствующие уравнения реакций.

Задание к следующему занятию:

Фенолокислоты. Свойства салициловой кислоты, синтез аспирина и салол, их отличительные реакции.

Упражнения №13, 14, 16, 17, 18, 19 (стр. 156).

Опыты № 123, 124, 125, 126, 127.

Литература: 1. стр. 496-501
2. стр. 152-162

ЗАНЯТИЕ №4

Тема: Фенолокислоты. Свойства салициловой кислоты, синтез аспирина и салол, их отличительные реакции.

Цель занятия: Сформировать знания о реакционной способности фенолокислот во взаимосвязи с их строением.

Целевые задачи: к концу занятия студент должен уметь:

1. применять знания номенклатуры, изомерии к классу фенолокислот;
2. писать реакции получения фенолокислот;
3. писать реакции, обусловленные наличием гидроксильной группы;
4. писать реакции, обусловленные наличием карбоксильной группы;
5. определять тип и механизм протекающих при нагревании превращений, связанных с взаимным влиянием функциональных групп в зависимости от их относительного расположения в фенолокислотах;
6. отличать салициловую кислоту от ее производных – аспирин и салол.

Основные учебные вопросы.

1. Фенолокислоты – строение, номенклатура.
2. Промышленный способ получения салициловой кислоты. Метод Кольбе.
3. Кислотные свойства фенолокислот. Сравнение кислотных свойств салициловой кислоты с бензойной и *n*-гидроксибензойной кислотами.
4. Реакции, характерные для фенольного гидроксила (взаимодействие с ангидридами кислот). Получение ацетилсалициловой кислоты.

5. Реакции, идущие по карбоксильной группе: с карбонатом натрия, спиртами. Получение салицилата натрия, фенолсалицилата, метилсалицилата.
6. Реакции, проходящие и по фенольному гидроксилу, и по карбоксильной группе (с гидроксидом натрия, хлоридом фосфора (V)).
7. Реакции электрофильного замещения по бензольному кольцу.
8. Получение п-аминосалициловой кислоты карбоксилированием м-аминофенола.
9. о-Гидроксикоричные кислоты (цис- и транс-). Кумарин о-кумаровая кислота.
10. Декарбоксилирование галловой кислоты.

Лабораторная работа. Свойства салициловой кислоты, синтез аспирина и салолола, их отличительные реакции.

Самостоятельная работа (выполняется при подготовке к занятию).

Салициловая кислота, аспирин, фенолсалицилат, фенол – отличительные реакции.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

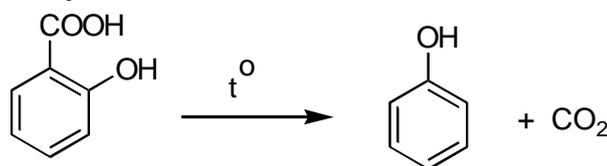
Опыт 1. Разложение салициловой кислоты при нагревании

Реактивы: салициловая кислота, баритовая вода

Оборудование и химическая посуда: пробирки, пробка с газоотводной трубкой, газовая горелка

Выполнение работы:

1. В сухую пробирку помещают по высоте 5 мм салициловую кислоту.
2. Пробирку закрывают пробкой с газоотводной трубкой.
3. Конец газоотводной трубки опускают в пробирку с баритовой водой.
4. Содержимое первой пробирки нагревают.
5. На стенках пробирки собираются белые кристаллы.
6. Салициловая кислота при нагревании разлагается на фенол и углекислый газ.
7. Углекислый газ обнаруживают по помутнению баритовой воды, фенол – по характерному запаху.



Опыт 2. Взаимодействие салициловой кислоты с бромом

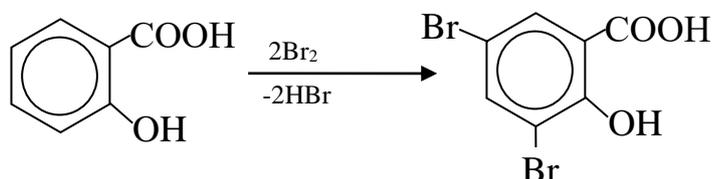
Реактивы: салициловая кислота, бензойная кислота, бромная вода

Оборудование и химическая посуда: пробирки, пипетка

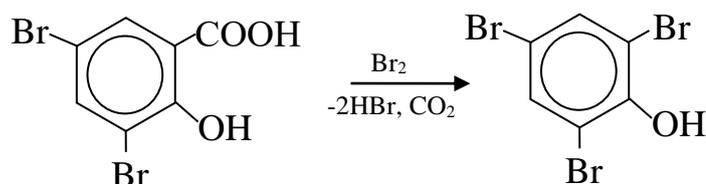
Выполнение работы:

1. Берут две пробирки.

2. В одну пробирку помещают несколько кристаллов салициловой кислоты, в другую – бензойной кислоты.
3. В обе пробирки наливают 5-10 капель дистиллированной воды.
4. Кристаллы салициловой и бензойной кислоты растворяются.
5. Приливают 2-3 капли бромной воды.
6. В пробирке с салициловой кислотой образуется осадок, раствор бромной воды обесцвечивается.



7. В пробирке с бензойной кислотой изменений нет.
8. В пробирку с салициловой кислотой добавляют бромную воду.
9. Наблюдают выпадение желтого осадка, что свидетельствует о декарбоксилирование 3,5-дибромсалициловой кислоты, образуется 2,4,6-трибромфенол.



10. Пробирку осторожно нагревают в течение 1 минуты.
 11. Осадок растворяется, из 2,4,6-трибромфенола образуется 2,4,4,6-тетрабромциклогексадиен-2,5-он.
- Эта реакция используется в фармацевтической практике для обнаружения салициловой кислоты броматометрическим способом.

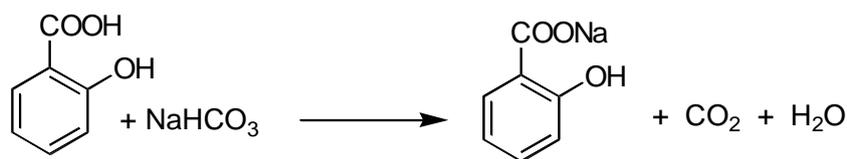
Опыт 3. Взаимодействие салициловой кислоты с гидрокарбонатом натрия

Реактивы: салициловая кислота, фенол, 5% раствор гидрокарбоната натрия

Оборудование и химическая посуда: пробирки, шпатель, пипетка

Выполнение работы:

1. В две пробирки наливают по 1 мл 5%-ного раствор гидрокарбоната натрия.
2. В одну пробирку на кончике шпателя добавляют салициловую кислоту, в другую – такое же количество фенола.
3. Содержимое пробирок встряхивают.
4. В пробирке с салициловой кислотой наблюдают выделение пузырьков газа.
5. В пробирке с фенолом видимых изменений не наблюдают, так как фенолы не вытесняют угольную кислоту из её солей.



Опыт 4. Обнаружение фенольного гидроксила в салициловой кислоте

Реактивы: салициловая кислота, 1% раствор хлорида железа (III)

Оборудование и химическая посуда: пробирки, пипетка

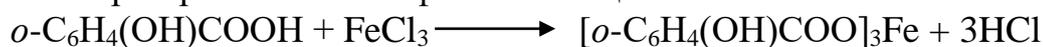
Выполнение работы:

1. В сухую пробирку помещают несколько кристаллов салициловой кислоты.

2. Добавляют 1 мл дистиллированной воды.

3. К добавляют 1-2 капли раствора хлорида железа (III).

4. Раствор окрашивается в фиолетовый цвет.



Образованный комплекс устойчив. При добавлении равного количества спирта окраска комплекса сохраняется.

Опыт 5. Гидролиз ацетилсалициловой кислоты (аспирина)

Реактивы: аспирин, 1% раствор хлорида железа (III)

Оборудование и химическая посуда: пробирки, газовая горелка, пипетка

Выполнение работы:

1. В сухую пробирку помещают несколько кристалликов ацетилсалициловой кислоты.

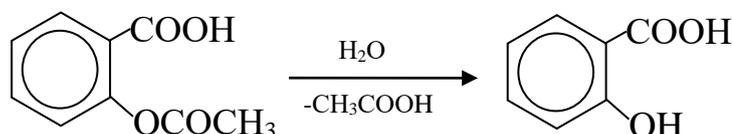
2. Добавляют 5 мл дистиллированной воды.

3. Ацетилсалициловая кислота растворяется.

4. Раствор делят на две части.

5. К первой прибавляют несколько капель хлорида железа (III). Фиолетовое окрашивание не наблюдается.

6. Вторую часть раствора кипятят в течение 5 мин, по запаху обнаруживают уксусную кислоту.



7. Пробирку охлаждают и добавляют несколько капель раствора хлорида железа (III).

8. Наблюдается характерное фиолетовое окрашивание, указывающее на наличие фенольного гидроксила.

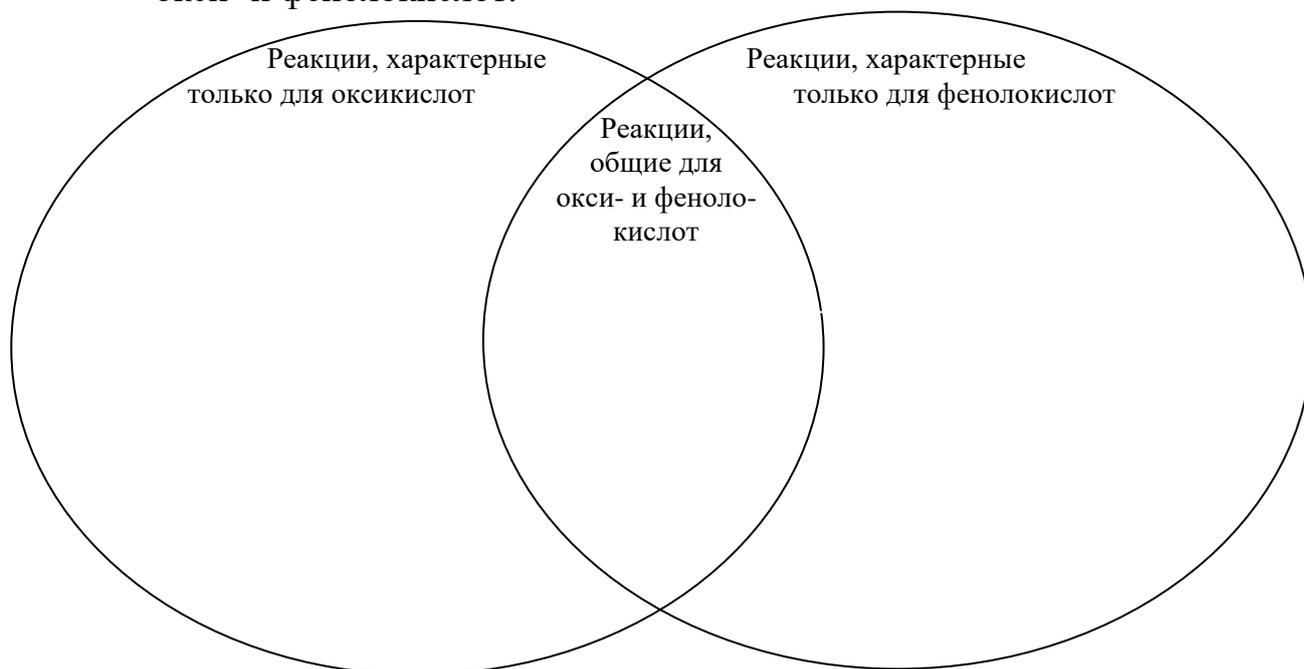
В ацетилсалициловой кислоте отсутствует свободный фенольный гидроксил. Будучи сложным эфиром, ацетилсалициловая кислота легко гидролизуется при кипячении водой, образуя салициловую кислоту, которая в свою очередь дает характерное окрашивание с хлоридом железа (III).

Реакция с хлоридом железа (III) применяется для определения качества ацетилсалициловой кислоты. При неправильном хранении она может разложиться на уксусную, обнаруживаемую при открытии склянки по запаху, и салициловую кислоту, обнаруживаемую с помощью хлорида железа (III).

Контрольные вопросы

1. Какие соединения называются фенолокислотами?
2. Назовите основные способы получения фенолокислот.
3. Объясните кислотные свойства фенолокислот по отношению к карбоновым кислотам и оксикислотам.
4. Как меняются кислотные свойства фенолокислот в ряду *o*-, *m*-, *p*-оксибензойной кислот?
5. Какие соединения образуются при нагревании фенолокислот?
6. С помощью каких реакций можно доказать наличие гидроксильной группы в фенолокислот?
7. Какой реагент является качественным на карбоксильную группу фенолокислот?
8. Какие реакции характерны и для гидроксильной группы и для карбоксильной группы фенолокислот?
9. Назовите производные салициловой кислоты.
10. С помощью каких реакций можно отличить салициловую кислоту от бензойной кислоты и фенола?
11. С помощью каких реакций можно отличить салициловую кислоту от аспирина и салола?
12. С помощью какой реакции можно определить чистоту аспирина?

Задание: Составить диаграмму «Венна» по сравнительной характеристике окси- и фенолокислот.



Задание к следующему занятию:

Оксокислоты. Реакции, подтверждающие строение ацетоуксусного эфира.

Упражнения №2, 4, 5, 7, 9, 10, 11, 14, 15 (стр. 164-165).

Опыты №128, 129, 130.

Литература: 1. стр. 501-507.

2. стр. 163-167.

ЗАНЯТИЕ №5

Тема: Оксокислоты. Реакции, подтверждающие строение ацетоуксусного эфира.

Цель занятия: Сформировать знания о реакционной способности оксокислот в зависимости от их строения и умения планировать синтез кислот и кетонов на основе ацетоуксусного эфира.

Целевые задачи: к концу занятия студент должен уметь:

1. применять знания номенклатуры, изомерии к классу оксокислот;
2. писать реакции получения оксокислот;
3. писать химические свойства оксокислот как гетеробифункциональных соединений.
4. объяснять кето-енольную таутомерию и факторы стабилизации енольной формы ацетоуксусного эфира;
5. писать реакции, характерные для кето- и енольной формы ацетоуксусного эфира;
6. планировать синтез кислот и кетонов на основе ацетоуксусного эфира.

Основные учебные вопросы.

1. Оксокислоты – строение, номенклатура.
2. Способы получения оксокислот.
3. Кислотные свойства оксокислот.
4. Химические свойства оксокислот как гетеробифункциональных соединений.
5. Специфические свойства глиоксалево́й кислоты (реакции диспропорционирования, декарбокси́лирования, декарбони́лирования, легкая окисляемость).
6. Декарбокси́лирование ацетоуксусной кислоты при комнатной температуре.
7. Ацетоуксусный эфир.
8. Получение – конденсация Кляйзена, механизм.
9. Кето-енольная таутомерия. Причины стабилизации енольной формы ацетоуксусного эфира.
10. Реакции, характерные для кетонной формы ацетоуксусного эфира (взаимодействие с цианидом калия, гидросульфитом натрия, гидразином, гидросиламином, восстановление).
11. Реакции, характерные для енольной формы ацетоуксусного эфира (цветная реакция с хлоридом железа (III), образование енолята, бромирование, взаимодействие с хлоридом фосфора, ацилирование).
12. Кетонное и кислотное расщепление ацетоуксусного эфира.

13. Получение из ацетоуксусного эфира карбоновых кислот и кетонов.

Лабораторная работа.

Реакции, подтверждающие строение ацетоуксусного эфира.

Самостоятельная работа (выполняется при подготовке к занятию).

Изомерия, номенклатура оксокислот. Синтезы на основе ацетоуксусного эфира.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

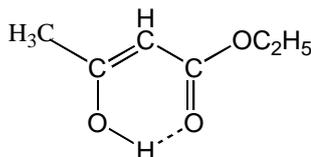
Опыт 1. Реакция ацетоуксусного эфира с хлоридом железа (III)

Реактивы: ацетоуксусный эфир, 1% раствор хлорида железа (III)

Оборудование и химическая посуда: пробирки, пипетка.

Выполнение работы:

1. В пробирку вносят 10 капель ацетоуксусного эфира.
2. Прибавляют 2 капли 1%-ного раствора хлорида железа.
3. Наблюдают появление красно-фиолетового окрашивания, которое доказывает наличие енольной формы ацетоуксусного эфира.
4. Енольная форма ацетоуксусного эфира устойчива за счет образования внутримолекулярной водородной связи:



Опыт 2. Реакция ацетоуксусного эфира с бромной водой

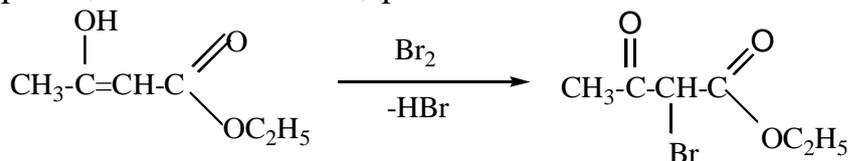
Реактивы: ацетоуксусный эфир, бромная вода

Оборудование и химическая посуда: пробирки.

Выполнение работы:

1. В пробирку вносят 10 капель ацетоуксусного эфира.
2. Прибавляют 1 каплю насыщенной бромной воды.
3. Наблюдают обесцвечивание бромной воды, которое происходит с участием енольной формы.

Присоединение брома приводит к образованию α -бромацетоуксусного эфира, не содержащего енольного гидроксила:



Опыт 3. Разложение ацетоуксусного эфира

Реактивы: ацетоуксусный эфир, 10% раствор серной кислоты, баритовая вода, раствор йода в йодиде калия, 10% раствор гидроксида натрия

Задание: 1. Впишите продукты, которые образуются при взаимодействии соответствующих соединений.

Тренинг «Вертушка»

Реагент	Соединения		
	глиоксальная кислота	пировиноградная кислота	ацетоуксусный эфир
NaOH (конц.)			
NaHCO ₃			
CH ₃ COCl			
C ₂ H ₅ OH			
NH ₃ (т)			
FeCl ₃			
PCl ₅			
t ⁰			
Br ₂			
Ag ₂ O (NH ₃)			
H ₂ O (t ⁰)			

2. Указать правильную последовательность реагентов, с помощью которой можно получить из ацетоуксусного эфира а) масляную кислоту и б) пентанон.

«Блиц-опрос»

Получение из ацетоуксусного эфира масляной кислоты (а) и пентанона (б)

Реагент	а		б	
	Ответ студента	Правильный ответ	Ответ студента	Правильный ответ
C ₂ H ₅ OH				
C ₂ H ₅ Cl				
CH ₃ Cl				
t ⁰ , H ₂ O				
конц. NaOH				
C ₂ H ₅ ONa				
H ₂ O				
t ⁰				
HCl				

Задание к следующему занятию:

Аминокислоты, амиды кислот. Свойства гликокола и мочевины.

Упражнения №1, 4, 6(а), 8, 9, 16, 17 (стр. 170-171).

Опыты №131, 132, 133, 134, 137, 139, 140, 141.

Литература: 1. стр. 508-513.

2. стр. 167-177.

ЗАНЯТИЕ №6

Тема: Аминокислоты, амиды кислот. Свойства гликокола и мочевины.

Цель занятия: Сформировать знания о реакционной способности аминокислот, амидов и уреидов кислот во взаимосвязи с их строением, умение проводить качественные реакции на аминокислоты.

Целевые задачи: к концу занятия студент должен уметь:

1. применять знания номенклатуры, изомерии, стереоизомерии к классу аминокислот;
2. писать реакции получения аминокислот;
3. писать реакции, обусловленные наличием amino- и карбоксильной групп;
4. писать способы получения и химические свойства амидов и уреидов кислот;
5. уметь проводить качественные реакции аминокислот и амидов кислот.

Основные учебные вопросы.

1. Аминокислоты – строение, классификация, номенклатура.
2. Кислотно-основные свойства аминокислот.
3. Реакции аминокислот, обусловленные нуклеофильностью аминогруппы (алкилирование, ацилирование, реакции с азотистой кислотой, альдегидами, фенилизотиоцианатом, хлороформом в щелочной среде).
4. Реакции аминокислот, обусловленные взаимным влиянием двух функциональных групп в зависимости от их расположения (специфические реакции α -, β -, γ -аминокислот).
5. Сравнительная характеристика аминокислот и амидов карбоновых кислот – отличительные свойства.
6. Амиды угольной кислоты – получение, свойства.

Лабораторная работа. Свойства гликокола и мочевины.

Самостоятельная работа (выполняется при подготовке к занятию).

Стереоизомерия и способы получения аминокислот. Амиды и уреиды карбоновых кислот.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Опыт 1. Образование медной комплексной соли гликокола

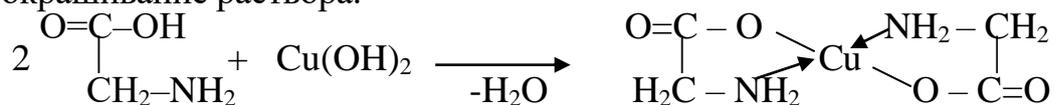
Реактивы: 1% раствор гликокола, 5% раствор сульфата меди, 10% раствор гидроксида натрия

Оборудование и химическая посуда: пробирки, пипетка

Выполнение работы:

1. В пробирку наливают 1 мл раствора сульфата меди.
2. Добавляют равный объем 10%-ного раствора гидроксида натрия.
3. В полученный раствор приливают 1-2 мл раствора гликокола.

4. Голубой осадок растворяется и появляется характерное интенсивное окрашивание раствора.



Гликокол, как α -аминокислота, легко образует комплексное циклическое соединение с медью, окрашенное в синий цвет. Медь в таких внутрикомплексных соединениях не имеет ионного характера, поэтому в щелочном растворе не происходит выпадения осадка $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

Опыт 2. Взаимодействие гликокола с формальдегидом

Реактивы: 1% раствор гликокола, формалин, 10% раствор гидроксида натрия, 1% спиртовой раствор фенолфталеина

Оборудование и химическая посуда: пробирки, пипетка

Выполнение работы:

1. В пробирку наливают 5 мл 1%-ного раствора гликокола.
2. Добавляют по каплям подкрашенный раствор щелочи до появления не исчезающей окраски, что происходит довольно быстро.
3. В другую пробирку добавляют ту же щелочь к смеси 1 мл формалина и 3-4 мл воды также до появления окраски.
4. Обе окрашенные жидкости смешивают и наблюдают обесцвечивание смеси, то есть появление кислой реакции в результате смешивания щелочных растворов.
5. При дальнейшем постепенном добавлении к смеси окрашенного раствора щелочи окраска фенолфталеина продолжает исчезать.



Образующееся за счет аминогруппы производное гликокола проявляет уже ярко выраженные кислотные свойства. После добавления формальдегида основные свойства исчезают за счет блокировки аминогруппы.

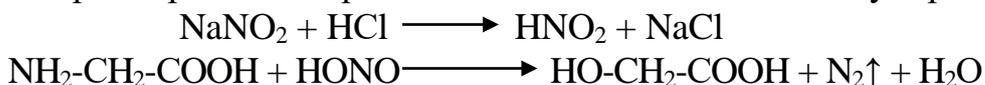
Опыт 3. Действие азотистой кислоты на аминокислоты

Реактивы: 1% раствор гликокола, 5% раствор нитрита натрия, 8% раствор соляной кислоты

Оборудование и химическая посуда: пробирки, пипетка

Выполнение работы:

1. В пробирку наливают 1 мл 5%-ного раствора нитрита натрия.
2. Добавляют 1 мл 1% раствор гликокола.
3. По каплям добавляют 8% раствор соляной кислоты (до кислой среды).
4. При встряхивании реакционной смеси выделяются пузырьки газа:



Определяя количество выделяющегося азота, можно узнать количество аминогрупп в аминокислотах.

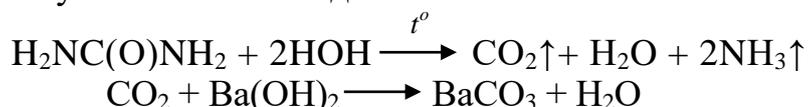
Опыт 4. Определение структуры мочевины

Реактивы: мочевина, баритовая вода, красная лакмусовая бумага

Оборудование и химическая посуда: пробирки, пипетка, газовая горелка

Выполнение работы:

1. В пробирку на высоту 5 мм помещают мочевины.
2. Осторожно, не смачивая верхнюю часть пробирки, добавляют 10 капель баритовой воды.
3. Содержимое пробирки нагревают.
4. Наблюдают выделение пузырьков газа и образование белого осадка карбоната бария.
5. Выделяющиеся пары окрашивают красную лакмусовую бумагу в синий цвет, что указывает на выделение аммиака.



Мочевина (диамид угольной кислоты) легко гидролизуется в присутствии кислот, щелочей и воды (при кипячении) с образованием аммиака и угольной кислоты. Способность амидов кислот легко подвергаться гидролизу резко отличает их от аминокислот, у которых аминогруппа прочно связана с радикалом и не гидролизуется.

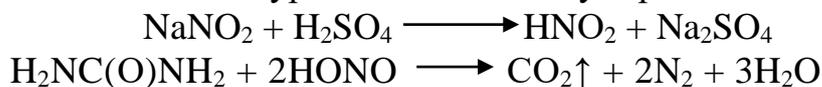
Опыт 5. Разложение мочевины азотистой кислотой

Реактивы: 1% раствор мочевины, 5% раствор нитрита натрия, концентрированная серная кислота

Оборудование и химическая посуда: пробирки, пипетка

Выполнение работы:

1. В пробирку наливают 2 мл раствора мочевины.
2. Добавляют равный объем раствора нитрита натрия и 1 мл раствора серной кислоты.
3. Содержимое пробирки встряхивают.
4. Наблюдают бурное выделение пузырьков газа:



Данная реакция используется для количественного определения мочевины путем измерения объема выделившегося азота.

Опыт 6. Разложение мочевины при нагревании (образование биурета)

Реактивы: мочевина, красная лакмусовая бумага, 10% раствор гидроксида калия, медный купорос

Оборудование и химическая посуда: пробирки, пипетка, газовая горелка

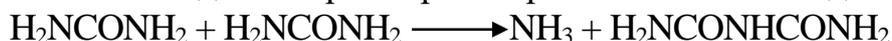
Выполнение работы:

1. В сухую пробирку помещают около 1 г мочевины.

2. Пробирку нагревают.
3. Сначала мочевины плавится.
4. Затем наблюдается обильное выделение аммиака, который обнаруживается по посинению красной лакмусовой бумаги.
5. Плав постепенно густеет и снова затвердевает, несмотря на продолжающееся нагревание.
6. На верхних холодных частях пробирки оседает незначительный белый налет.
7. Охладив пробирку, добавляют в нее 1-2 мл теплой воды, взбалтывают и сливают жидкость в другую пробирку.
8. К полученному раствору биурета добавляют 3-4 капли щелочи (до прозрачности) и 1 каплю медного купороса.

9. Появляется красивое характерное розово-фиолетовое окрашивание.

При нагревании выше температуры плавления мочевины распадается с выделением аммиака. При 150-160° 2 молекулы мочевины отщепляют 1 молекулу аммиака и дают хорошо растворимый в теплой воде биурет:



Для биурета характерно образование в щелочном растворе с солями меди комплексного соединения, имеющего в растворе гидроксида калия следующий состав: $(\text{H}_2\text{NCONHCONH}_2)_2 \cdot \text{KOH} \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$.

Контрольные вопросы

1. Какие органические соединения называют аминокислотами? Их классификация.
2. Назовите основные способы получения аминокислот в лабораторных условиях.
3. Как будут действовать на лакмус растворы аланина, лизина, аспарагиновой кислоты?
4. В каких реакциях аминокислоты проявляют амфотерные свойства?
5. Какие свойства характерны для аминокислот по карбоксильной группе?
6. Какие свойства характерны для аминокислот по аминогруппе?
7. Какие соединения образуются при нагревании α -, β -, γ -аминокислот?
8. Что такое пептид и пептидная связь?
9. С помощью каких химических реакций можно отличить глицин и антралиловую кислоту? Приведите соответствующие уравнения реакций.
10. Какие соединения называются амидами карбоновых кислот? Их способы получения.
11. Как меняются кислотные-основные свойства в ряду аминокислоты и амиды карбоновых кислот?
12. С помощью каких химических реакций можно отличить глицин и ацетамид? Приведите соответствующие уравнения реакций.
13. Какие качественные реакции на аминокислоты вы знаете?
14. Объясните биологическое значение аминокислот.
15. Как называются амиды угольной кислоты? Приведите их строение.

16. Какие свойства характерны для мочевины?
 17. Приведите реакции расщепления мочевины.
 18. Какие соединения называются уреидами? Их способы получения.

Задание: Впишите продукты, которые образуются при взаимодействии соответствующих соединений.

Тренинг «Вертушка»

Реактивы	Соединения		
	Аланин	Ацетамид	Мочевина
HCl			
NaOH			
HNO ₂			
CH ₃ Cl			
CH ₃ OH			
CH ₃ COCl			
CuSO ₄ +NaOH			
аланин			
нагревание			
NaOBr			
HNO ₃			
H ₂ C=O			
CHCl ₃ , спирт.NaOH			

Задание к следующему занятию:

Гетерофункциональные кислоты. Синтез ацетилсалициловой кислоты (аспирина).

Литература: 1. стр. 487-513.
 2. стр. 247-248.

ЗАНЯТИЕ №7

Тема: Гетерофункциональные кислоты. Синтез ацетилсалициловой кислоты (аспирина).

Цель занятия: Закрепить знания о механизме реакций ацилирования на примере синтеза ацетилсалициловой кислоты и по реакционной способности гетерофункциональных кислот (окси-, феноло-, оксо-, аминокислот), амидов и уреидов кислот во взаимосвязи с их строением.

Целевые задачи: к концу занятия студент должен знать:

1. номенклатуру, изомерию, стереоизомерию гетерофункциональных кислот;
2. способы получения гетерофункциональных кислот;
3. реакции, обусловленные наличием карбоксильной группы;

4. реакции, обусловленные наличием гидроксильной, оксо- и аминогруппы;
5. специфические реакции гетерофункциональных кислот;
6. способы получения и химические свойства амидов и уреидов кислот;
7. реакции ацилирования, их механизм;
8. методику синтеза ацетилсалициловой кислоты.

Основные учебные вопросы.

1. Основная химическая посуда, используемая в синтезе ацетилсалициловой кислоты, принципы ее сборки.
2. Расчет количества исходных и полученных продуктов.
3. Тип и механизм протекающей химической реакции органического синтеза.
4. Ход синтеза и очистка сырого продукта.
5. Номенклатура, изомерия, получение и химические свойства гетерофункциональных кислот.

Лабораторная работа. Синтез ацетилсалициловой кислоты (аспирина).

Самостоятельная работа. Студенты:

1. выполняют синтез ацетилсалициловой кислоты;
2. оформляют протокол с записями о проведенном эксперименте, наблюдениях, выводах.
3. сдают рефераты по теме: «Гетерофункциональные кислоты»;
4. самостоятельно отвечают на индивидуальные вопросы.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Органическим синтезом называется получение органического вещества заданного состава и строения из более простых соединений.

Прежде чем приступить к проведению органического синтеза, следует внимательно изучить методику, подготовить реактивы, химическую посуду, собрать необходимые приборы. Особое внимание следует уделять вопросам безопасной работы.

Полученные соединения содержат примеси, после проведения синтеза всегда проводят очистку, определяют физические константы полученного вещества. Установленные физические константы сопоставляют со справочными данными. Результаты экспериментальной работы фиксируют в лабораторном журнале следующим образом:

1-§. _____

номер работы

2-§. Синтез _____

название и структурная формула синтезируемого вещества

3-§. Литература _____

4-§: Исходные вещества _____

название и количество

- 5-§. Вспомогательные реактивы _____
название и количество
- 6-§. Основная реакция _____
- 7-§. Побочные реакции _____
- 8-§. Расчет количества исходных веществ и определение коэффициента избыточности _____
- 9-§. Методика синтеза _____
приводится описание методики синтеза
- 10-§. Рисунок _____
зарисовка приборов и приспособлений, используемых при синтезе
- 11-§. Расчет выхода продукта _____
- 12-§. Физические константы _____
плотность, $t_{\text{кип}}$, $t_{\text{пл}}$, растворимость
- 13-§. Вывод _____

Синтез ацетилсалициловой кислоты (аспирина)

Реактивы: салициловая кислота, уксусный ангидрид, концентрированная серная кислота, толуол, дистиллированная вода

Оборудование и химическая посуда: колба круглодонная емкостью 100 мл, форштосс, делительная воронка, термометр, холодильник Либиха, газовая горелка, водяная баня, воронка Бюхнера, колба Бунзена, стакан емкостью 250 мл.

Выполнение работы:

1. В круглодонную колбу помещают салициловую кислоту массой 3 г.
2. Затем приливают 3 мл уксусного ангидрида.
3. Добавляют 3 капли концентрированной серной кислоты.
4. Смесь слегка нагревают и перемешивают.
5. Колбу закрывают обратным холодильником.
6. Реакционную смесь нагревают в течение часа на водяной бане при температуре 60°C .
7. Затем температуру бани повышают до 90°C и продолжают нагревание еще в течение одного часа.
8. После этого реакционную массу, периодически перемешивая стеклянной палочкой, охлаждают вначале на воздухе, а затем в кристаллизаторе холодной водой со льдом.
9. Выпадают блестящие игольчатые кристаллы.
10. Кристаллы отфильтровывают на воронке Бюхнера.
11. Промывают ледяной водой, а затем небольшим количеством толуола.
12. Выход синтеза $\approx 3,5$ г.

Описание конечного продукта

Ацетилсалициловая кислота (аспирин) – бесцветное кристаллическое вещество, растворяется в этиловом спирте, диэтиловом эфире, трудно растворяется в воде, $t_{пл}=136,5^{\circ}\text{C}$.

Контрольные вопросы

1. Назовите способы получения ацетилсалициловой кислоты.
2. Какова методика синтеза ацетилсалициловой кислоты в лабораторных условиях?
3. Посуда, используемая при синтезе ацетилсалициловой кислоты и принципы их сборки.
4. Основная реакция синтеза, ее механизм.
5. Какие побочные реакции могут протекать при синтезе ацетилсалициловой кислоты?
6. Напишите основную и побочную реакции синтеза.
7. Какие методы очистки можно использовать при синтезе ацетилсалициловой кислоты?
8. Назовите методы идентификации ацетилсалициловой кислоты?

Задание: Ответить на индивидуальные вопросы.

Индивидуальные вопросы

1. Какие из приведенных оксикислот являются оптически активными: а) 2-гидроксипропановая кислота, б) 4-гидроксипропановая кислота, в) 2-гидрокси-2-метилпропановая кислота. Для оптически активной кислоты приведите реакции взаимодействия с а) NaOH, б) PCl_5 .
2. Приведите реакции получения молочной кислоты из соответствующих а) галогенкарбоновой кислоты, б) альдегида и напишите реакции ее взаимодействия с: 1) $\text{CH}_3\text{OH}(\text{H}^+)$, 2) PCl_5 , 3) $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$, 4) конц. $\text{H}_2\text{SO}_4, t^{\circ}$.
3. Последовательностью каких реакций можно получить яблочную кислоту из янтарной. Приведите стереоизомеры яблочной кислоты и напишите реакции её взаимодействия с а) NaOH (H_2O), б) $3(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$, в) 2PCl_5 , г) HCl.
4. Сравните кислотные свойства α -, β -, γ -оксимасляных кислот, приведите реакции их нагревания, назовите полученные соединения.
5. Какие соединения образуются при нагревании следующих кислот: а) α -оксиомазляная кислота, б) β -окси- α -метилмазляная кислота, в) 4-гидроксипропановая кислота. Приведите соответствующие уравнения реакций.
6. Получите 2-окси-2-метилпропановую кислоту из альдегида с помощью HCN, является ли полученная кислота оптически активной? Напишите реакции взаимодействия данной кислоты со следующими реагентами: а) NaOH, б) $\text{CH}_3\text{OH}(\text{H}^+)$, в) $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$, г) $\text{KMnO}_4(\text{H}^+)$, д) t, H^+ .

7. Приведите реакцию получения 3-оксибутановой кислоты из соответствующей галогенкарбоновой кислоты и напишите реакции ее взаимодействия с: 1) $\text{CH}_3\text{OH}(\text{H}^+)$, 2) PCl_5 , 3) $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$, 4) t° , конц. H_2SO_4 , 5) Na , 6) $\text{NaOH}(\text{H}_2\text{O})$.
8. Приведите последовательность реакций получения салициловой кислоты из фенола и напишите реакции ее взаимодействия с: а) Br_2 , б) CH_3COCl , в) NaHCO_3 , г) CH_3OH , д) PCl_5 .
9. По методу Кольбе получите салициловую кислоту. Приведите реакции синтеза из салициловой кислоты а) ацетилсалициловой кислоты, б) фенолсалицилата. С помощью каких реакций можно отличить полученные соединения от салициловой кислоты, приведите соответствующие уравнения реакций.
10. Сравните кислотные свойства салициловой кислоты с её *пара*- и *мета*-изомерами. Напишите схему качественных реакций, позволяющих отличить салициловую кислоту от а) фенола, б) бензойной кислоты, в) ацетилсалициловой кислоты, г) фенолсалицилата.
11. Приведите схему получения салициловой кислоты методом Кольбе и напишите реакции её взаимодействия со следующими реагентами: а) Br_2 , б) CH_3COCl , в) NaHCO_3 , г) CH_3OH , д) PCl_5 .
12. Приведите реакции получения глиоксалевого спирта из соответствующего спирта и напишите реакции ее взаимодействия с: 1) $\text{Ag}_2\text{O}(\text{NH}_3)$, 2) NaHSO_3 , 3) $\text{KOH}(60\%)$, 4) CH_3OH , 5) HCN , 6) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH-NH}_2$.
13. Приведите 3 способа получения пировиноградной кислоты и напишите реакции её взаимодействия со следующими реагентами: а) NaHSO_3 , б) $\text{NH}_2\text{-NH}_2$, в) NH_2OH , г) NaHCO_3 , д) PCl_5 .
14. Кето-енольная таутомерия ацетоуксусного эфира. Напишите реакции его взаимодействия с а) NaHSO_3 , б) бромной водой, в) HCN , г) Na , д) CH_3COCl , к) PCl_5 , л) FeCl_3 , м) Na .
15. Напишите структурные формулы следующих эфиров: метилацетоуксусный, диэтилацетоуксусный, метилизопропилацетоуксусный. Какое из приведенных соединений можно представить в кето-енольной форме? Напишите уравнения химических реакций, доказывающие наличие енольной формы эфира.
16. Напишите структурные формулы следующих кислот, назовите их по международной номенклатуре: а) пировиноградная, б) β -кетопропионовая. Соответствующими уравнениями реакций объясните их отношение к а) нагреванию и б) окислению. Напишите реакции взаимодействия пировиноградной кислоты с 1) гидросульфитом натрия, 2) фенолгидразином.
17. Последовательностью каких реакций можно получить ацетоуксусный эфир из уксусной кислоты? Приведите соответствующие уравнения и напишите реакции взаимодействия ацетоуксусного эфира со следующими реагентами: а) Na , б) Br_2 , в) CH_3COCl .

18. Напишите структурные формулы следующих кислот и назовите их по рациональной номенклатуре: а) 2-аминопропановая кислота, б) 2-амино-2-метилпропановая кислота, в) 4-аминобутановая кислота, г) 2-амино-3-метилбутановая кислота. Укажите кислоты, имеющие оптические изомеры, приведите их проекционные формулы. Дайте определение понятиям «энантиомер, диастереомер, рацемат».
19. Получите 2-амино-3-метилпропановую кислоту из соответствующей галогенкислоты. Является ли полученная аминокислота оптически активным соединением? Напишите реакции её взаимодействия со следующими реагентами: а) NaHCO_3 , б) HONO , в) CH_3COCl , г) PCl_5 .
20. Приведите все возможные изомеры 3-аминобутановой кислоты, назовите их по рациональной и международной номенклатурам. С помощью какой реакции можно отличить 2-, 3-, 4-аминобутановые кислоты друг от друга? Приведите соответствующие уравнения реакций.
21. Получите 2-аминопропановую кислоту из соответствующей галогенкарбоновой кислоты, приведите её стереоизомеры. Напишите реакции её взаимодействия со следующими реагентами: а) $\text{CuSO}_4 + \text{NaOH}$, б) HNO_2 , в) $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$, г) t° , д) CHCl_3 , NaOH (спирт.).
22. Приведите формулу внутримолекулярной соли 2-амино-3-метилбутановой кислоты и напишите реакции ее взаимодействия со следующими реагентами: а) $\text{Cu}(\text{OH})_2$, б) CH_2O , в) $\text{NaNO}_2 + \text{HCl}$, г) t° , д) аланин.
23. Амфотерные свойства аминокислот: напишите уравнения реакций взаимодействия α -аминомасляной кислоты с а) NaOH (H_2O), б) HCl , в) $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$, г) CH_3I , д) $(\text{NaNO}_2 + \text{HCl})$.
24. Карбамид (мочевина) – получение. Напишите реакции её взаимодействия со следующими реагентами: а) HONO , б) NaOBr , в) HNO_3 , г) t° , д) CH_3Cl .
25. Приведите способы получения ацетамида и напишите реакции его взаимодействия с а) NaOBr , б) HNO_2 , в) HNO_3 .

Задание к следующему занятию:

Пятичленные гетероциклические соединения с одним гетероатомом.
Получение фурана, пиррола, фурфурола, свойства фурфурола.

Упражнения № 1, 4, 6, 9, 10, 12, 18 (стр. 179-180).

Опыты № 141, 143, 145, 146.

Литература: 1. стр. 552-568.

2. стр. 177-185.

ЗАНЯТИЕ №8

Тема: Пятичленные гетероциклические соединения с одним гетероатомом.
Получение фурана, пиррола, фурфурола, свойства фурфурола.

Цель занятия: Сформировать знания о закономерностях и особенностях химического поведения пятичленных гетероциклических соединений с одним гетероатомом во взаимосвязи с их структурой.

Целевые задачи: к концу занятия студент должен уметь:

1. называть гетероциклические соединения по международной номенклатуре;
2. писать реакции получения пятичленных гетероциклических соединений;
3. объяснять электронное строение пятичленных гетероциклических соединений;
4. сравнивать кислотно-основные свойства изучаемых соединений;
5. сравнивать реакционную способность пятичленных гетероциклических соединений в реакциях электрофильного замещения;
6. проводить качественные реакции на пиррол, фуран и тиофен и их производных;
7. показать применение пятичленных гетероциклических соединений для синтеза лекарственных веществ.

Основные учебные вопросы.

1. Гетероциклические соединения – классификация, номенклатура.
2. Пятичленные гетероциклические соединения с одним гетероатомом: фуран, пиррол, тиофен.
3. Способы получения пятичленных гетероциклических соединений с одним гетероатомом: циклоконденсация 1,4-дикарбонильных соединений, взаимные превращения пятичленных гетероциклических соединений (цикл Юрьева), получение фурфурола из пентозанов, получение фурана декарбонилированием фурфурола в присутствии хромитов цинка и марганца.
4. Электронное строение фурана, пиррола, тиофена.
5. Ароматичность. π -избыточные системы. Сравнение реакционной способности пиррола, фурана и тиофена в реакциях электрофильного замещения.
6. Кислотно-основные свойства. Кислотные свойства пиррола, сравнение с алифатическими аминами.
7. Ацидофобность пиррола и фурана. Отсутствие ацидофобных свойств при наличии электроноакцепторных заместителей в ядре пиррола и фурана. Отсутствие ацидофобности у тиофена.
8. Особенности протекания реакций электрофильного замещения пиррола, фурана и тиофена, связанные с природой гетероатома. Реакции галогенирования, нитрования, сульфирования, их условия. Реакция азосочетания пиррола.
9. Гидрирование. Гидрирование пиррола водородом в момент выделения.
10. Реакция диенового синтеза: взаимодействие фурана с малеиновым ангидридом.

11. Фурфурол. Реакции нуклеофильного присоединения, присоединения-отщепления, окисления, восстановления, кротоновая конденсация с этилацетатом. Отсутствие ацидофобности. Реакции электрофильного замещения. Получение фурациллина.

Лабораторная работа. Получение фурана, пиррола, фурфурола, свойства фурфурола.

Самостоятельная работа (выполняется при подготовке к занятию).

Индол и его производные.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

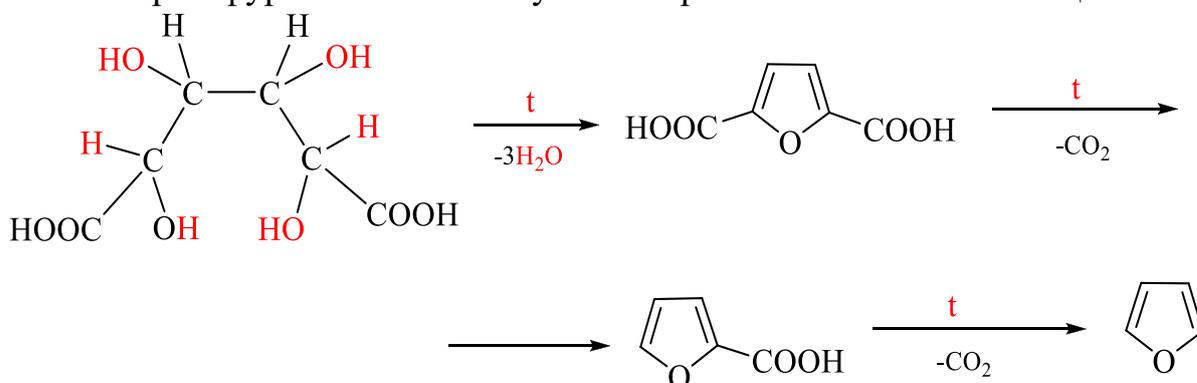
Опыт 1. Получение и обнаружение фурана

Реактивы: слизевая кислота, концентрированная соляная кислота, сосновая лучина

Оборудование и химическая посуда: пробирки, газовая горелка, штатив, пипетка

Выполнение работы:

1. В сухую пробирку помещают около 0,5 г слизевой кислоты.
2. Нагревают пробирку со слизевой кислотой до разложения.
3. Выделяющиеся при разложении слизевой кислоты пары фурана обнаруживают с помощью сосновой лучины, смоченной концентрированной хлороводородной кислотой.
4. В парах фурана сосновая лучина окрашивается в зеленый цвет.



Опыт 2. Получение и обнаружение пиррола

Реактивы: слизевая кислота, концентрированный раствор аммиака, глицерин, концентрированная соляная кислота

Оборудование и химическая посуда: пробирки, штатив, газовая горелка, пипетка

Выполнение работы:

1. В сухую пробирку помещают около 0,5 г слизевой кислоты.
2. Добавляют 1 мл концентрированного раствора аммиака.
3. Затем приливают 0,5 мл глицерина.

4. Пробирку с реакционной смесью закрепляют почти горизонтально в держателе штатива.

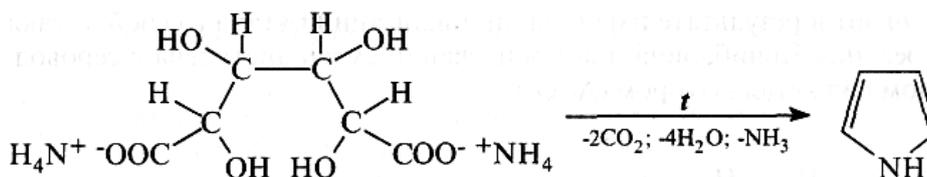
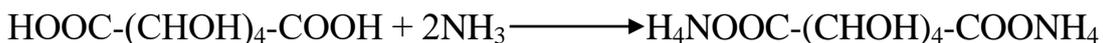
5. Осторожно прогревают в пламени горелки нижнюю часть пробирки.

6. Сначала выделяются пары воды, затем смесь пенится.

7. Образующиеся летучие продукты обладают неприятным специфическим запахом.

8. Продолжая нагревание, в пробирку вносят сосновую лучину, смоченную концентрированной соляной кислотой.

9. Выделяющиеся пары пиррола окрашивают лучину в ярко-красный цвет.



Опыт 3. Получение фурфуrolа из пентозанов

Реактивы: древесные опилки, 1% раствор хлорида железа (III), концентрированная соляная кислота

Оборудование и химическая посуда: пробирки, пипетка, газовая горелка, водяная баня, фильтровальная бумага, смоченная смесью анилина и ледяной уксусной кислотой (1:1)

Выполнение работы:

1. В пробирку помещают около 1 г растительного сырья (древесные опилки, отруби, подсолнечная лузга или измельченные кукурузные початки).

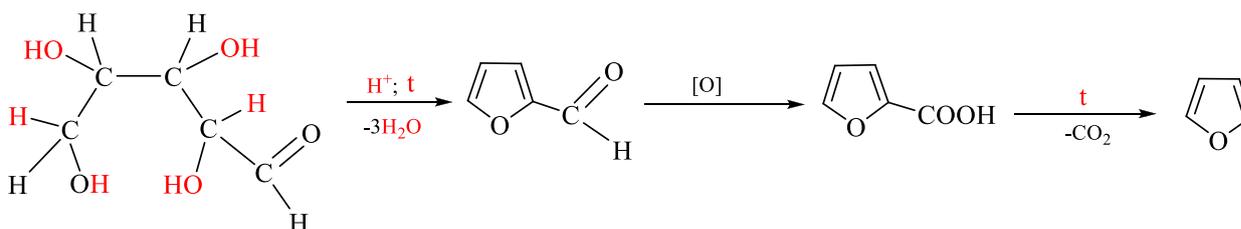
2. Добавляют 2 мл концентрированной соляной кислоты.

3. Затем приливают 2 мл воды и 2-3 капли 1%-ного раствора хлорида железа (III).

4. Пробирку с реакционной массой помещают на водяную баню и нагревают.

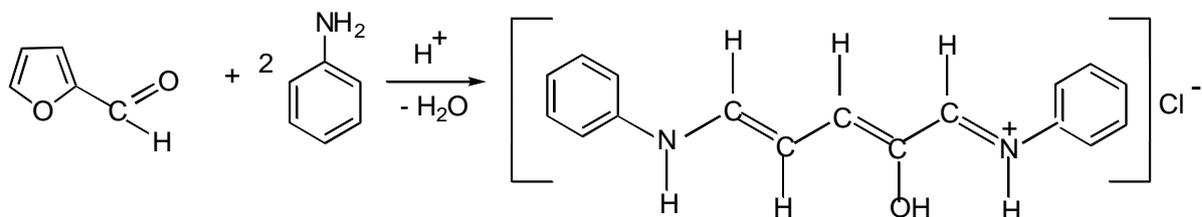
5. Растительное сырье содержит полисахариды – пентозаны общей формулы $(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_4)_n$, которые при нагревании в кислой среде гидролизуются, образуя пентозы состава $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$, чаще альдопентозы – ксилозу и арабинозу.

Образующиеся альдопентозы подвергаются внутримолекулярной дегидратации с образованием фурфуrolа:



6. Для обнаружения фурфурола, в пробирку опускают полоску фильтровальной бумаги, смоченную смесью анилина и ледяной уксусной кислотой (1:1).

7. В парах выделяющегося фурфурола полоска фильтровальной бумаги окрашивается в розово-красный цвет, что объясняется образованием продукта конденсации фурфурола с анилином, сопровождающимся раскрытием фуранового цикла.



Контрольные вопросы

1. Какие органические соединения называют гетероциклическими? Их классификация и номенклатура.
2. Что такое ароматичность гетероциклических соединений?
3. Объясните π -избыточность пятичленных гетероциклических соединений.
4. Приведите общие и специфические способы получения пиррола, фурана и тиофена.
5. Какие химические свойства характерны для пиррола, фурана и тиофена?
6. Какова сравнительная реакционная способность пиррола, фурана и тиофена в реакциях электрофильного замещения? Объясните причины.
7. Что такое ацидофобность, для каких соединений она характерна?
8. Как влияют ацидофобные свойства пиррола, фурана на их способность к реакциям электрофильного замещения – нитрование и сульфирование?
9. Объясните кислотные свойства пиррола и приведите реакции, подтверждающие кислотные свойства пиррола.
10. Как влияет альдегидная группа в фурфуроле на ацидофобность фуранового кольца? Объясните причины.
11. Какие реакции характерны для фурфурола?
12. Последовательностью каких реакций из фурфурола можно получить фурацилин?
13. Назовите основные производные фурана, пиррола и тиофена, применяющиеся в качестве лекарственных средств.

Задание: Провести сравнительную характеристику пятичленных гетероциклических соединений с одним гетероатомом.

Техника «Синквейн»

Вариант 1

Представители	Строение	Главный общий признак	Главное различие
---------------	----------	-----------------------	------------------

Пиррол			
Тиофен			

Вариант 2

Представи-тели	Строение	Главный общий признак	Главное различие
Фуран			
Тиофен			

Задание к следующему занятию:

Пятичленные гетероциклические соединения с двумя гетероатомами. Качественные реакции антипирина, амидопирина, анальгина.

Упражнения № 1, 3, 7, 10, 11, 17 (стр. 186-188).

Опыты № 149, 150, 151.

Литература: 1. стр. 575-583.
2. стр. 185-190.

ЗАНЯТИЕ №9

Тема: Пятичленные гетероциклические соединения с двумя гетероатомами. Качественные реакции антипирина, амидопирина, анальгина.

Цель занятия: Сформировать знания о закономерностях и особенностях химического поведения пятичленных гетероциклических соединений с двумя гетероатомами во взаимосвязи с их структурой.

Целевые задачи: к концу занятия студент должен уметь:

1. писать реакции получения пятичленных гетероциклических соединений с двумя гетероатомами;
2. объяснять электронное строение пятичленных гетероциклических соединений с двумя гетероатомами;
3. сравнивать кислотно-основные свойства изучаемых соединений;
4. сравнивать реакционную способность пятичленных гетероциклических соединений с двумя гетероатомами в реакциях электрофильного замещения;
5. проводить качественные реакции на антипирин, амидопирин, анальгин;
6. показать применение пятичленных гетероциклических соединений с двумя гетероатомами для синтеза лекарственных веществ.

Основные учебные вопросы.

1. Номенклатура пятичленных гетероциклических соединений с двумя гетероатомами (азолов).
2. Получение азолов: имидазола из глиоксаля, формальдегида и аммиака, пиразола из diazometana и ацетилена, гомологов пиразола из 1,3-дикетонів и гидразина.

3. Электронное строение пиразола, имидазола. Строение пиррольного и пиридинового азота, их вклад в образование секстета π -электронов.
4. Ароматичность и π -избыточность азолов.
5. Кислотно-основные свойства азолов. Сравнение основных свойств имидазола, пиразола. Отсутствие ацидофобности. Ассоциаты имидазола и пиразола.
6. Азолы как нуклеофилы. Реакция алкилирования.
7. Реакционная способность азолов в реакциях электрофильного замещения, сравнение с пятичленными гетероциклами с одним гетероатомом. Реакции галогенирования, нитрования, сульфирования в положении 4.
8. Пиразолон-5, таутомерные превращения. Производные пиразолона-5 как лекарственные средства. Получение 3-метил-1-фенилпиразолона-5 из ацетоуксусного эфира и фенилгидразина. Получение антипирина. Получение амидопирина из антипирина. Качественные реакции.
9. Гистидин, гистамин. Сравнение кислотно-основных свойств.

Лабораторная работа. Качественные реакции антипирина, амидопирина, анальгина.

Самостоятельная работа (выполняется при подготовке к занятию).

Пиразолон-5 и его производные: антипирин, амидопирин, анальгин. Бензимидазол.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

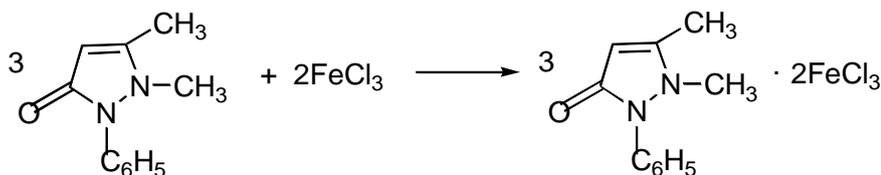
Опыт 1. Качественные реакции на антипирин

Реактивы: антипирин, 1% раствор хлорида железа (III), 10% раствор нитрита натрия, разбавленная серная кислота

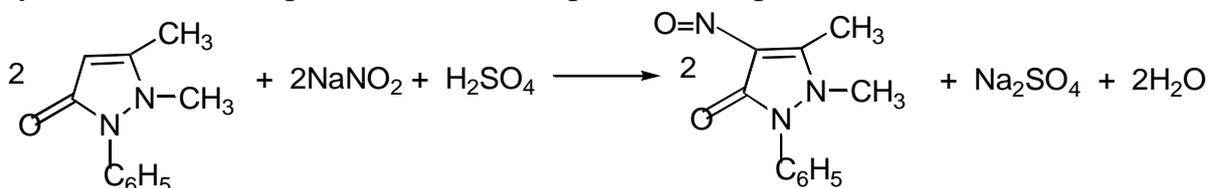
Оборудование и химическая посуда: пробирки, пипетка

Выполнение работы:

1. В двух пробирках в 4 каплях воды растворяют несколько кристалликов антипирина.
2. В одну пробирку добавляют 1 каплю 1%-ного раствора хлорида железа (III).
3. Во вторую пробирку добавляют 1 каплю 10%-ного раствора нитрита натрия и 3 капли разбавленной серной кислоты.
4. В первой пробирке наблюдают появление интенсивно-оранжевого окрашивания, обусловленного образованием комплексного соединения – ферропирина.



5. Во второй пробирке наблюдают изумрудно-зеленого окрашивание, обусловленного образованием 4-нитроантипиринина:



Опыт 2. Качественные реакции на амидопирин

Реактивы: амидопирин, 1% раствор хлорида железа (III), разбавленная соляная кислота, свежеприготовленный раствор гексацианоферрата (III) калия

Оборудование и химическая посуда: пробирки, пипетка

Выполнение работы:

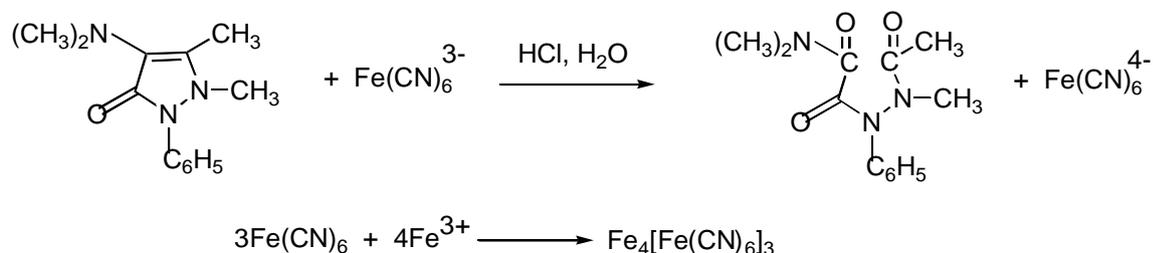
1. В двух пробирках в 4 каплях воды растворяют несколько кристалликов амидопиринина.

2. В одну пробирку добавляют 1 каплю 1%-ного раствора хлорида железа (III).

3. Во вторую пробирку добавляют 10 капель свежеприготовленного раствора гексацианоферрата (III) калия и 1 каплю 1%-ного раствора хлорида железа (III).

4. В первой пробирке появляется синее, быстро исчезающее окрашивание, в пробирку добавляют ещё 3 капли 1%-ного раствора хлорида железа (III) – образуется хлопьевидный коричневый осадок. При последующем подкислении содержимого пробирки 2 каплями разбавленной соляной кислоты, осадок растворяется, а раствор приобретает неисчезающее интенсивное сине-фиолетовое окрашивание (отличительная реакция амидопиринина от анальгина).

5. Во второй пробирке наблюдают появление темно-синего окрашивания раствора, обусловленного образованием берлинской лазури (отличительная реакция амидопиринина от антипиринина).



Опыт 3. Качественные реакции на анальгин

Реактивы: анальгин, 1% раствор хлорида железа (III), 10% раствор соляной кислоты

Оборудование и химическая посуда: пробирки, пипетка, водяная баня, газовая горелка

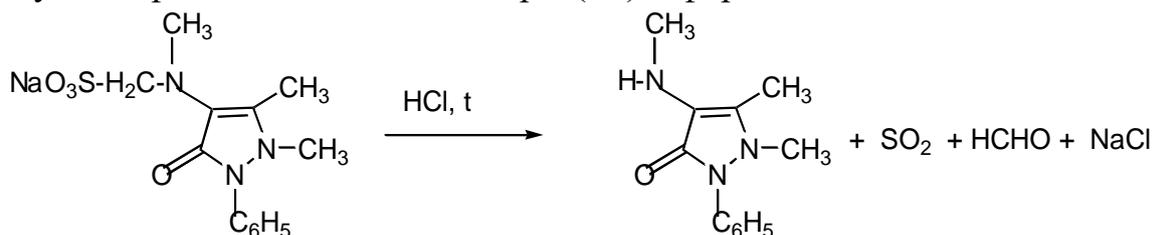
Выполнение работы:

1. В двух пробирках в 4 каплях воды растворяют несколько кристалликов анальгина.

2. В одну пробирку добавляют 1 каплю 1%-ного раствора хлорида железа (III), во вторую - 4 капли 10%-ного раствора соляной кислоты.

3. В первой пробирке наблюдают появление темно-синего окрашивания, переходящего в темно-зеленое, а затем в желтое.

4. Во второй пробирке при нагревании в течение 2 минут на водяной бане ощущают резкий запах оксида серы (IV) и формальдегида:



5. Затем в пробирку к охлажденному раствору добавляют 2 капли 1%-ного раствора хлорида железа (III).

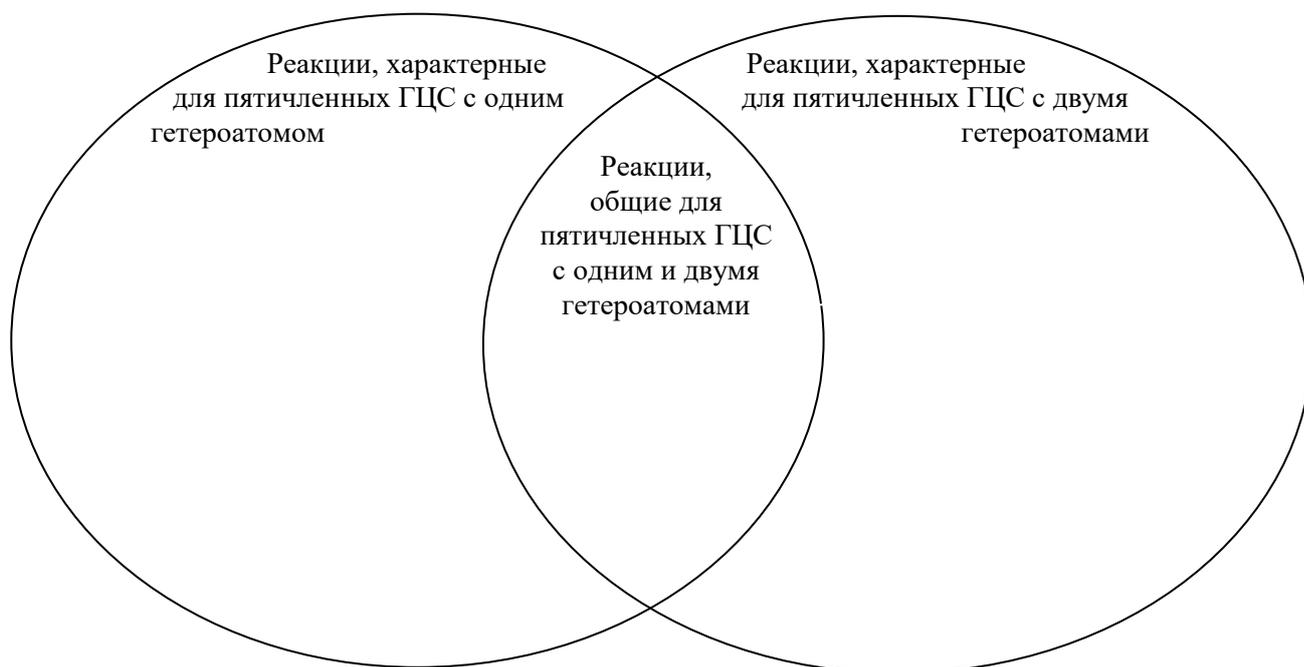
6. Наблюдают постепенное появление желто-красного окрашивания (отличительная реакция анальгина от других препаратов группы пиразолона-5)

Контрольные вопросы

1. Какие органические соединения называют пятичленными гетероциклическими соединениями с двумя гетероатомами? Их классификация и номенклатура.
2. Объясните ароматичность гетероциклических соединений с двумя гетероатомами.
3. Объясните типы азота в пиразоле, их влияние на кислотно-основные свойства гетероциклов.
4. Приведите способы получения пиразола и имидазола.
5. Какие химические свойства характерны для пиразола?
6. Какова сравнительная реакционная способность пиррола и пиразола в реакциях электрофильного замещения? Объясните причины.
7. Характерна ли ацидофобность, для пятичленных гетероциклических соединений с двумя гетероатомами?
8. Объясните кислотно-основные свойства пиразола и имидазола. Приведите способ получения антипирина и амидопирин. С помощью каких реакций их можно отличить друг от друга?
9. Сравните кислотные свойства пиррола и пиразола. В котором из этих соединений кислотные свойства выражены сильнее? Причины?
10. Объясните азольную таутомерию у пиразола? Причины ее возникновения?
11. Какие таутомерные формы характерны для пиразолона-5?
12. Какие реагенты являются исходными для получения антипирина?

13. Последовательностью которых реакций можно получить амидопирин из антипирина?
14. Назовите последовательность реакций, с помощью которых можно отличить антипирин от амидопирина.
15. Последовательностью которых реакций можно получить анальгин из антипирина?
16. Назовите основные производные иидазола, применяющиеся в качестве лекарственных средств.

Задание: Составить диаграмму «Венна» по химическим свойствам пятичленных гетероциклических соединений.



Задание к следующему занятию:

Азотсодержащие шестичленные гетероциклические соединения с одним гетероатомом. Свойства пиридина и хинолина.

Упражнения № 4, 5, 6, 7, 12, 13, 15, 17, 19 (стр. 193-195).

Опыты № 154, 155, 156, 159, 160, 161.

Литература: 1. стр. 589-609.
2. стр. 190-199.

ЗАНЯТИЕ №10

Тема: Азотсодержащие шестичленные гетероциклические соединения с одним гетероатомом. Свойства пиридина и хинолина.

Цель занятия: Сформировать знания о закономерностях и особенностях химического поведения шестичленных гетероциклических соединений с одним гетероатомом во взаимосвязи с их структурой.

Целевые задачи: к концу занятия студент должен уметь:

1. объяснять электронное строение шестичленных гетероциклических соединений с одним гетероатомом.
2. писать реакции получения шестичленных гетероциклических соединений с одним гетероатомом;
3. сравнивать кислотно-основные свойства изучаемых соединений;
4. сравнивать реакционную способность шестичленных гетероциклических соединений с одним гетероатомом в реакциях электрофильного и нуклеофильного замещения;
5. показать применение шестичленных гетероциклических соединений для синтеза лекарственных веществ.

Основные учебные вопросы.

1. Шестичленные гетероциклические соединения с одним гетероатомом: пиридин, хинолин, изохинолин.
2. Классификация, номенклатура.
3. Способы получения: пиридина (конденсацией ацетилена с синильной кислотой), α -пиколина (конденсацией акролеина с аммиаком), хинолина (синтезом Скраупа).
4. Электронное строение пиридина, хинолина. Ароматичность. π -недостаточные системы.
5. Реакции пиридина и хинолина как третичных аминов: основные свойства (образование солей), нуклеофильные свойства (взаимодействие с алкилгалогенидами), взаимодействие с сульфотриоксидом.
6. Сравнение реакционной способности пиридина и хинолина в реакциях электрофильного замещения (нитрования, сульфирования, галогенирования).
7. Сравнение реакционной способности пиридина и хинолина в реакциях нуклеофильного замещения (гидроксилирования, аминирования).
8. Реакции присоединения. Гидрирование пиридина и хинолина.
9. Окисление хинолина.
10. Гомологи пиридина - пиколины. Окисление пиколинов.
11. Получение лекарственных веществ: витамина РР, кордиамина, изониазида, фтивазида, оксина, 5-НОК.

Лабораторная работа. Свойства пиридина и хинолина.

Самостоятельная работа (выполняется при подготовке к занятию).

Способы получения шестичленных гетероциклических соединений.
Пиридин-N-оксид.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

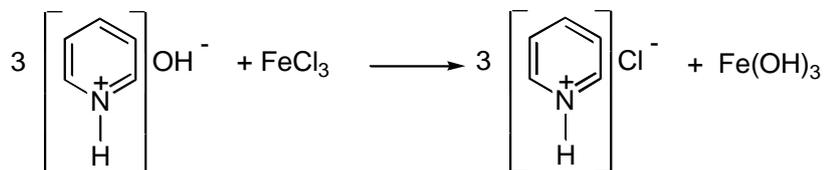
Опыт 1. Взаимодействие пиридина с хлоридом железа (III)

Реактивы: водный раствор пиридина, 1% раствор хлорида железа (III)

Оборудование и химическая посуда: пробирки, пипетка

Выполнение работы:

1. В пробирку помещают 1 мл водного раствора пиридина.
2. Приливают 0,5 мл 1%-ного раствора хлорида железа (III).
3. Наблюдают образование буро-коричневого осадка гидроксида железа (III):



Опыт 2. Действие окислителей на пиридин

Реактивы: водный раствор пиридина, 1% раствор перманганата калия, 10% раствор карбоната натрия

Оборудование и химическая посуда: пробирки, пипетка, газовая горелка

Выполнение работы:

1. В пробирку помещают смесь равных количеств водного раствора пиридина, 1% раствора перманганата калия и 10% раствор карбоната натрия.
2. Смесь тщательно встряхивают.
3. Обесцвечивание раствора перманганата калия не наблюдается, окраска раствора не исчезает и при нагревании смеси до кипения. Пиридин устойчив к действию окислителей.

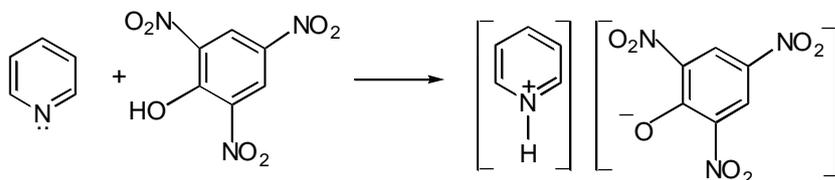
Опыт 3. Взаимодействие пиридина с пикриновой кислотой

Реактивы: водный раствор пиридина, насыщенный водный раствор пикриновой кислоты

Оборудование и химическая посуда: пробирки, пипетка

Выполнение работы:

1. В пробирку помещают 1 каплю водного раствора пиридина.
2. Добавляют 2 капли насыщенного водного раствора пикриновой кислоты.
3. Содержимое пробирки встряхивают и наблюдают образование желтых игольчатых кристаллов пикрата пиридиния:



Полученный кристаллический осадок соли растворим в избытке пиридина.

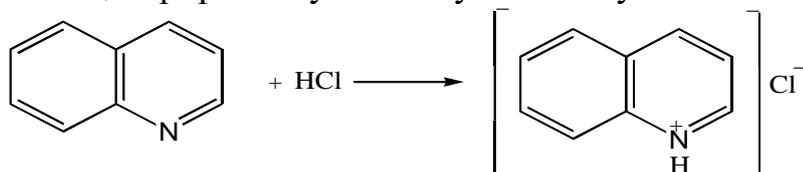
Опыт 4. Основные свойства хинолина

Реактивы: хинолин, концентрированная соляная кислота, 10% раствор гидроксида натрия

Оборудование и химическая посуда: пробирки, пипетка

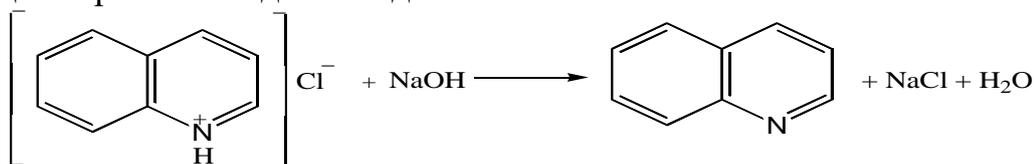
Выполнение работы:

1. В пробирку помещают 2-3 капли хинолина.
2. По каплям при встряхивании до получения гомогенного раствора добавляют концентрированную соляную кислоту:



Хинолин при взаимодействии с сильными кислотами образует хорошо растворимые в воде соли.

3. При добавлении в пробирку нескольких капель 10%-ного раствора гидроксида натрия наблюдают выделение капель хинолина:



Хинолин подобно пиридину является слабым третичным основанием ($K=1 \cdot 10^{-9}$). С сильными минеральными кислотами он образует растворимые в воде соли. Щелочи разлагают эти соли.

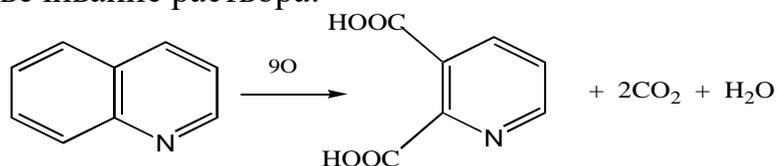
Опыт 5. Действие окислителей на хинолин

Реактивы: водный раствор хинолина, 2% раствор перманганата калия, 5% раствор гидрокарбоната натрия

Оборудование и химическая посуда: пробирки, пипетка

Выполнение работы:

1. В пробирку помещают 0,2 мл насыщенного водного раствора хинолина.
2. Добавляют по 2 капли 2%-ного раствора перманганата калия и 5%-ного раствора гидрокарбоната калия.
3. Содержимое пробирки встряхивают и нагревают в пламени горелки. Наблюдают обесцвечивание раствора:



Опыт 6. Взаимодействие хинолина с пикриновой кислотой

Реактивы: хинолин, концентрированная соляная кислота, 10% раствор гидроксида натрия

Оборудование и химическая посуда: пробирки, пипетка

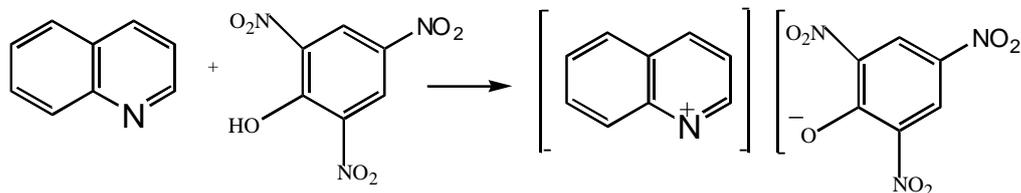
Выполнение работы:

1. В пробирку помещают 1 каплю водного раствора хинолина.

2. Добавляют 2 капли насыщенного водного раствора пикриновой кислоты.

3. Содержимое пробирки встряхивают.

4. Наблюдают образование желтых игольчатых кристаллов пикрата хинолиния:



Контрольные вопросы

1. Какие органические соединения называют шестичленными гетероциклическими соединениями с одним гетероатомом? Их классификация и номенклатура.
2. Объясните ароматичность шестичленных гетероциклических соединений с одним гетероатомом.
3. Объясните тип азота в пиридине, кислотнo-основные свойства пиридина.
4. Приведите способы получения пиридина, пиколина и пиридинкарбонвых кислот.
5. Какие химические свойства характерны для пиридина и хинолина?
6. Какова сравнительная реакционная способность пиридина и хинолина в реакциях электрофильного и нуклефильного замещения? Объясните причины.
7. Назовите основные производные пиразола и имидазола, применяющиеся в качестве лекарственных средств.

Задание: Разобрать ситуационную задачу («Кейс-стади»).

Кейс «Неизвестное вещество»

Содержание кейса. Первое письменное описание этого вещества было сделано шотландским химиком Томасом Андерсеном в 1851 году. Он обнаружил его при исследовании костяного масла, получающегося сухой перегонкой необезжиренных костей, среди прочих веществ, была получена бесцветная жидкость с неприятным запахом.

Вопросы. Какое вещество было открыто шотландским химиком Томасом Андерсеном в 1851 году при исследовании костяного масла?

Что связывает это вещество с бензолом? Каково его строение?

Какие свойства характерны для этого вещества?

Возможно ли получить это вещество синтетическими способами?

Напишите уравнения реакций.

Возможно ли использование данного вещества в качестве исходного реагента для синтеза лекарственных средств? Если да, то каких?

Назовите важные производные этого вещества.

Дополнительная информация.

В 1869 году Кернер в частном письме к Канниццаро высказал мысль, что это вещество можно рассматривать, как бензол, содержащий гетероатом.

Проблема	Решение	Результат

2. Заполнить канцептуальную таблицу.

Признаки сравнения	Циклические соединения и их характеристики		
	бензол	пиридин	хинолин
Строение, ароматичность, π-недостаточность			
Основные свойства			
Алкилирование и ацилирование			
Электрофильное замещение			
Нуклеофильное замещение			
Окисление			

Задание к следующему занятию:

Азотсодержащие шестичленные гетероциклические соединения с двумя гетероатомами и конденсированные гетероциклические соединения. Свойства барбитуратов и мочевой кислоты.

Упражнения № 3, 4, 5, 11 (стр. 201), 3, 4, 9, 11 (стр.206).

Опыты № 163, 164, 165, 166, 167.

Литература: 1. стр.618-626, 628-634.
2. стр. 199-207

ЗАНЯТИЕ №11

Тема: Азотсодержащие шестичленные гетероциклические соединения с двумя гетероатомами и конденсированные гетероциклические соединения. Свойства барбитуратов и мочевой кислоты.

Цель занятия: Сформировать знания о закономерностях и особенностях химического поведения шестичленных гетероциклических соединений с

двумя гетероатомами и конденсированных гетероциклических соединений во взаимосвязи с их структурой.

Целевые задачи: к концу занятия студент должен уметь:

1. объяснять электронное строение шестичленных гетероциклических соединений с двумя гетероатомами и конденсированных гетероциклических соединений.
2. писать реакции получения шестичленных гетероциклических соединений с двумя гетероатомами;
3. сравнивать кислотно-основные свойства изучаемых соединений;
4. сравнивать реакционную способность шестичленных гетероциклических соединений с двумя гетероатомами в реакциях электрофильного и нуклеофильного замещения;
5. показать применение шестичленных и конденсированных гетероциклических соединений для синтеза лекарственных веществ.

Основные учебные вопросы.

1. Шестичленные гетероциклические соединения с двумя гетероатомами – классификация, номенклатура.
2. Электронное строение пиридазина, пиримидина, пиразина. π -недостаточные ароматические системы.
3. Сравнение реакционной способности в реакциях электрофильного и нуклеофильного замещения диазинов с бензолом и пиридином.
4. Реакции диазинов как третичных аминов: основные свойства (образование солей), нуклеофильные свойства (взаимодействие с алкилгалогенидами).
5. Реакции восстановления диазинов.
6. Гидроксипроизводные пиримидина: урацил, тимин, цитозин, барбитуровая кислота.
7. Получение барбитуровой кислоты и барбитуратов.
8. Таутомерные превращения урацила, тимина, цитозина, барбитуровой кислоты: лактим-лактаминная и кето-енольная таутомерия.
9. Конденсированные гетероциклические соединения – пурин, нумерация, электронное строение, ароматичность.
10. Прототропная таутомерия пурина.
11. Гидроксипроизводные пурина: гипоксантин, ксантин, мочевая кислота.
12. Лактим-лактаминная таутомерия гидроксипроизводных пурина.
13. Кислотно-основные свойства гидроксипроизводных пурина.
14. Качественная реакция соединений пурина (мурексидная реакция).
15. N-Метилпроизводные ксантина: теофиллин, теобромин, кофеин. Таутомерные формы. Кислотно-основные свойства.
16. Аминопурины: аденин (6-аминопурин), гуанин (2-амино-6-гидроксиурин). Таутомерные превращения. Действие азотистой кислоты.

Лабораторная работа. Свойства барбитуратов и мочевой кислоты.

Самостоятельная работа (выполняется при подготовке к занятию).

Барбитуровая кислота и лекарственные препараты на ее основе.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Опыт 1. Сплавление производных барбитуровой кислоты с гидроксидом натрия

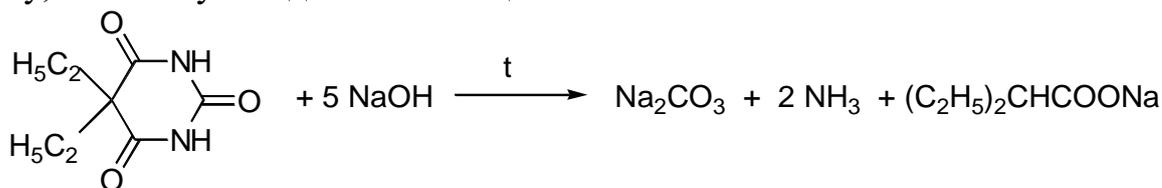
Реактивы: барбитал (5,5-диэтилбарбитуровая кислота), кристаллический гидроксид натрия, разбавленная серная кислота

Оборудование и химическая посуда: ступка, шпатель, лакмусовая бумага, пипетка

Выполнение работы:

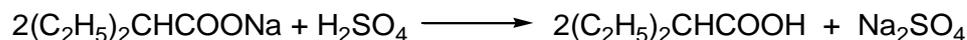
Опыт выполняют в вытяжном шкафу!

1. В ступку помещают лопатку барбитала.
2. Добавляют двойное количество кристаллического гидроксида натрия.
3. Смесь тщательно растирают.
4. Переносят в тигель и сплавляют.
5. Ощущают характерный запах аммиака.
6. Выделяющиеся пары аммиака окрашивают красную лакмусовую бумагу, смоченную водой в синий цвет:



7. Полученный сплав растворяют в воде и подкисляют разбавленной серной кислотой.

8. Наблюдают выделение пузырьков газа оксида углерода (IV) и ощущают запах прогорклого масла (свободная диэтилуксусная кислота):



Данная реакция подтверждает строение производных барбитуровой кислоты как циклических уреидов, которые при сплавлении с кристаллическим гидроксидом натрия подвергаются расщеплению.

Опыт 2. Взаимодействие барбитуратов с раствором гидроксида натрия

Реактивы: барбитал, 10% раствор гидроксида натрия

Оборудование и химическая посуда: шпатель, пробирки, пипетка

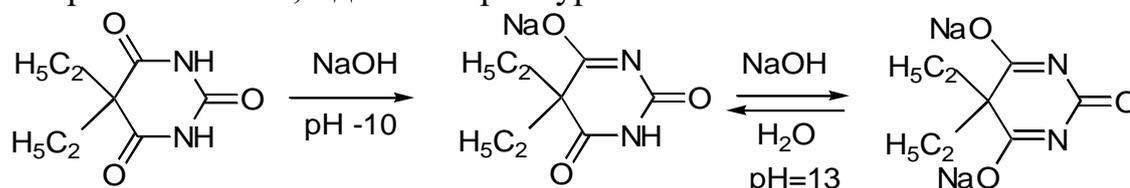
Выполнение работы:

1. В пробирку на кончике шпателя помещают барбитал.
2. Добавляют 1 мл воды.
3. Содержимое пробирки встряхивают.

4. К полученной суспензии приливают 1 мл 10%-ного раствора гидроксида натрия.

5. Раствор становится прозрачным, что обусловлено образованием водорастворимых моно-, динатриевой солей 5,5-диэтилбарбитуровой кислоты.

Динатриевая соль 5,5-диэтилбарбитуровой кислоты в водном растворе гидролизует. Равновесие в реакции смещено в сторону образования моносодиевой соли 5,5-диэтилбарбитуровой кислоты:



Опыт 3. Взаимодействие барбитуратов с нитратом серебра

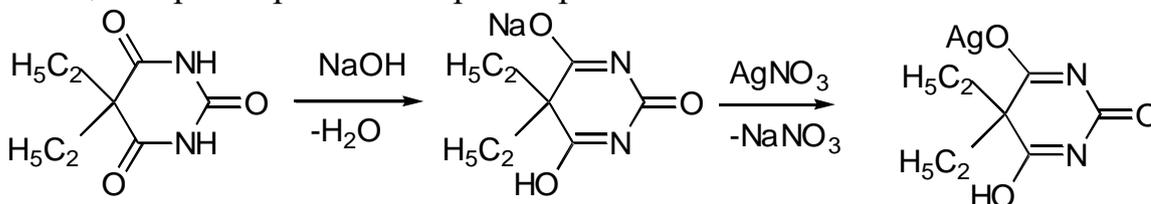
Реактивы: барбитал, 10% раствор гидроксида натрия, 2% раствор нитрата серебра

Оборудование и химическая посуда: шпатель, пробирки, пипетка

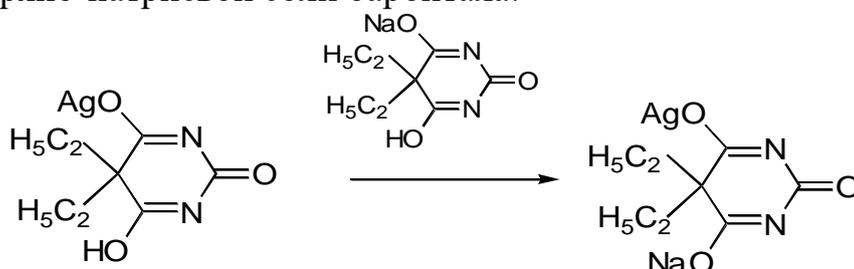
Выполнение работы:

1. В пробирку на кончике шпателя помещают барбитал.
2. Добавляют 2 мл 10%-ного раствора гидроксида натрия.
3. Смесь энергично встряхивают и фильтруют.
4. К полученному фильтрату по каплям прибавляют 2%-ный раствор нитрата серебра.

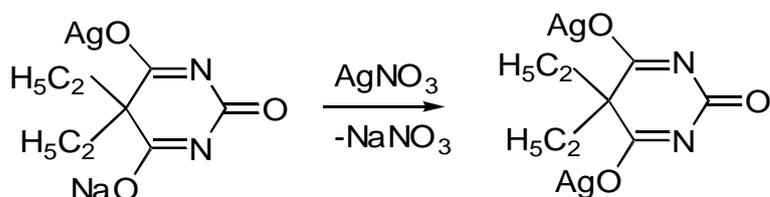
5. Наблюдают образование белого осадка моносеребряной соли барбитала, исчезающего при встряхивании раствора:



Растворение однозамещенной серебряной соли барбитала обусловлено присутствием в растворе моносодиевой соли и образованием растворимой серебряно-натриевой соли барбитала:



При последующем добавлении 2%-ного раствора нитрата серебра наблюдают выделение белого осадка дисеребряной соли барбитала, не исчезающего при встряхивании:



Данная реакция является общегрупповой и позволяет подтвердить подлинность лекарственных препаратов – производных барбитуровой кислоты.

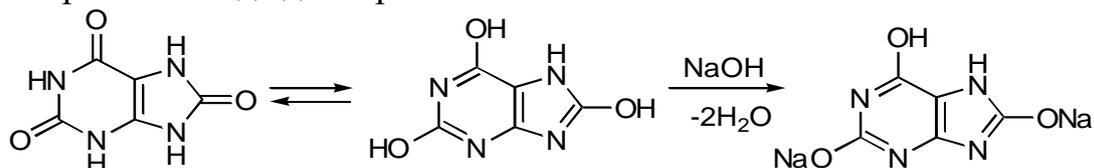
Опыт 4. Растворимость мочевой кислоты и ее солей в воде

Реактивы: мочевая кислота, 10% раствор гидроксида натрия, насыщенный раствор хлорид аммония

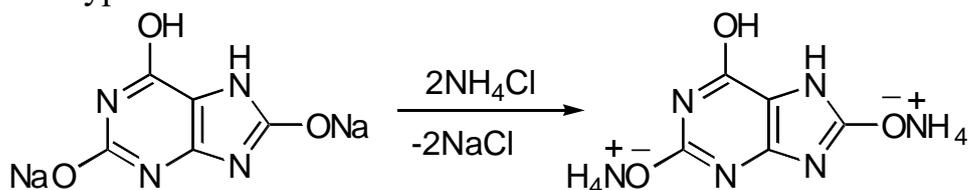
Оборудование и химическая посуда: шпатель, пробирки, пипетка

Выполнение работы:

1. В пробирку помещают на кончике шпателя мочевую кислоту.
2. По каплям при встряхивании добавляют воду.
3. После прибавления 10 капель воды отмечают плохую растворимость мочевой кислоты.
4. К полученной взвеси добавляют 1 каплю 10%-ного раствора гидроксида натрия.
5. Раствор становится прозрачным вследствие образования хорошо растворимой в воде динатриевой соли мочевой кислоты:



6. К полученному раствору добавляют 1 каплю насыщенного раствора хлорида аммония.
7. Наблюдают образование белого осадка диаммониевой соли мочевой кислоты – урата аммония:



Опыт 5. Мурексидная реакция

Реактивы: мочевая кислота, концентрированная азотная кислота, 10% раствор аммиака

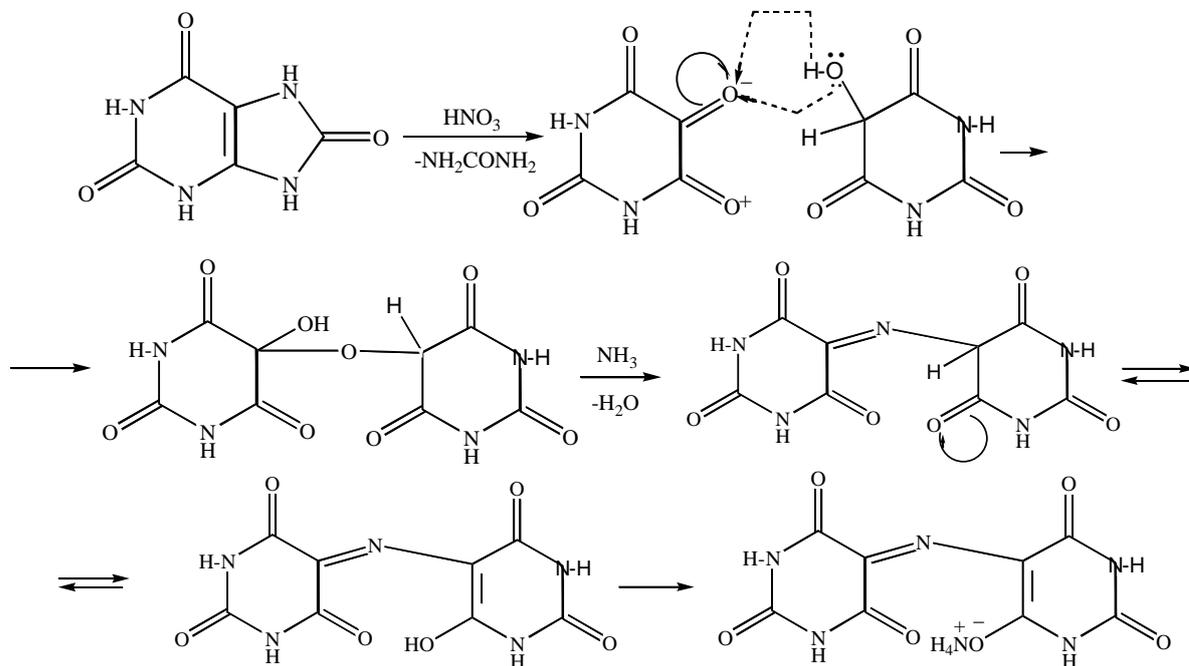
Оборудование и химическая посуда: фарфоровая чашка, шпатель, газовая горелка, пипетка

Выполнение работы:

Опыт выполняется в вытяжном шкафу!

1. В фарфоровую чашку помещают несколько кристаллов мочевой кислоты.

2. Добавляют 3-4 капли концентрированной азотной кислоты.
3. Полученную смесь осторожно упаривают над пламенем горелки досуха.
4. Образовавшийся розово-красный остаток после остывания смачивают 1-2 каплями 10%-ного раствора аммиака.
5. Наблюдают появление пурпурно-фиолетовой окраски.



Мурексидная реакция является общегрупповой реакцией на пурин и его производные.

Контрольные вопросы

1. Какие органические соединения называют шестичленными гетероциклическими соединениями с двумя гетероатомом?
2. Объясните ароматичность шестичленных гетероциклических соединений с двумя гетероатомами.
3. Охарактеризуйте электронное строение пиридазина, пиримидина и пиазина. Объясните, почему эти соединения, несмотря на наличие двух основных центров, образуют соли только с одним эквивалентом кислоты.
4. Напишите способы получения пиримидина, пиридазина, пиазина.
5. Сравните реакционную способность пиримидина и пиридина в реакциях электрофильного и нуклеофильного замещения.
6. Какие типы таутомерии характерны для барбитуровой кислоты?
7. Какие лекарственные препараты относятся к производным барбитуровой кислоты.
8. Какие гетероциклические соединения называются конденсированными?
9. Объясните нумерацию в молекуле пурина.
10. Объясните типы азота в молекуле пурина.
11. Какие химические свойства характерны для пурина?
12. Приведите строение гидроксипроизводных пурина, объясните их таутомерию.

13. Назовите метильные производные ксантина, объясните их строение.

Задание: Провести сравнительную характеристику гетероциклических соединений

Техника «Синквейн»

Вариант 1

Представители	Строение	Главный общий признак	Главное различие
Пиразол			
Пурин			

Вариант 2

Представители	Строение	Главный общий признак	Главное различие
Пиридин			
Пиримидин			

Задание к следующему занятию:

Гетероциклические соединения. Синтез 4-нитрозоантипирина.

Литература: 1. стр. 575-629.

2. стр. 188.

ЗАНЯТИЕ №12

Тема: Гетероциклические соединения. Синтез 4-нитрозоантипирина.

Цель занятия: Закрепить знания по гетероциклическим соединениям.
Сформировать знания по механизму нитрозирования на примере синтеза 4-нитрозоантипирина.

Целевые задачи: к концу занятия студент должен знать:

1. строение, ароматичность, π -избыточность и π -недостаточность гетероциклических соединений;
2. способы получения гетероциклических соединений;
3. реакционную способность гетероциклических соединений в реакциях электрофильного и нуклеофильного замещения;
4. кислотно-основные свойства гетероциклических соединений;
5. представителей гетероциклических соединений, используемых в получении лекарственных средств;
6. реакции нитрозирования, их механизм;
7. методику и принципы проведения синтеза 4-нитрозоантипирина.

Основные учебные вопросы.

1. Основная химическая посуда, используемая при синтезе 4-нитрозоантипирина, принципы ее сборки.

2. Расчет количества исходных и полученных продуктов.
3. Тип и механизм протекающей химической реакции органического синтеза.
4. Ход синтеза и очистка сырого продукта.
5. Строение, ароматичность, π -избыточность, π -недостаточность, способы получения, химические свойства гетероциклических соединений.

Лабораторная работа. Синтез 4-нитрозоантипирина.

Самостоятельная работа. Студенты:

1. выполняют синтез 4-нитрозоантипирина;
2. оформляют протокол с записями о проведенном эксперименте, наблюдениях, выводах;
3. сдают рефераты по теме: «Производные пяти- и шестичленных гетероциклических соединений, используемые в медицине»;
4. самостоятельно отвечают на индивидуальные вопросы.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

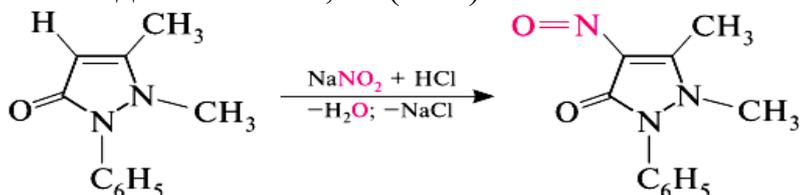
Синтез 4-нитрозоантипирина

Реактивы: антипирин – 1,9 г, 25%-ный раствор серной кислоты – 2 мл, нитрит натрия – 0,8 г, бумага йодкрахмальная

Оборудование и химическая посуда: колбы конические по 100 мл – 2 шт., колба Бунзена, воронка Бюхнера, термометр, мерный цилиндр

Выполнение работы:

1. В колбу емкостью 100 мл помещают 1,9 г антипирина.
2. Добавляют 10 мл воды.
3. В полученный раствор антипирина прибавляют 2 мл 25%-ного раствора серной кислоты.
4. В колбу добавляют измельченный лед.
5. Реакционную смесь охлаждают до 2-3°C.
6. Во второй колбе в 10 мл воды растворяют 0,8 г нитрита натрия.
7. В первую колбу постепенно, при постоянном встряхивании, добавляют раствор нитрита натрия. Температура реакционной смеси не должна превышать 2-3°C.
8. Окончание реакции определяют с помощью йодкрахмальной бумаги (капля раствора должна давать на бумаге синее пятно, не исчезающее в течение 10-15 минут).
9. Полученный осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают водой и сушат.
10. Выход синтеза \approx 1,8 г (84%).



Описание конечного продукта

4-нитрозоантипирин – кристаллическое вещество изумрудно-зеленого цвета, растворяется в воде и органических растворителях.

Контрольные вопросы

1. Напишите схему взаимодействия антипирина с азотистой кислотой.
2. Какое значение в фармацевтическом анализе имеет данная реакция?
3. Почему реакция нитрозирования протекает по положению 4?
4. Какую роль в данной реакции выполняет серная кислота?
5. Что является нитрозирующим реагентом?
6. Почему при получении 4-нитрозоантипирина из антипирина следует строго придерживаться температурного режима?
7. Как контролируется конец реакции нитрозирования?

Индивидуальные вопросы

1. Приведите структурные формулы следующих соединений: а) α -метилфуран, б) N-этилпиррол, в) тиофен-2-сульфо кислота, г) β -ацетилтиофен, д) пирролидин, е) 2,5-диметилфуран, к) 2,5-диметил-2,5-дигидрофуран, л) α -бромтиофен, м) α, α' -диметилпиррол.
2. Ароматичность и ее особенности в ряду пятичленных гетероциклов с одним гетероатомом (фуран, пиррол, тиофен). Электрофильное замещение на примере сульфирования и нитрования пиррола и тиофена. Назовите полученные соединения.
3. Реакция взаимного перехода фурана, пиррола, тиофена (реакция Юрьева). Сравните их ароматичность, отношение к минеральным кислотам. Приведите соответствующие уравнения реакций.
4. Объясните отношение фурфурола к действию минеральных кислот и приведите реакции его взаимодействия со следующими реагентами: а) Ag_2O (NH_3), б) H_2 , в) $\text{CH}_3\text{COONO}_2$, г) KOH (60%), д) NH_2NH_2 .
5. Фуран – ароматичность, получение. Напишите для фурана реакции а) сульфирования, б) гидрирование, в) окисления, г) с малеиновым ангидридом. Назовите полученные продукты.
6. Объясните, является ли фурфурол ацидофобным соединением? Объясните причины. Напишите схемы реакций фурфурола со следующими реагентами: а) NaHSO_3 , б) $\text{NH}_2\text{NHC}_6\text{H}_5$, в) HNO_3 , затем семикарбазид. Назовите полученные продукты реакций.
7. Пиррол – ароматичность, способы получения. Приведите уравнения реакций, подтверждающие слабые кислотные свойства пиррола. Назовите полученные соединения.
8. Объясните ароматичность пиррола и его отношение к минеральным кислотам. Напишите реакции взаимодействия пиррола со следующими реагентами: а) NaNH_2 , б) H_2 (Pt), в) $\text{CH}_3\text{COONO}_2$. Назовите полученные продукты.

9. Тиофен – ароматичность, π -избыточность. Приведите для тиофена реакции галогенирования, нитрования, сульфирования, восстановления.
10. Приведите три способа получения тиофена. Сравните его ароматичность с бензолом, напишите реакции его а) алкилирования, б) нитрования, в)
11. Напишите строение следующих соединений: а) 4-аминопиразол, б) 2,4-диметилтиазол, в) имидазол-4-сульфо кислота, г) 4-нитро-5-метилоксазол, д) 1,2-диазол, е) 1,3-тиазол, ж) 1,2-оксазол, з) 2,3-диметил-1-фенилпиразолон-5.
12. Пиразолон-5 – таутомерные формы. С помощью каких реакций можно получить антипирин, приведите соответствующие уравнения реакций.
13. Пиразол – ароматичность, амфотерные свойства. Приведите реакции алкилирования и ацилирования пиразола, назовите полученные продукты реакций.
14. Объясните, какое влияние на химические свойства оказывает атом азота «пиридинового» типа в молекуле пиразола с пирролом. Приведите реакции взаимодействия пиразола с а) HCl , б) CH_3Cl , в) CH_3COCl . Назовите полученные соединения.
15. Приведите последовательность реакций, с помощью которых можно получить амидопирин из антипирина. Как отличить полученные соединения? Ответ поясните.
16. Прототропная (азольная) таутомерия имидазола. Приведите реакции нитрования, сульфирования, галогенирования, алкилирования и ацилирования имидазола, назовите полученные продукты реакций.
17. Напишите уравнения реакций взаимодействия имидазола со следующими реагентами: а) HCl , б) KOH , в) CH_3I , г) CH_3COCl , д) конц. HNO_3 , е) Cl_2 . Назовите полученные продукты.
18. Напишите строение следующих соединений: а) 3-метилпиридин, б) 2-аминопиридин, в) N-оксид пиридин, г) пиридиный гидросульфат, д) γ -пиколин, е) 5-винил-2-метилпиридин, к) 2-метилхинолин, л) N-ацетилпиридиный хлорид.
19. Пиридин - ароматичность, π -недостаточность. Напишите и назовите продукты, образующиеся при взаимодействии пиридина со следующими реагентами: а) Br_2 , SO_3 , б) CH_3COCl , в) NaNH_2 , г) $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$.
20. Приведите способы получения пиридина и 2-, 3-, 4-метилпиридинов. Напишите реакции окисления полученных соединений. Назовите полученные соединения.
21. Приведите схему получения N-оксида пиридина. Сравните отношение пиридина и N-оксида пиридина к действию электрофильных реагентов, напишите их схемы нитрования и сульфирования. Ответ поясните.
22. Барбитуровая кислота – получение, её таутомерные формы. Приведите последовательность реакций, с помощью которых из барбитуровой кислоты можно получить пиримидин.

23. Получение пиридина из малонового эфира и мочевины. Сравните реакционную способность пиридина и пиридина в реакциях электрофильного замещения. Напишите реакции взаимодействия пиридина с: а) CH_3Cl , б) CH_3COCl , в) NaNH_2 , г) $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_3$, HgSO_4 .
24. Получение хинолина методом Скраупа. Приведите реакции сульфирования, окисления, нитрования, галогенирования, восстановления и аминирования.
25. Последовательностью каких реакций из анилина можно получить хинолин (метод Скраупа). Приведите реакции окисления и восстановления хинолина и назовите полученные продукты.
26. Предложите схему синтеза 5-НОК (8-гидрокси-5-нитрохинолин) из хинолина. Приведите реакции окисления и восстановления хинолина. Назовите все полученные продукты реакций.
27. Шестичленные гетероциклические соединения с одним атомом азота: пиридин, хинолин, акридин – основные свойства. Приведите реакции сульфирования, нитрования и галогенирования для пиридина.
28. Сравните основные свойства хинолина и пиридина. Напишите реакции взаимодействия хинолина со следующими реагентами: а) HCl , б) H_2SO_4 (на холоду), в) CH_3I , г) NaNH_2 , д) KOH . Назовите продукты.
29. Напишите схемы реакций никотиновой кислоты со следующими реагентами: 1) HCl , 2) CH_3I , 3) NaOH (H_2O), 4) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (H^+), 5) SOCl_2 , 6) t^0 . Назовите продукты.
30. Пурин – ароматичность, получение. Приведите реакции, подтверждающие кислотные-основные свойства пурина.
31. Пурин – строение, номенклатура, кислотно-основные свойства. Напишите реакции взаимодействия перина со следующими реагентами: а) CH_3Cl , б) CH_3COCl .
32. N-метилированные ксантины - кофеин, теofilлин, теобромин. Приведите их строение, назовите по международной номенклатуре. Объясните их кислотные свойства.
33. Ксантин и гипоксантин – их таутомерные формы. С помощью каких реакций можно доказать амфотерный характер ксантина и гипоксантина, приведите соответствующие уравнения реакций.
34. Мочевая кислота - таутомерные формы, кислотные свойства. Приведите последовательность реакций, с помощью которых можно получить из мочевой кислоты пурин.

Задание к следующему занятию:

Моносахариды. Свойства глюкозы.

Упражнения № 1, 3, 4 (а), 5, 10, 11 (стр. 210-211)

Опыты № 168, 169, 171, 173, 174, 177

Литература: 1. стр.647-670.

2. стр. 208-217.

ЗАНЯТИЕ №13

Тема: Моносахариды. Свойства глюкозы.

Цель занятия: Сформировать знания стереохимического строения, таутомерных форм и закономерностей реакционной способности моносахаридов.

Целевые задачи: к концу занятия студент должен знать:

1. классификацию моносахаридов;
2. стереоизомерию моносахаридов и основные понятия «D-, L-конфигурация», «энантимеры», «диастереомеры», «эпимеры»;
3. цикло-оксотаутомерию моносахаридов и явление мутаротации;
4. правила перехода от проекционных формул Колли-Толленса к формулам Хеуорса;
5. способы получения моносахаридов;
6. реакционную способность моносахаридов;
7. качественные реакции моносахаридов.

Основные учебные вопросы.

1. Моносахариды – классификация, номенклатура.
2. Стереоизомерия моносахаридов. Отнесение к D-, L-стереохимическому ряду. Энантимеры, диастереомеры, эпимеры.
3. Циклическое строение моносахаридов. Правила перехода от проекционных формул Колли-Толленса к формулам Хеуорса. Аномеры.
4. Цикло-оксотаутомерия моносахаридов. Явление мутаротации.
5. Способы получения моносахаридов.
6. Химические свойства моносахаридов.
 - 6.1. реакции с участием открытых форм (реакции окисления и восстановления, эпимеризация в щелочной среде, реакции присоединения и присоединения-отщепления);
 - 6.2. реакции с участием циклических форм (реакции полуацетального гидроксила – образование гликозидов; реакции спиртовых групп – образование простых и сложных эфиров, их отношение к гидролизу; взаимодействие с гидроксидом меди при комнатной температуре).

Лабораторная работа. Свойства глюкозы.

Самостоятельная работа (выполняется при подготовке к занятию).

Способы получения моносахаридов.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

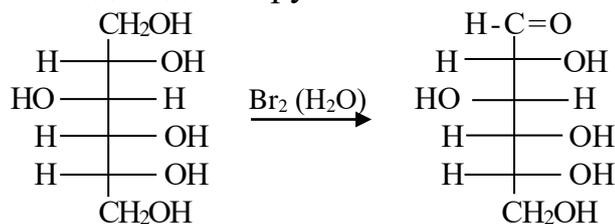
Опыт 1. Образование монозы при окислении многоатомного спирта

Реактивы: маннит (сорбит), насыщенная бромная вода, 10% раствор гидроксида натрия, раствор сульфата меди (II)

Оборудование и химическая посуда: шпатель, пробирки, пипетка, водяная баня, газовая горелка

Выполнение работы:

1. В пробирке 0,1-0,2 г маннита (сорбита) растворяют в 2 мл воды.
2. Добавляют 8-10 мл бромной воды.
3. Нагревают на кипящей водяной бане до обесцвечивания. Если окраска не исчезает, продолжают нагревание в пламени горелки.
4. К охлажденному бесцветному раствору добавляют раствор щелочи и несколько капель раствора сульфата меди (II).
5. Полученный голубой осадок гидроксида меди (II) при взбалтывании растворяется, образуя раствор синего цвета.
6. Раствор нагревают.
7. Выпадает осадок красного цвета, что объясняется появлением в продуктах альдегидной группы:



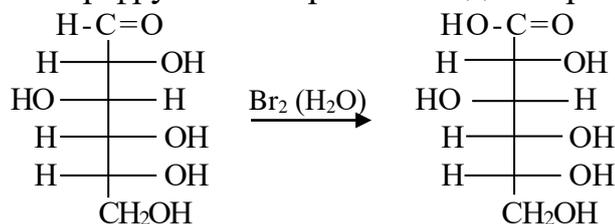
Опыт 2. Окисление моносахаридов бромной водой

Реактивы: 1% растворы глюкозы и фруктозы, бромная вода

Оборудование и химическая посуда: пробирки, пипетка, водяная баня, газовая горелка

Выполнение работы:

1. В одну пробирку наливают 1 мл 1%-ного раствора глюкозы, во вторую – 1%-ный раствор фруктозы.
2. В каждую пробирку добавляют по 5 мл бромной воды.
3. Смесь нагревают на кипящей водяной бане в течение 15 мин.
4. Раствор глюкозы с бромной водой обесцвечивается, что указывает на процесс окисления глюкозы с образованием глюконовой кислоты. Н
5. Раствор фруктозы с бромной водой окраску не изменяет.



Опыт 3. Доказательства наличия α -гликольного фрагмента в глюкозе

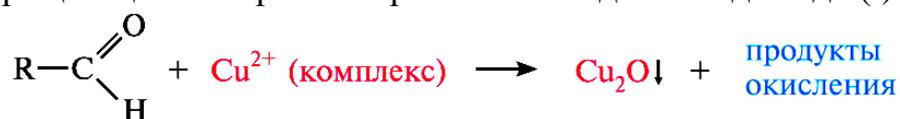
Реактивы: 0,5% раствор глюкозы, 10% раствор гидроксида натрия, 2% раствор сульфата меди (II)

Оборудование и химическая посуда: пробирки, пипетка, газовая горелка

Выполнение работы:

1. В пробирку помещают 6 капель 10%-ного раствора гидроксида натрия и 1 каплю 2%-ного раствора сульфата меди (II).

2. Наблюдают образование синего осадка гидроксида меди (II).
3. При добавлении 1 капли 0,5%-ного раствора глюкозы осадок быстро растворяется с образованием прозрачного синего раствора. Данная реакция подтверждает наличие α -гликольного фрагмента в молекуле глюкозы.
4. К полученному раствору сахара меди (II) синего цвета прибавляют несколько капель воды так, чтобы высота жидкости в пробирке составляла 20 мм.
5. Пробирку держат наклонно и осторожно нагревают в пламени горелки верхнюю часть раствора.
6. Наблюдают переход синей окраски раствора в зеленую, а затем его обесцвечивание.
7. Одновременно появляется желтый осадок гидроксида меди (I), превращающийся в красно-коричневый осадок оксида меди (I).



Опыт 4. Действие фуксинсернистой кислоты на глюкозу

Реактивы: 1% раствор глюкозы, формалин, насыщенный раствор фуксинсернистой кислоты

Оборудование и химическая посуда: пробирки, пипетка

Выполнение работы:

1. В две пробирки вливают по 1 мл раствора фуксинсернистой кислоты.
2. В первую пробирку добавляют формалин, во вторую – раствор глюкозы.
3. Вскоре в первой пробирке появляется розово-фиолетовое окрашивание, вторая остается бесцветной.

Глюкоза, как и другие моносахариды, представляет в растворе равновесную смесь нескольких таутомерных форм, в которой открытая форма содержится в незначительном количестве. Поэтому глюкоза не дает некоторых характерных реакций на альдегидную группу (не образует бисульфитные производные, не дает реакцию с фуксинсернистой кислотой).

Опыт 5. Действие раствора Фелинга на глюкозу

Реактивы: 5% раствор глюкозы, сульфат меди (II), сегнетова соль, 10% раствор гидроксида натрия

Оборудование и химическая посуда: пробирки, пипетка

Выполнение работы:

1. В пробирку помещают 2 капли водного раствора сульфата меди (II) и 2 капли щелочного раствора сегнетовой соли – калиево-натриевой соли винной кислоты.
2. Наблюдают выделение голубого осадка гидроксида меди (II), который с сегнетовой солью образует водорастворимый комплекс синего цвета.

3. Затем в пробирку добавляют 3 капли 5%-ного раствора глюкозы и смесь нагревают до кипения. Наблюдают постепенное обесцвечивание раствора и образование красно-коричневого осадка оксида меди (I).

Опыт 6. Реакция Селиванова на кетозы

Реактивы: 1% растворы глюкозы, фруктозы, реактив Селиванова (0,01 г резорцина в смеси 10 мл воды и 10 мл конц. хлороводородной кислоты)

Оборудование и химическая посуда: пробирки, пипетка, водяная баня, газовая горелка

Выполнение работы:

1. В две отдельные пробирки помещают по 2 мл свежеприготовленного реактива Селиванова.

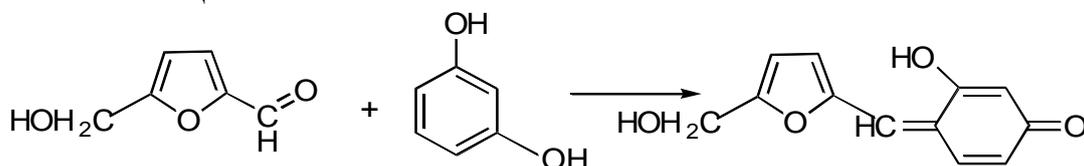
2. В одну из пробирок вносят 0,5 мл раствора глюкозы, в другую – 0,5 мл раствора фруктозы.

3. Пробирки помещают на 2 мин в кипящую водяную баню.

4. В пробирке с фруктозой в отличие от глюкозы наблюдают быстрое появление красного окрашивания раствора.

5. При последующем нагревании пробирок в пламени горелки до кипения окрашенный раствор мутнее и выделяется осадок.

Реакция обусловлена образованием 5-гидроксиметилфурфуrolа, который под влиянием концентрированной соляной кислоты конденсируется в окрашенное вещество.



Кетозы в условиях опыта превращаются в 5-гидроксиметилфурфуrol в 15-20 раз быстрее, чем альдозы, что и обуславливает быстроту появления окраски и ее интенсивность в растворе фруктозы. Альдогексозы в этих условиях лишь при длительном кипячении приобретают слабо-розовую окраску.

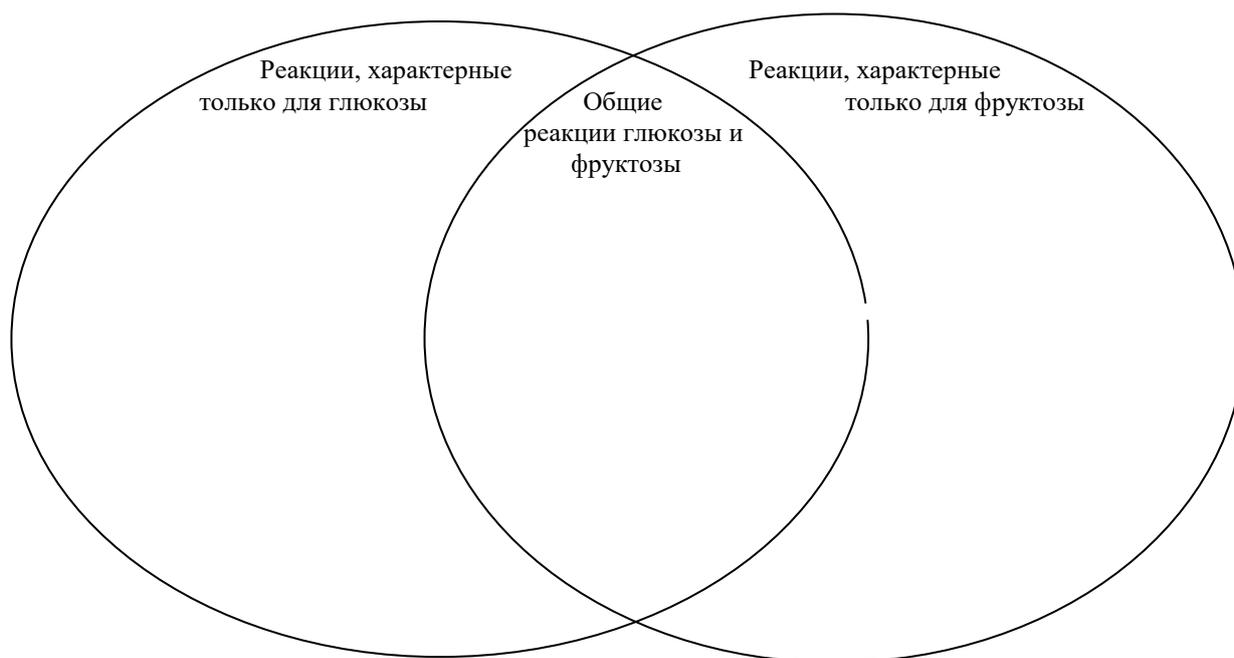
Контрольные вопросы

1. Какие органические соединения называют углеводами?
2. На какие группы классифицируются углеводы?
3. Что такое моносахариды?
4. В чём состоит различное строение молекул глюкозы и фруктозы?
5. В каких формах могут существовать моносахариды?
6. Объясните правила перехода от проекционных формул Фишера, Колли-Толленса к формулам Хеуорса.
7. Что такое мутаротация? Что является ее причиной?
8. Объясните стереоизомерию моносахаридов. Дайте определение «энантиомеры», «диастереомеры», «эпимеры», «аномеры».

9. Циклическое строение моносахаридов. Правила перехода от проекционных формул Колли-Толленса к формулам Хеуорса. Аномеры.
10. Какие способы получения моносахаридов вы знаете?
11. Какие химические свойства характерны для моносахаридов?
12. С помощью каких реакций можно доказать наличие карбонильной группы в моносахаридах?
13. С помощью каких реакций можно отличить глюкозу от фруктозы?
14. Почему фруктоза, являясь кетогексозой, вступает в реакцию «серебряного зеркала»?
15. С помощью какой реакции можно доказать, что в молекуле глюкозы имеются пять гидроксогрупп?
16. Что наблюдается при взаимодействии глюкозы со свежеприготовленным раствором сульфата меди (II) при обычных условиях и при нагревании? Ответ поясните.

Задание: Составить диаграмму «Венна» по свойствам глюкозы и фруктозы.

Диаграмма «Венна»



Задание к следующему занятию:

Дисахариды. Свойства восстанавливающихся (лактоза) и невосстанавливающихся (сахароза) дисахаридов.

Упражнения № 3, 4, 5, 6, 10, 16 (стр. 219-220).

Опыты № 178, 179, 180, 181.

Литература: 1. стр.672-678.
2. стр. 218-222.

ЗАНЯТИЕ №14

Тема: Дисахариды. Свойства восстанавливающихся (лактоза) и невосстанавливающихся (сахароза) дисахаридов.

Цель занятия: Сформировать знания стереохимического строения, таутомерных форм и закономерностей реакционной способности дисахаридов.

Целевые задачи: к концу занятия студент должен знать:

1. классификацию дисахаридов;
2. цикло-оксотаутомерию восстанавливающихся дисахаридов и явление мутаротации;
3. химические свойства, характерные только для восстанавливающихся дисахаридов;
4. общие химические свойства восстанавливающихся и невосстанавливающихся дисахаридов;
5. явление инверсии.

Основные учебные вопросы.

1. Классификация, номенклатура дисахаридов.
2. Общие химические свойства восстанавливающихся и невосстанавливающихся дисахаридов.
 - 2.1. Гидролиз лактозы, целлобиозы, мальтозы, сахарозы.
 - 2.2. Инверсия, инвертный сахар.
 - 2.3. Реакции алкилирования и ацилирования.
 - 2.4. Взаимодействие с гидроксидом меди (II) на холоду.
3. Химические свойства восстанавливающихся дисахаридов.
4. Цикло-оксотаутомерия лактозы, целлобиозы, мальтозы. Мутаротации.
5. Реакции окисления бромной водой, раствором Фелинга, реактивом Толленса, гидроксидом меди (II) при нагревании.
6. Реакции присоединения (с водородом, циановодородом и др.).
7. Реакции присоединения-отщепления с гидросиламином, фенилгидразином. Образование озаонов.

Лабораторная работа. Свойства восстанавливающихся (лактоза) и невосстанавливающихся (сахароза) дисахаридов.

Самостоятельная работа (выполняется при подготовке к занятию).

Цикло-оксотаутомерия дисахаридов.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Опыт 1. Доказательство наличия гидроксильных групп в дисахаридах и их восстанавливающей способности

Реактивы: 1%-ные растворы лактозы и сахарозы, 2% раствор сульфата меди (II), 10% раствор гидроксида натрия водный раствор пиридина, 1% раствор хлорида железа (III)

Оборудование и химическая посуда: пробирки, пипетка, газовая горелка

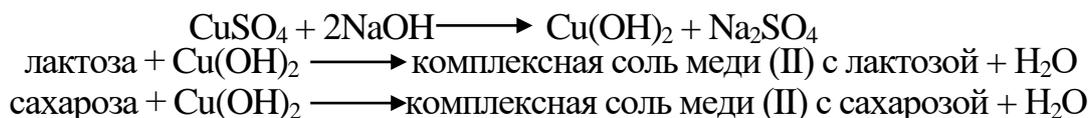
Выполнение работы:

1. В одну из пробирок помещают 1 каплю 1%-ного раствора сахарозы, в другую – лактозы.

2. В обе пробирки добавляют 4 капли 10%-ного раствора гидроксида натрия и 1 каплю 2%-ного раствора сульфата меди (II).

3. В обеих пробирках наблюдают выделение ярко голубой осадка гидроксида меди (II), который растворяется при последующем встряхивании пробирки.

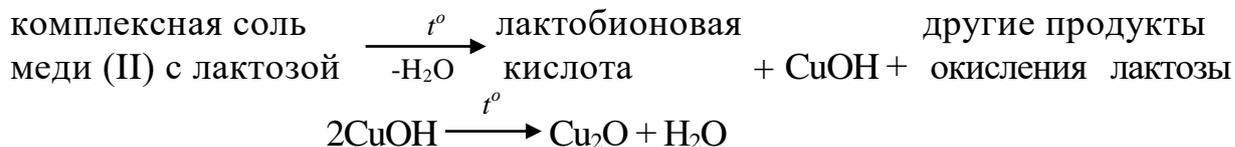
4. Образуется прозрачный синий раствор комплексной соли меди (II) с лактозой в одной пробирке и раствор комплексной соли меди (II) с сахарозой:



5. В комплексные соли меди (II) с лактозой и сахарозой приливают по 2 мл воды.

6. Пробирки взбалтывают и осторожно нагревают.

7. В пробирке с лактозой наблюдают образование осадка, окраска которого изменяется от желтой до красно-коричневой, во второй пробирке с комплексной солью сахарозы и меди никаких видимых изменений не происходит, так как сахароза не обладает восстанавливающими свойствами.



Опыт 2. Получение сахара кальция

Реактивы: 20% раствор сахарозы, известковое молоко

Оборудование и химическая посуда: пробирки, мерный цилиндр, обыкновенная воронка, фильтровальная бумага, газовая горелка

Выполнение работы:

1. В пробирку наливают 5 мл 20%-ного раствора сахарозы.

2. Добавляют 5 мл известкового молока.

3. Пробирку взбалтывают (часть извести должна остаться нерастворенной).

4. Раствор фильтруют.

5. При кипячении фильтрата осаждается труднорастворимый трехкальциевый сахарат $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \cdot 3\text{CaO} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Опыт 3. Гидролиз сахарозы

Реактивы: 2% раствор сахарозы, 10% раствор серной кислоты, раствор Фелинга, концентрированная соляная кислота, резорцин

Оборудование и химическая посуда: пробирки, пипетка, водяная баня, газовая горелка, лакмусовая бумага

Выполнение работы:

1. В пробирку наливают 2-3 мл 2%-ного раствора свекловичного сахара.
2. Добавляют 2-3 капли разбавленной серной кислоты.
3. Раствор нагревают на кипящей водяной бане в течение 5-10 мин.
4. Затем охлаждают.
5. Доводят до слабощелочной реакции (проба на лакмус).
6. Содержимое пробирки делят на 2 пробирки.
7. В одну пробирку добавляют раствор Фелинга – наблюдается образование красного осадка оксида меди (I).
8. Во вторую пробирку добавляют кристаллик резорцина, 1 мл соляной кислоты и нагревают до кипения – появляется красноватое окрашивание, указывающее на образование фруктозы.

Сахароза состоит из двух моносахаридов – глюкозы и фруктозы, связанных гликозидной связью, которая легко расщепляется при гидролизе с образованием свободных глюкозы и фруктозы.

Контрольные вопросы

1. Какие углеводы называют дисахаридами?
2. На какие группы классифицируются дисахариды? Их номенклатура.
3. В чем отличие восстанавливающихся и невосстанавливающихся дисахаридов друг от друга?
4. В каких формах могут существовать восстанавливающиеся дисахариды?
5. Назовите общие химические свойства дисахаридов.
6. Какие продукты образуются при гидролизе дисахаридов?
7. Что такое инверсия? Что является ее причиной?
8. Какие химические свойства характерны только восстанавливающимся дисахаридов?
9. С помощью каких реакций можно доказать наличие гидроксильных групп в дисахаридах?
10. С помощью каких реакций можно доказать наличие карбонильной группы в восстанавливающимся дисахаридах?
11. Назовите основные способы выделения дисахаридов.

Задание: Разобрать ситуационную задачу («Кейс-стади»).

«Пища для мозга». Сахароза относится к числу наиболее распространенных дисахаридов. Она имеет чрезвычайно важное значение в жизни человека. Известный советский ученый П.М.Жуковский чрезвычайно высоко оценил роль сахаров в развитии человеческой цивилизации: «В развитии человеческой культуры на земле сахару принадлежит огромная роль, конечно, не непосредственное, а через его физиологическое действие на весь организм человека. Начиная с раннего детства и до старости, мы испытываем глубокую потребность в сахаре. Там, где надо приложить много физической и

умственной энергии, где необходимо сохранять хорошую память, сахар незаменим». Во всем мире сахарозу получают, как правило, из сахарного тростника или сахарной свеклы. Древняя Бенгалия явилась родиной сахарного тростника. В России первоначально сахар продавали в аптеках. В России первые свекловичные сахаропроизводящие предприятия появились в 1801-02 годах. В начале 20 века в течение года человек съедал 2 кг сахара, сейчас – 40 кг.

Задание.

1. Прочитайте внимательно текст параграфа о сахарозе. Составьте список растений, содержащих сахарозу.

2. Обрисуйте в общих чертах способ извлечения сахарозы из свеклы или других растений. Составьте схему, которая показывает процесс получения сахара.

3. Проведите эксперимент, доказывающий состав и строение сахарозы:

а) реакция с гидроксидом меди (II) без нагревания и при нагревании;

б) реакция с «известковым молоком».

4. Проанализируйте особенности строения сахарозы и составьте перечень основных свойств сахарозы с точки зрения связи свойств со строением как представителя дисахаридов. Предложите план эксперимента, позволяющий отличить сахарозу от других углеводов.

5. На основе дополнительной информации оцените значимость сахарозы для современного человека.

6. Выскажите критические суждения по поводу названия диетологами сахара «белой смертью», согласитесь или опровергните. Составьте в виде рекламы рекомендации правильного использования человеком сахара.

Задание к следующему занятию:

Полисахариды. Свойства крахмала и целлюлозы.

Упражнения № 20 (стр. 221)

Опыты № 182, 183, 184, 185

Литература: 1. стр.678-685.

2. стр. 222-224.

ЗАНЯТИЕ №15

Тема: Полисахариды. Свойства крахмала и целлюлозы.

Цель занятия: Сформировать знания о закономерностях и особенностях химического поведения полисахаридов во взаимосвязи с их структурой.

Целевые задачи: к концу занятия студент должен знать:

1. классификацию полисахаридов;

2. строение крахмала и целлюлозы;

3. гидролиз полисахаридов;

4. производные целлюлозы – ксантогенат, ацетилцеллюлоза, нитроцеллюлоза, карбоксиметилцеллюлоза.

Основные учебные вопросы.

1. Полисахариды – определение, классификация.
2. Крахмал, составные части крахмала (амилоза, амилопектин). Гликоген. Химические свойства крахмала (реакции исчерпывающего метилирования, ацетилирования). Ступенчатый гидролиз крахмала.
3. Целлюлоза – строение, отношение к гидролизу.
4. Действие щелочи на целлюлозу.
5. Получение сложных эфиров с азотной кислотой, уксусным ангидридом. Получение ксантогената целлюлозы.
6. Получение карбоксиметилцеллюлозы, диэтиламиноэтил-целлюлозы.
7. Гетерополисахариды.

Лабораторная работа. Свойства крахмала и целлюлозы.

Самостоятельная работа (выполняется при подготовке к занятию).

Гетерополисахариды – гиалуроновая кислота, гепарин, хондроитинсульфат.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Опыт 1. Получение крахмального клейстера

Реактивы: крахмал

Оборудование и химическая посуда: пробирки, стеклянная палочка, газовая горелка, стакан емкостью 50 мл

Выполнение работы:

1. В пробирку насыпают около 1 г сухого крахмала.
2. Добавляют 5-6 мл воды и взбалтывают.
3. Дают смеси отстояться и сливают воду.
4. Повторяют промывание крахмала новыми порциями воды еще 2-3 раза.
5. Добавив последнюю порцию воды и хорошо взболтав смесь, наливают суспензию крахмала в стакан с 50 мл воды, нагретой до кипения.
6. Образуется почти прозрачный, слегка опалесцирующий крахмальный клейстер.
7. Охлаждают раствор и используют его для последующих реакций.

Опыт 2. Качественная реакция на крахмал

Реактивы: 0,5% раствор крахмального клейстера, раствор йода в йодиде калия

Оборудование и химическая посуда: пробирки, пипетка, газовая горелка

Выполнение работы:

1. В пробирку помещают 5 капель 0,5%-ного раствора крахмального клейстера (из предыдущего опыта).

2. Добавляют 1 каплю раствора йода в йодиде калия.
3. Наблюдают появление интенсивно-синей окраски раствора.
4. При нагревании окрашенного раствора крахмала с йодом окраска исчезает, а при охлаждении появляется вновь.
5. Крахмал представляет собой смесь двух олигосахаридов – амилозы (20%) и амилопектина (80%). Молекулы амилозы в комплексах с йодом образуют вокруг молекулы йода спираль, при нагревании спираль амилозы раскручивается.

Опыт 3. Взаимодействие крахмала с гидроксидом меди (II)

Реактивы: 0,5% раствор крахмального клейстера, 10% раствор гидроксида натрия, 5% раствор сульфата меди (II)

Оборудование и химическая посуда: пробирки, пипетка, водяная баня, газовая горелка

Выполнение работы:

1. К 1-2 мл клейстера добавляют несколько капель 10%-ного раствора гидроксида натрия и 1-2 капли 5%-ного раствора сульфата меди (II).
2. Смесь нагревают в кипящей воде 2-3 мин.
3. Раствор остается почти неокрашенным, голубые хлопья нерастворившегося гидроксида меди (II) при нагревании чернеют, красный или желтый осадок не образуются.

В очень длинных цепях молекул крахмала свободные гликозидные гидроксильные группы расположены лишь на концах цепи, то есть относительное количество их в молекуле очень мало, поэтому крахмал не дает реакций со щелочью, не восстанавливает гидроксид меди.

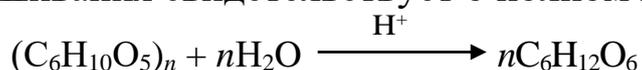
Опыт 4. Кислотный гидролиз крахмала

Реактивы: 0,5% раствор крахмального клейстера, 10% раствор гидроксида натрия, 5% раствор сульфата меди (II), раствор йода в йодиде калия

Оборудование и химическая посуда: пробирки, пипетка, водяная баня, газовая горелка, предметное стекло

Выполнение работы:

1. В пробирку помещают 1 мл 0,5%-ного раствора крахмального клейстера.
2. Добавляют 10 капель 10%-ного раствора серной кислоты.
3. Нагревают на водяной бане в течение 20 мин.
4. Раствор становится прозрачным.
5. Каплю раствора наносят на предметное стекло и смешивают с 1 каплей йода в йодиде калия. Отсутствие интенсивного синего окрашивания свидетельствует о полном гидролизе крахмала



Наличие глюкозы можно доказать реакцией взаимодействия с гидроксидом меди (II).

Опыт 5. Взаимодействие целлюлозы с щелочью

Реактивы: концентрированный раствор гидроксида натрия, 10% раствор серной кислоты

Оборудование и химическая посуда: пробирки, пипетка, водяная баня, газовая горелка, фильтровальная бумага,.

Выполнение работы:

1. Возьмите две пробирки, одну наполните водой, а другую - концентрированным щелочным раствором.

2. Отрежьте две одинаковые полоски фильтровальной бумаги длиной 1,5-2 см на 2–3 см длиннее высоты пробирки и сложите их пополам по длине, чтобы они легко упали в пробирку.

3. Затем одну из полосок опускают в водный раствор, другую - на дно щелочного раствора и выжидают 5 минут.

4. Затем первую бумажную полоску вынимают из воды, воду выжимают между фильтровальной бумагой и сушат.

5. Вторую полоску также берут из щелочного раствора и погружают в воду, раствор серной кислоты и снова воду, соответственно. Фильтр вставляют в бумагу, осушают и сушат.

6. После высыхания бумажных полос сравнивается их длина, плотность и состояние поверхности.

7. В эксперименте едкая щелочь абсорбируется целлюлозой и частично связывается с ней. Это заставляет целлюлозу набухать, а волокна утолщаться и укорачиваться. Щелочь можно удалить путем промывки позже. Этот тип переработанной целлюлозы окрашивает лучше, чем непереработанная целлюлоза.

Опыт 6. Растворение целлюлозы в реактиве Швейцера

Реактивы: целлюлоза (хлопок или фильтровальная бумага), реактив Швейцера, 8% раствор соляной кислоты

Оборудование и химическая посуда: пробирки, пипетка, водяная баня, газовая горелка,.

Выполнение работы:

1. Добавьте в раствор небольшое количество ваты или фильтровальной бумаги.

2. Налейте 3-4 мл швейцарского реагента и встряхните.

3. Хлопок тает, образуя темно-синюю жидкость.

4. Если к этому раствору добавить раствор соляной кислоты, целлюлоза отделяется в виде белого осадка.

5. Швейцарский реагент растворяет целлюлозу и вступает с ней в реакцию с образованием комплексного соединения в виде глицерата меди.

6. Под воздействием соляной кислоты этот комплекс разлагается и высвобождается свободная целлюлоза. Эта целлюлоза по составу аналогична оригиналу, но не имеет характерной волокнистой структуры натуральной целлюлозы, поэтому ее можно получить в виде пряжи любой толщины.

Контрольные вопросы

1. Какие органические соединения называют полисахаридами?
2. На какие группы классифицируются полисахариды?
3. В чем отличие крахмала, гликогена и целлюлозы?
4. Объясните реакционную способность крахмала и целлюлозы.
5. Какие продукты образуются при гидролизе полисахаридов?
6. Способны ли мутаротировать растворы полисахаридов?
7. С помощью каких реакций можно доказать наличие гидроксильных групп в полисахаридах?
8. Назовите качественную реакцию на крахмал?
9. Какие реагенты способны растворять целлюлозу?
10. Назовите производные целлюлозы, применяемые в медицине.

Задание: Провести сравнительную характеристику полисахаридов.

Техника «Синквейн»

Представители	Строение	Главный общий признак	Главное различие
Крахмал			
Целлюлоза			

Задание к следующему занятию:

Углеводы. Синтез N-гликозида белого стрептоцида

Литература: 1. стр.647-685.
2. стр. 249-251.

ЗАНЯТИЕ №16

Тема: Углеводы. Синтез N-гликозида белого стрептоцида.

Цель занятия: Сформировать знания о реакционной способности гликозидов и способах их получения, закрепить знания о углеводах.

Целевые задачи: к концу занятия студент должен знать:

1. реакции образования гликозидов;
2. отношение гликозидов к гидролизу;
3. типы гликозидов;
4. химическую посуду, используемую при органическом синтезе и принципы её сборки;

5. реакцию синтеза, её механизм и условия протекания;
6. методы идентификации синтезируемого вещества.

Основные учебные вопросы.

1. Углеводы, их классификация.
2. Моносахариды, строение, стереоизомерия.
3. Циклические формы моносахаридов, таутомерия.
4. Производные моносахаридов – гликозиды, их классификация.
5. Реакции образования гликозидов.
6. Отношение гликозидов к гидролизу.
7. Химическая посуда, используемая при органическом синтезе.
8. Принципы сборки приборов для работы по органическому синтезу.
9. Расчет количества исходных и полученных продуктов.
10. Тип и механизм протекающей химической реакции органического синтеза.
11. Ход синтеза и очистка сырого продукта.

Лабораторная работа. Синтез N-гликозида белого стрептоцида.

Самостоятельная работа. Студенты:

1. выполняют синтез N-гликозида белого стрептоцида;
2. оформляют протокол с записями о проведенном эксперименте, наблюдениях, выводах;
3. сдают рефераты по теме: «Углеводы»;
4. самостоятельно отвечают на индивидуальные вопросы.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

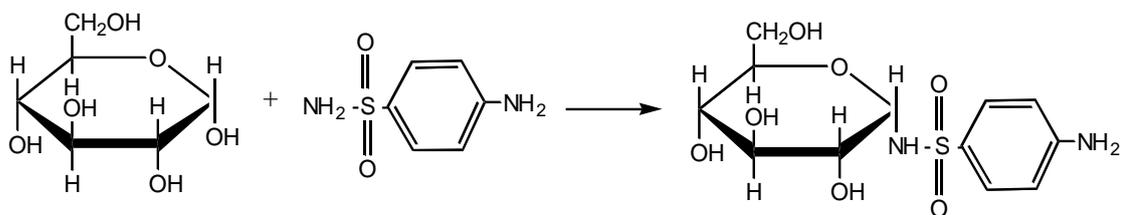
Синтез N-гликозида белого стрептоцида

Реактивы: глюкоза – 2,5 г, белый стрептоцид – 2,4 г, концентрированная соляная кислота HCl – 1 капля, смесь диэтилового эфира и этилового спирта

Оборудование и химическая посуда: стакан емкостью 150 мл, колбы конические емкостью 50 мл – 2 шт, воронка Бюхнера, колба Бунзена, водяная баня, кристаллизатор, газовая горелка

Выполнение работы:

1. В стакан емкостью 150 мл всыпают 2,5 г глюкозы.
2. Вливают 25 мл теплой воды.
3. Смесь перемешивают до полного растворения глюкозы.
4. Затем в раствор глюкозы порциями добавляют 2,4 г белого стрептоцида.
5. Реакционную смесь тщательно перемешивают.
6. Реакционную смесь нагревают в течение 30 минут на водяной бане.
7. В охлажденную реакционную смесь добавляют 1 каплю концентрированной хлороводородной кислоты.
8. Образуются белые кристаллы, которые отфильтровывают на воронке, промывают смесью диэтилового эфира и этилового спирта.
9. Выход \approx 18 г.



Описание конечного продукта

N-гликозид белого стрептомицида – бесцветное кристаллическое вещество без запаха, не растворяется в этиловом спирте, диэтиловом эфире, умеренно растворяется в воде.

Контрольные вопросы

1. Какие соединения называются углеводами? Их классификация.
2. Какие углеводы называются моносахаридами? Их классификация.
3. Объясните циклические формы моносахаридов, таутомерия.
4. Какие производные моносахаридов называют гликозидами? Их классификация.
5. При взаимодействии с какими реагентами моносахариды образуют гликозиды?
6. Объясните отношение гликозидов к гидролизу.
7. Что образуется при взаимодействии глюкозы с белым стрептомицидом?
8. Какое значение в фармацевтическом анализе имеет данная реакция?
9. Какую роль в данной реакции выполняет хлороводородная кислота?

Индивидуальные вопросы

1. Напишите структурные формулы следующих соединений: а) L-фруктоза, б) D-фруктоза, в) L-глюкоза, г) D-глюкоза. Объясните их отношение к D- и L-ряду. На их примере дайте объяснение понятиям «энантиомер», «эпимер».
2. Приведите таутомерные формы D-глюкозы и напишите реакции ее взаимодействия с: а) HCN, б) CH₃OH, в) (CH₃CO₂)₂O, назовите полученные продукты реакций.
3. Приведите строение следующих соединений и объясните их отношение друг к другу: L-ксилоза, D-арабиноза, D-ксилоза, D-рибоза. Дайте определение понятиям «энантиомер», «диастереомер», «аномер», «эпимер».
4. Моносахариды - классификация, стереоизомерия, способы получения.
5. Таутомерные формы D-глюкозы, объясните явление мутарации. Приведите реакции взаимодействия галактозы с а) CH₃OH (HCl сух.), б) NH₂NHC₆H₅.
6. Цикло-оксо-таутомерия D-маннозы, явление мутарации. Дайте определение понятию «аномер».
7. Таутомерия D-фруктозы. Объясните явление мутарации. Напишите реакции взаимодействия D-фруктозы с а) C₂H₅OH (HCl), б) CH₃I и назовите полученные продукты.
8. Объяснить причины, почему фруктоза, являясь кетозой, вступает в реакцию «серебряного зеркала». Ответ пояснить соответствующими превращениями.

9. На примере D-глюкозы объясните превращение моносахаридов в щелочной среде (эпимеризация). Напишите реакции взаимодействия D-глюкозы с а) HCN, б) CH₃OH (HCl), в) H₂.
10. Напишите реакции взаимодействия D-глюкозы со следующими реагентами: 1) HNO₃, 2) [Ag[NH₃]₂OH], 3) NH₂OH, 4) C₂H₅OH (HCl сухой), 5) (CH₃CO)₂O с последующим гидролизом. Назовите полученные соединения.
11. На примере D-глюкозы приведите реакции окисления моносахаридов – получение альдоновых, альдаровых и уроновых кислот.
12. Приведите реакции взаимодействия D-маннозы со следующими реагентами: 1) [H], 2) Br₂, H₂O, 3) NH₂OH, 4) C₂H₅OH (HCl сух.), 5) CH₃I с последующим гидролизом. Назовите полученные соединения.
13. Дайте определение понятиям «восстанавливающие» и «невосстанавливающие» дисахариды, приведите примеры, их отличительные реакции.
14. Таутомерия мальтозы, явление муторатации. Напишите реакции взаимодействия мальтозы с: а) Br₂ (H₂O), б) CH₃I, назовите полученные соединения.
15. Приведите реакции взаимодействия лактозы со следующими реагентами: а) [H], б) Br₂, в) C₆H₅NHNH₂, г) CH₃I, с последующим гидролизом. Назовите полученные соединения.
16. Таутомерные формы лактозы, муторатация. Приведите реакции взаимодействия лактозы со следующими реагентами: а) CH₃OH (HCl), б) CH₃I и назовите полученные продукты реакций.
17. Таутомерные формы целлобиозы, объясните явление муторатации. Напишите реакции взаимодействия целлобиозы с: а) HCN, б) NH₂OH.
18. С помощью каких реакций можно доказать восстанавливающие свойства мальтозы? Приведите соответствующие уравнения реакций.
19. Сахароза – строение, инверсия. Напишите реакции алкилирования и ацилирования сахарозы с последующим гидролизом. Назовите полученные соединения.
20. Сахароза – строение. Характерно ли явление муторатации для сахарозы, объясните причины. Приведите реакции взаимодействия сахарозы с а) гидроксидом меди (II) на холоду и б) алкилирование с последующим гидролизом
21. С помощью каких реакций можно отличить лактозу от сахарозы? Приведите соответствующие уравнения реакций.
22. Полисахариды – классификация. Составные части крахмала – амилоза и амилопектин, их отношение к гидролизу.
23. Крахмал – строение, отношение к гидролизу. Для продукта гидролиза крахмала напишите реакцию полного метилирования с последующим гидролизом.
24. Приведите строение амилозы и амилопектина, укажите гликозидные связи. Их отношение к гидролизу.

25. Крахмал и целлюлоза. Приведите реакции их полного гидролиза. Назовите полученные продукты.
26. Целлюлоза и её эфиры: диэтиламиноэтилцеллюлоза, нитраты, ацетаты – получение, отношение к гидролизу.
27. Последовательностью каких реакций из целлюлозы можно получить карбоксиметил- и тринитроцеллюлозу? Их отношение к гидролизу. Приведите все соответствующие уравнения реакций.

Задание к следующему занятию:

Омыляемые липиды. Свойства жиров.

Упражнения № 2, 3, 4, 6, 7, 8 (стр. 226-227).

Опыты № 187, 188, 189, 190, 191, 192, 193.

- Литература:** 1. стр. 715-729.
2. стр. 224-230.

ЗАНЯТИЕ №17

Тема: Омыляемые липиды. Свойства жиров.

Цель занятия: Сформировать знания о реакционной способности омыляемых липидов во взаимосвязи с их строением.

Целевые задачи: к концу занятия студент должен знать:

1. классификацию жиров;
2. номенклатуру жиров;
3. структурные формулы жиров;
4. реакции, демонстрирующие химические свойства жиров.

Основные учебные вопросы.

1. Классификация, номенклатура жиров.
2. Зигзагообразная конформация - цис- и олл-цис-формы.
3. Взаимосвязь консистенции триацилглицеринов со строением кислот.
4. Химические свойства жиров: гидролиз (щелочной, кислотный, ферментативный), гидрогенизация, окисление.
5. Аналитические характеристики жиров (йодное число, число омыления).

Лабораторная работа. Свойства жиров.

Самостоятельная работа (выполняется при подготовке к занятию).
Омыляемые липиды.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Опыт 1. Эмульгирование жиров

Реактивы: растительное масло, 10% раствор гидроксида натрия, 10% раствор карбоната натрия, раствор мыла

Оборудование и химическая посуда: пробирки, пипетка, штатив

Выполнение работы:

1. В четыре пробирки вносят по 1-2 капли растительного масла.
2. В первую пробирку добавляют 1 мл воды, во вторую – 1 мл 10%-ного раствора гидроксида натрия, в третью – 1 мл 10% раствора карбоната натрия, в четвертую – 1 мл раствора мыла.
3. Содержимое каждой пробирки сильно встряхивают.
4. Во всех пробирках происходит образование эмульсии – мутной жидкости, в которой мелкие капельки жира взвешены в воде.
5. Пробирки с полученными эмульсиями ставят в штатив и через несколько минут отмечают, какие вещества образуют устойчивые эмульсии.

Наименее устойчивая эмульсия – масло в воде. Она быстро разрушается, так как капельки масла слипаются в более крупные капли и, наконец, образуют на поверхности воды слой жира.

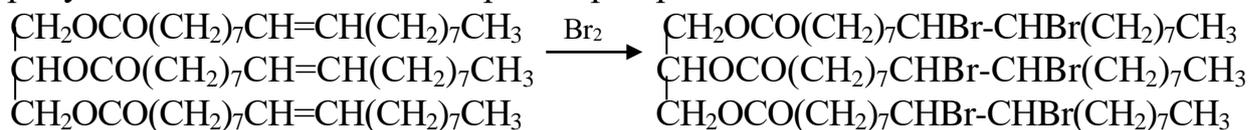
Опыт 2. Определение непереносимости жира

Реактивы: растительное масло, раствор брома в хлороформе, хлороформ

Оборудование и химическая посуда: пробирки, пипетка

Выполнение работы:

1. В пробирку вносят 1 каплю растительного масла.
2. Приливают по каплям хлороформ до растворения.
3. К раствору жира в хлороформе добавляют по каплям раствор брома в хлороформе до появления исчезающей желтой окраски.
4. Растительное масло вследствие более высокой степени непереносимости требует большего количества раствора брома.



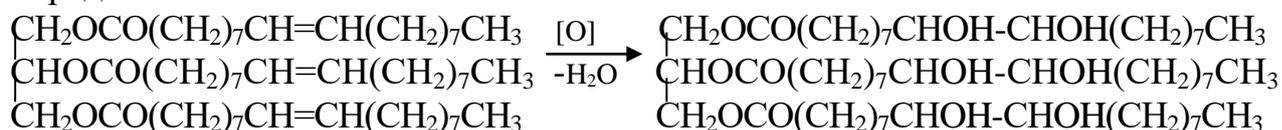
Опыт 3. Окисление растительных масел перманганатом калия

Реактивы: растительное масло, 0,5% раствор перманганата калия, 10% раствор ацетата натрия

Оборудование и химическая посуда: пробирки, пипетка

Выполнение работы:

1. В пробирку вносят 0,5 мл растительного масла.
2. Добавляют 10%-ный раствор ацетата натрия.
3. Приливают 0,5%-ный раствор перманганата калия.
4. Содержимое пробирки тщательно встряхивают.
5. Характерная малиново-фиолетовая окраска раствора перманганата калия исчезает, в результате окисления входящих в растительное масло глицеридов непереносимых кислот.



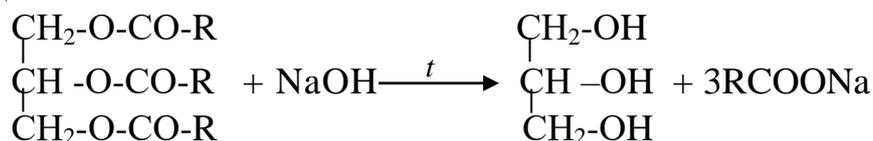
Опыт 4. Омыление жиров

Реактивы: растительное масло, 10% раствор гидроксида натрия, насыщенный раствор хлорида натрия

Оборудование и химическая посуда: фарфоровая чашка, стеклянная палочка, газовая горелка

Выполнение работы:

1. В небольшую чашечку помещают 2-3 мл жидкого жира (растительное масло).
2. Вливают раствор щелочи и кипятят, добавляя воду до тех пор, пока взятая стеклянной палочкой капля жидкости не растворится полностью в дистиллированной воде.
3. Раствор охлаждают и приливают 20 мл насыщенного раствора хлорида натрия.
4. При размешивании мыло всплывает на поверхность и затвердевает.
5. Всплывший слой снимают на марлю, отжимают и сохраняют для следующих опытов.



Опыт 5. Свойства мыла

Реактивы: мыло (из предыдущего опыта), 10% раствор серной кислоты, 5% раствор хлорида кальция

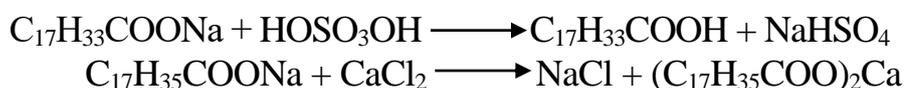
Оборудование и химическая посуда: пробирки, мерный цилиндр, газовая горелка

Выполнение работы:

1. Кусочек полученного мыла (из предыдущего опыта) растворяют в 2-3 мл воды.
2. Подогревают пробирку и убеждаются, что при нагревании мыло растворяется значительно быстрее.
3. При встряхивании содержимого пробирки наблюдается обильное вспенивание.



4. В две пробирки помещают по 5 мл полученного раствора мыла.
5. В одну пробирку добавляют 1 каплю 10% раствора серной кислоты, в другую – добавляют по каплям при взбалтывании 5% раствор хлорида кальция.
6. В первой пробирке выпадает хлопьевидный белый маслянистый осадок свободных жирных кислот, которые в воде не растворяются, во второй – выпадает белый осадок труднорастворимой в воде кальциевой соли жирных кислот.



Контрольные вопросы

1. Какие органические соединения называются липидами?
2. Как классифицируются липиды по способности их молекул к гидролитическому расщеплению?
3. Классификация липидов по химическому строению, по функциям.
4. Дайте определение омыляемым липидам.
5. Чем являются омыляемые липиды по химической природе?
6. На какие типы классифицируются омыляемые липиды?
7. Какие соединения относятся к классу омыляемых липидов?
8. Роль липидов в организме.
9. Что такое жиры?
10. Какие карбоновые кислоты входят в состав жиров?
11. Объясните влияние строения жирных кислот на консистенцию жиров.
12. Что такое нейтральные жиры?
13. Объясните химическую структуру и свойства животного и растительного жира.
14. С помощью каких реакций можно доказать непредельный характер жиров?
15. Что образуют жиры при гидролизе?

Задание к следующему занятию:

Неомыляемые липиды.

Упражнения № 10, 11, 12, 13, 14 (стр. 227)

Литература: 1. стр. 730-743.
2. стр. 227.

ЗАНЯТИЕ №18

Тема: Неомыляемые липиды.

Цель занятия: Сформировать знания о реакционной способности неомыляемых липидов во взаимосвязи с их строением.

Целевые задачи: к концу занятия студент должен знать:

1. классификацию неомыляемых липидов;
2. структурные формулы терпенов, их классификацию;
3. реакции получения лимонена, валидола, ментола, камфоры.

Основные учебные вопросы.

1. Классификация неомыляемых липидов.
2. Простагландины и изопреноиды (терпены, каротиноиды, стероиды).
3. Терпены. Изопреновое правило (Л.Ружичка).
4. Классификация терпенов: по числу изопреновых фрагментов, по наличию и отсутствию цикла, в зависимости от количества циклов.
5. Ациклические терпены: мирцен, гераниол, нерол, цитраль А и цитраль В.

6. Моноциклические терпены (лимонен, терпин, ментол). Stereoизомеры. Гидратация лимонена. Получение ментола восстановлением ментона и алкилированием м-крезола с последующим гидрированием.
7. Бициклические терпены: α -пинен, борнеол, камфора. Конформации стереоизомеров камфоры. Получение камфоры из α -пинена. Получение бромкамфоры.
8. Каротиноиды (растительные пигменты). α -Каротин.
9. Низкомолекулярные биорегуляторы липидной природы. Ретинол. Витамин А. Окисление.

Лабораторная работа. Свойства неомыляемых липидов.

Самостоятельная работа (выполняется при подготовке к занятию).

Стероиды.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Опыт 1. Доказательство неопредельных свойств α -пинена

Реактивы: бромная вода, скипидар, 1% раствор перманганата калия

Оборудование и химическая посуда: пробирки, пипетка

Выполнение работы:

Опыты проводятся в вытяжном шкафу!

1. В одну пробирку помещают 5 капель бромной воды, во вторую – 1 каплю раствора перманганата калия и 3 мл воды.
2. В обе пробирки добавляют 5-10 капель скипидара.
3. Пробирки встряхивают.
4. Наблюдают обесцвечивание растворов.

Реакция подтверждает неопредельные свойства α -пинена – основного вещества скипидара.

Опыт 2. Сублимация камфоры

Реактивы: кристаллики камфоры

Оборудование и химическая посуда: чашка Петри, шпатель

Выполнение работы:

1. В чашку Петри наливают немного воды.
2. Добавляют 1-2 кристаллика камфоры.
3. При этом наблюдают хаотичное движение кристаллов камфоры.

Контрольные вопросы

1. Какие органические соединения называются неомыляемыми липидами?
2. Чем являются неомыляемые липиды по химическому строению молекулы?
3. Какие соединения относятся к неомыляемым липидам?
4. Что из себя представляют изопреноиды?
5. Чему равняется число атомов углерода в составе молекул монотерпенов?
6. Сколько атомов углерода в составе молекул дитерпенов?

7. Что такое ментан?
8. С какими соединениями вступает в реакцию ментол как вторичный спирт?
9. Что такое терпин?

Занятие является завершающим занятием, на котором подводятся итоги семестра. При наличии балла в пределах 55-100% студент допускается к сдаче итогового контроля по органической химии, если балл семестра составляет менее 55% – студент считается академическим задолжником и не допускается к сдаче итогового контроля.