

Учреждение образования
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

О. Я. Толкач

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ С ОСНОВАМИ БИОХИМИИ РАСТЕНИЙ

Лабораторный практикум

*Рекомендовано
учебно-методическим объединением по образованию
в области природопользования и лесного хозяйства
в качестве учебно-методического пособия для студентов
учреждений высшего образования по специальностям
1-75 01 01 «Лесное хозяйство»,
1-75 02 01 «Садово-парковое строительство»*

Минск 2022

УДК 547+581.19(076.5)(075.8)

ББК 24.2+28.57я73

T52

Р е ц е н з е н т ы :

кафедра химии Гомельского государственного университета имени Франциска Скорины (заведующий кафедрой кандидат химических наук, доцент *Н. И. Дроздова*);
доцент кафедры химии Белорусского государственного педагогического университета имени Максима Танка кандидат химических наук, доцент *Н. Г. Васильева*

Все права на данное издание защищены. Воспроизведение всей книги или ее части не может быть осуществлено без разрешения учреждения образования «Белорусский государственный технологический университет».

Толкач, О. Я.

T52 Органическая химия с основами биохимии растений. Лабораторный практикум : учеб.-метод. пособие для студентов специальностей 1-75 01 01 «Лесное хозяйство», 1-75 02 01 «Садово-парковое строительство» / О. Я. Толкач. – Минск : БГТУ, 2022. – 143 с.

ISBN 978-985-530-982-7.

Учебно-методическое пособие составлено на основе типовой и учебной программ по дисциплине «Органическая химия с основами биохимии растений» и содержит рекомендации для проведения лабораторных занятий, которые охватывают основные темы курса. Лабораторный практикум предусматривает выполнение пяти лабораторных работ, каждая из которых включает контрольные вопросы для допуска к выполнению и защиты.

В пособии кратко изложены теоретические вопросы по пяти главным разделам дисциплины, которые предшествуют практическим работам в рамках изучаемых тем, а также представлены контрольные задания для письменной индивидуальной аудиторной работы.

Предназначено для студентов специальностей 1-75 01 01 «Лесное хозяйство» и 1-75 02 01 «Садово-парковое строительство», может использоваться студентами других нехимических специальностей высших учебных заведений, а также учителями химии средних учебных заведений и учащимися старших классов.

УДК 547+581.19(076.5)(075.8)

ББК 24.2+28.57я73

ISBN 978-985-530-982-7

© УО «Белорусский государственный технологический университет», 2022

© Толкач О. Я., 2022

ПРЕДИСЛОВИЕ

Изучение дисциплины «Органическая химия с основами биохимии растений» является составной частью общеобразовательной профессиональной подготовки студентов специальностей «Лесное хозяйство» и «Садово-парковое строительство». Это обусловлено необходимостью химических знаний для удовлетворения требований современной лесохозяйственной отрасли при воспроизводстве лесов, охране зеленых насаждений от вредителей и болезней, контроле использования лесных ресурсов и разработке инновационных технологий выращивания декоративных растений в цветочных хозяйствах, питомниках, на объектах озеленения. Немаловажными факторами, которые подтверждают необходимость изучения дисциплины, являются широкое применение органических соединений в быту и технике, сельском хозяйстве и медицине, их физиологическая активность, а также экологические проблемы и пути их решения с использованием достижений современной органической химии. Изучение и освоение данной дисциплины должно способствовать развитию экологического мышления, позволяющего будущим специалистам правильно решать природоохранные и ресурсные проблемы в сферах лесных отношений, садово-паркового и ландшафтного строительства, а также формированию знаний о создании здоровой жизненной среды обитания человека и уметь применять полученные знания для обеспечения устойчивого функционирования лесных экосистем и зеленых насаждений в современных условиях разноплановой интенсивной хозяйственной эксплуатации лесов и техногенного загрязнения природной среды.

В соответствии с учебными планами на изучение дисциплины «Органическая химия с основами биохимии растений» студентами специальности «Лесное хозяйство» отведено 80 ч, в том числе 32 ч лекций, 18 ч лабораторных занятий, самостоятельная работа – 30 ч; студентами специальности «Садово-парковое строительство» – 108 ч, в том числе 32 ч лекций, 16 ч лабораторных занятий, самостоятельная работа – 60 ч.

Данное учебно-методическое пособие создано с целью рациональной организации лабораторных занятий, интенсификации индивидуальной внеаудиторной работы студентов и ориентировано на методологические аспекты изучения органической химии с элементами биохимии в режиме самостоятельной проработки теоретического материала.

Последовательность рассмотрения разделов представлена таким образом, чтобы в наибольшей степени способствовать процессу осмысления связи «строение – химические свойства органических соединений».

Пособие начинается с раздела, посвященного основным правилам работы и техники безопасности в лаборатории органической химии. Лабораторный практикум состоит из 6 разделов: 1 – теоретические основы органической химии, в котором изучаются классификация, номенклатура, гомология и изомерия органических молекул; 2 – углеводороды (алканы, циклоалканы, непредельные углеводороды, арены, галогенопроизводные углеводородов); 3 – кислородсодержащие функциональные производные углеводородов (спирты, фенолы, простые эфиры, альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты и их производные); 4 – углеводы (моно-, олиго- и полисахариды); 5 – азотсодержащие органические соединения (амины, аминокислоты, пептиды, белки). Каждый из разделов 1–4 содержит необходимый теоретический материал и лабораторные работы. Последний 6-й раздел включает 11 практических заданий по всем темам курса для самостоятельного выполнения. Каждая задача имеет 25 инвариантов, что обеспечивает индивидуализацию внеаудиторной работы.

Практикум включает 5 лабораторных работ, которые позволяют освоить классификацию, номенклатуру, гомологию и изомерию органических соединений; предусматривают изучение и исследование физических, химических свойств основных классов органических веществ (углеводороды, галогенопроизводные, спирты, фенолы, альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты, простые и сложные эфиры, амины), а также природных соединений (углеводы, аминокислоты, белки); содержат элементы научного исследования при выполнении аналитической задачи и идентификации неизвестного вещества посредством анализа результатов проведенных качественных реакций и полученных физических свойств. К каждой лабораторной разработаны контрольные вопросы для допуска к выполнению и защиты, а также индивидуальные контрольные задания, которые студент письменно выполняет на занятиях либо заблаговременно дома.

Данное пособие призвано оказать помощь не только студентам, но и преподавателю в организации учебного процесса, активизации усвоения предмета, на изучение которого отводится небольшое количество аудиторных часов.

В пособии представлен материал, соответствующий утвержденной учебной программе по дисциплине «Органическая химия с основами биохимии растений».

ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ И РАБОТЫ В ЛАБОРАТОРИИ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Работа в химической лаборатории может быть связана с использованием ядовитых, горючих и взрывоопасных веществ, поэтому необходимо строго выполнять основные правила работы и техники безопасности.

1. Перед началом экспериментальной работы в лаборатории студент должен ознакомиться с правилами техники безопасности и охраны труда, ответить на вопросы преподавателя и расписаться в журнале по технике безопасности.

2. В лаборатории необходимо находиться в застегнутом лабораторном халате с убранными волосами. Экспериментальные работы рекомендуется проводить в медицинских перчатках.

3. Запрещается нахождение на лабораторном столе посторонних предметов (сумок, книг). Во время работы нужно поддерживать чистоту, тишину, порядок, соблюдать технику безопасности.

4. Содержимое пробирок после проведения эксперимента необходимо выливать только в специальную емкость для слива отходов, которая находится в вытяжном шкафу. *Слив отходов в раковины строго запрещен!*

5. Необходимо избегать вдыхания паров веществ, с которыми проводится работа. Для определения запаха нельзя вдыхать его пары полной грудью; следует это делать осторожно легким движением руки от сосуда к себе. Со всеми агрессивными и токсичными веществами работы проводят только в вытяжном шкафу в защитных перчатках.

6. При работе в вытяжном шкафу запрещено наклоняться внутрь рабочего объема вытяжного шкафа, так как пары и мелкие частицы реактивов потоком воздуха уносятся вверх и могут попасть в лицо, дыхательные пути и глаза.

7. Недопустимо нагревание замкнутой системы любого типа – это может привести к взрыву в результате резкого повышения давления паров в системе.

8. Если какие-то этапы работы непонятны или вызывают сомнения, необходимо обязательно проконсультироваться с преподавателем.

9. После окончания работы следует: а) тщательно помыть пробирки водой с содой; б) поставить все реактивы в соответствующие места хранения; в) привести в порядок лабораторный стол и сдать рабочее место дежурному студенту.

10. Категорически запрещается: а) включать приборы без разрешения преподавателя и оставлять без присмотра включенный прибор; б) выливать в раковины содержимое пробирок; в) выбрасывать в раковины твердые предметы (спички, «центры кипения» и т. п.); г) пробовать реактивы на вкус, употреблять пищу и пить воду; д) проводить опыты, не предусмотренные лабораторным практикумом; е) включать электроприборы в электросеть без заземления.

Работа с концентрированными кислотами и щелочами. Емкости с концентрированными кислотами находятся в вытяжном шкафу. Работать с ними необходимо очень осторожно, так как возможны химические ожоги кожи. Для приготовления раствора концентрированную кислоту малыми порциями приливают в воду, постоянно перемешивая и охлаждая. Щелочь для ее растворения добавляют шпателем или пинцетом в воду маленькими кусочками, перемешивая и охлаждая. При химических ожогах пораженное место промывают большим количеством воды, затем 2–5%-ным раствором соды (при ожоге кислотой) или 2%-ным раствором уксусной кислоты либо насыщенным раствором борной кислоты (для глаз) при ожоге щелочью. Все растворы находятся в аптечке лаборатории.

Работа с легковоспламеняющимися жидкостями (ЛВЖ). Легковоспламеняющимися жидкостями называют жидкости, способные легко воспламеняться и самостоятельно гореть после удаления источника зажигания. Имеют температуру вспышки менее 61 °С. Особо опасные ЛВЖ: диэтиловый и петролейный эфиры, гексан, ацетон. Все операции с ЛВЖ проводят в вытяжном шкафу при отсутствии открытого пламени. Нагревают их при помощи заземленных электроприборов с закрытой спиралью.

Работа с металлическим натрием. При работе с натрием необходимо избегать его контакта с водой, так как возможен взрыв. При взаимодействии натрия со спиртами и кислотами происходит выделение горючего и взрывоопасного газа – водорода. Поэтому

для проведения любых реакций с ним используют только сухую посуду, а опыты проводят вдали от источников воды и огня. Берут натрий исключительно пинцетом: при контакте с кожей возможен химический ожог. Не вступивший в реакцию натрий уничтожают добавлением этанола и только после этого содержимое выливают в емкость для слива отходов. Лишние кусочки натрия нельзя выбрасывать в мусорное ведро или раковину – возможны взрыв и возгорание.

Работа с бромной водой. Бромная вода – это 1–3%-ный раствор брома в воде. Данный реактив значительно менее опасен для здоровья, чем сам бром, но все опыты с бромной водой выполняют в вытяжном шкафу. Для нейтрализации случайно пролитой бромной воды используют раствор натрий-тиосульфата.

Работа с природным газом. Лаборатория оснащена газовыми горелками, которые есть на каждом рабочем столе и в вытяжных шкафах. Чтобы зажечь горелку, нужно к ней сбоку поднести горящую спичку и потом открыть кран. Высота пламени не должна превышать 25–30 мм, цвет пламени должен быть голубой. Оранжевое пламя свидетельствует о недостатке воздуха и неполном сгорании газа. В этом случае подачу воздуха необходимо отрегулировать с помощью клапана на горелке Бунзена. Обнаружив запах газа, следует быстро перекрыть все газовые краны, выйти из лаборатории и обеспечить проветривание с помощью вытяжной вентиляции и открытых окон.

При возникновении пожара необходимо: а) громко и спокойно сообщить о происшествии; б) перекрыть общий газовый кран и таким образом отключить все горелки в лаборатории; в) отключить все электроприборы с помощью тумблеров на электрощитках лабораторных столов; г) для тушения небольшого огня использовать песок или суконное одеяло, при значительном пожаре – огнетушитель; д) нельзя тушить очаг возгорания водой; е) при возгорании веществ в пробирке необходимо плотно прикрыть ее стеклянным предметом или деревянной подставкой, в результате чего огонь погаснет; задувать пламя нельзя.

Нагревание. Пробирки перед нагреванием в пламени горелки следует протереть снаружи. Нагревание ведут осторожно и постепенно. Пробирку предварительно закрепляют в специальный держатель таким образом, чтобы при нагревании она не лопнула (не очень плотно). При кипячении жидкости пробирку обязательно

наклоняют отверстием в сторону – как от себя, так и от соседей. Колбы с помощью газовой горелки нагревают только через рассеиватель пламени (металлическую сетку). Для обеспечения равномерного кипения и предотвращения резкого вскипания в пробирку или колбу перед нагреванием бросают «центры кипения» – несколько кусочков фарфора.

Электрические нагреватели перед включением обязательно подключают к заземлению, если они не снабжены трехфазными розетками.

При легких термических ожогах на поврежденное место прикладывают вату, смоченную спиртом (20) или глицерином. При сильном ожоге к пораженному участку прикладывают на 10 мин вату, смоченную раствором калий-перманганата (3), а затем смазывают глицерином. Смачивать термические ожоги водой нельзя!

Перечень реактивов, используемых в лабораторном практикуме

- | | |
|---|---|
| 1. Вода дистиллированная | 23. NaOH, 20% |
| 2. Br ₂ + H ₂ O, 1%-ный | 24. NaNO ₂ , 20% |
| 3. KMnO ₄ , 1%-ный | 25. NaHSO ₃ , насыщ. раствор |
| 4. Na ₂ CO ₃ , 5%-ный | 26. Pb(CH ₃ COO) ₂ , 5% |
| 5. NaHCO ₃ , 5%-ный | 27. AgNO ₃ , 4%-ный |
| 6. NaOH, 5%-ный | 28. NH ₂ OH · HCl, 3%-ный |
| 7. CuSO ₄ , 5%-ный | 29. HCl, 2M |
| 8. FeCl ₃ , 1%-ный | 30. H ₂ SO ₄ , 20%-ный |
| 9. I ₂ + KI, 2%-ный | 31. CoSO ₄ , 5%-ный |
| 10. Петролейный эфир | 32. Альдегид (формалин 40%-ный) |
| 11. Алкан | 34. Cu(NH ₃) ₂ Cl |
| 12. Алкен | 35. NH ₃ + H ₂ O, 25%-ный |
| 13. Алкин | 36. Анилин |
| 14. Арен | 37. α-Нафтол, 10%-ный спиртовой |
| 15. Галогеналкан | 38. β-Нафтол, 10%-ный в NaOH |
| 16. Карбоновая кислота | 40. Нингидрин, 0,1%-ный спиртовой |
| 17. Фенол | 42. Простой эфир (дибутиловый) |
| 18. Кетон | 43. CuSO ₄ , безводный |
| 19. Виц-диол | 45. Резорцин |
| 20. Спирт | 46. Ацетилен в ацетоне (насыщ.) |
| 21. Сложный эфир (этилацетат) | 49. Фенолфталеин, 1%-ный |
| 22. КОН, 10%-ный | 50. Метилоранж, 0,2%-ный |

Концентрированные H₂SO₄ (98%), HNO₃ (55–60%) и HCl (34–37%) находятся в специальных емкостях в вытяжном шкафу.

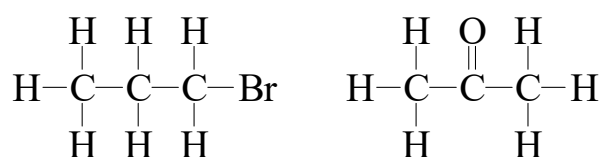
ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

1.1. Способы изображения органических молекул

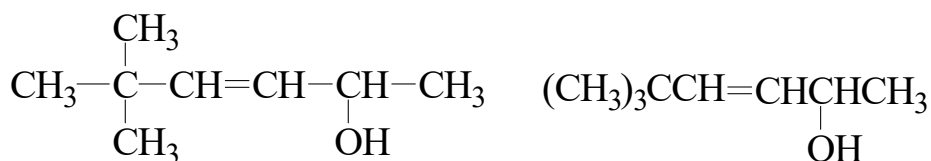
Молекулярная (брутто) формула вещества отражает его качественный и количественный состав. Символы химических элементов показывают, из каких атомов состоит вещество (его качественный состав), а индексы – число атомов химических элементов в веществе (его количественный состав). Молекулярные формулы не отражают химическое строение молекулы, поэтому могут совпадать для различных веществ. Например, брутто-формула C_2H_6O соответствует и этиловому спирту, и диметиловому эфиру; а брутто-формула C_4H_8 соответствует уже трем различным алкенам и двум циклоалканам.

Для уточнения природы вещества могут использоваться *рациональные формулы*, в которых специально выделяется группа атомов, характерная для определенного класса соединений. Например, для спиртов выделяется группа ОН. При записи рациональной формулы такие группы атомов заключаются в круглые скобки (ОН). Количество повторяющихся групп обозначается числами в формате нижних индексов за скобкой. Например, рациональная формула $C_4H_8(OH)_2$ указывает на двухатомный спирт, однако она же соответствует трем различным спиртам.

Структурная формула отражает не только вид и число атомов в молекуле, но и порядок связи между атомами, т. е. химическое строение. Это двумерное (плоское) изображение трехмерных молекул. В зависимости от назначения структурные формулы бывают различных типов. Самая громоздкая, но в то же время отображающая все связи в молекуле – *развернутая* (полная) структурная формула. Она используется для простейших структур и в чисто учебных целях на начальных этапах обучения:



В *сокращенных* структурных формулах указывают либо только связи между углеродными атомами и связи углерода с функциональными группами, либо только с функциональными группами, либо все связи не изображают, а разветвления углеродной цепи и функциональные группы показывают в скобках после атома углерода главной цепи, с которым они связаны. Формулы становятся менее громоздкими и более удобными для применения. Например, три различные сокращенные формулы 5,5-диметилгекс-3-ен-2-ола:

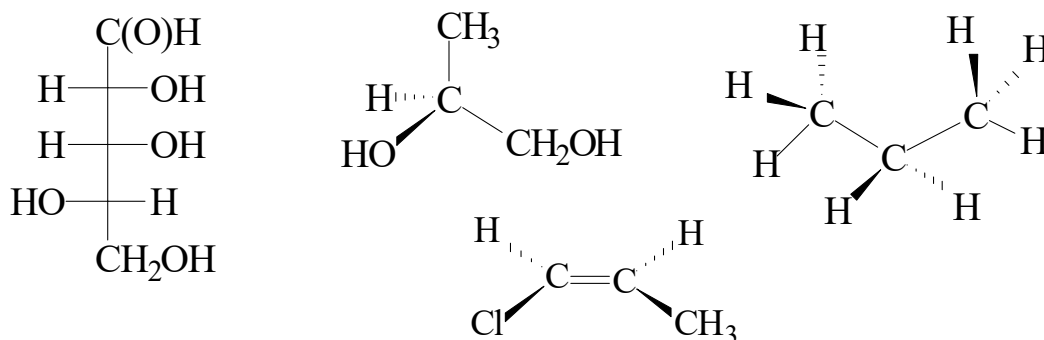


Наиболее просты в написании *скелетные* структурные формулы, в которых вообще не указываются углеродные и водородные атомы, а изображаются лишь функциональные группы и кратные связи. Такие формулы используют химики-органики для сокращения времени изображения структуры изучаемых молекул:



3-метилгепт-3-ен бутан-2-он 3-метилпентановая кислота бензол

Пространственная формула отражает не только химическое строение, но и расположение атомов и групп в пространстве, т. е. дает представление о трехмерном строении молекулы. Используются пространственные формулы для изображения пространственных изомеров или при изучении пространственного строения молекул:

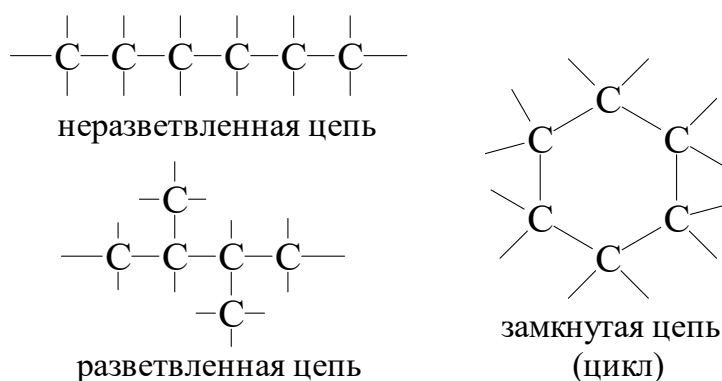


1.2. Классификация и гомология

В основу современной классификации органических соединений положены два важнейших признака:

- 1) строение углеродного скелета молекулы;
- 2) наличие в молекуле функциональной группы.

Углеродный скелет (углеродная цепь) – последовательность химически связанных между собой атомов углерода. Атомы углерода способны соединяться между собой в цепи различного строения:



1. По *строению углеродного скелета* органические соединения делятся на следующие группы (рис. 1).

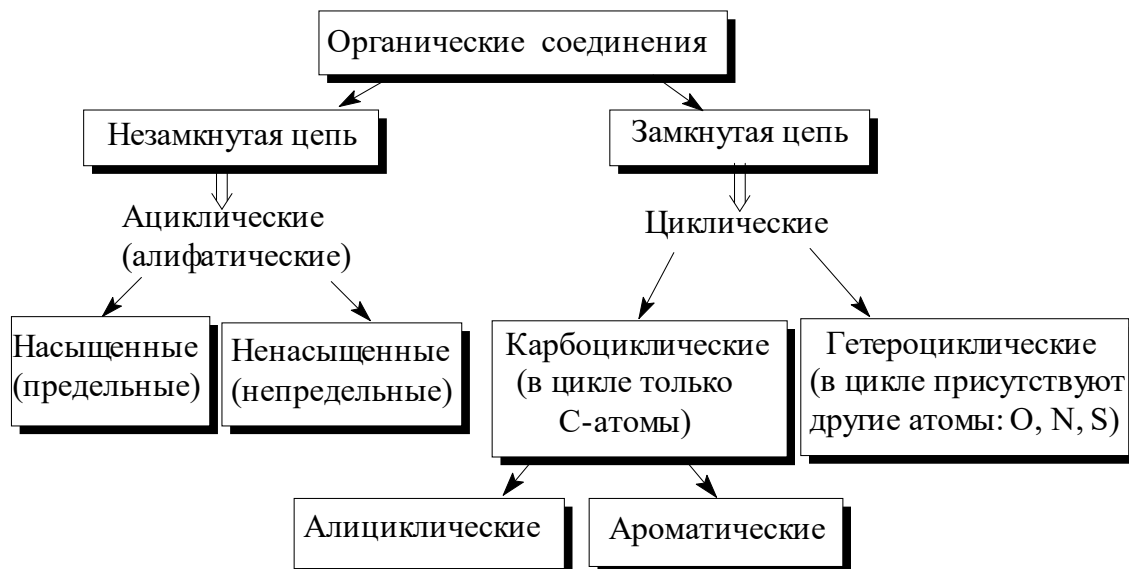
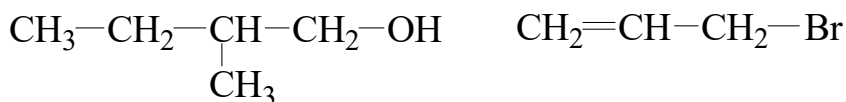


Рис. 1. Классификация органических соединений в зависимости от строения углеродного скелета молекулы

Ациклические соединения – соединения с открытой (незамкнутой) углеродной цепью. Эти соединения называются также *алифатическими*. Среди ациклических соединений различают

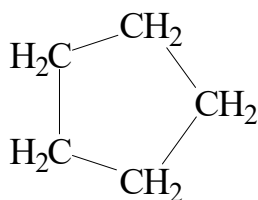
предельные (насыщенные), содержащие в углеродной цепи только одинарные связи C–C, и непредельные (ненасыщенные), включающие кратные связи C=C или C≡C:



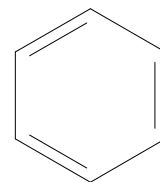
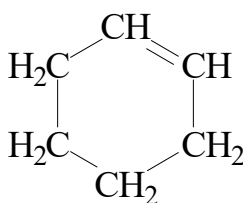
предельные ациклические
соединения

непредельные ациклические
соединения

Карбоциклические соединения содержат в цикле только атомы углерода и подразделяются на циклические алифатические (алициклические) и ароматические соединения:

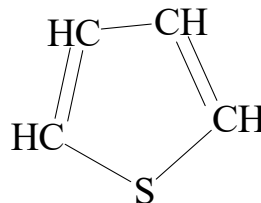
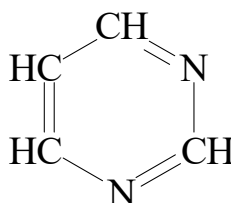
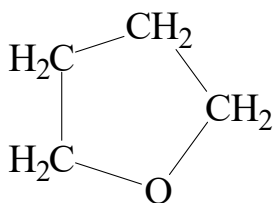


карбоциклические алифатические
соединения



карбоциклические
ароматические соединения

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



Если в состав органической молекулы входят только атомы углерода и водорода, то такие соединения называются *углеводороды*. Если один или несколько атомов водорода замещены другими атомами или группировками, то образуются другие классы органических соединений – *функциональные производные углеводородов* (спирты, альдегиды, карбоновые кислоты, амины и многие др.).

Функциональная группа – атом или группа атомов, заместившие водород в углеводороде, которые определяют принадлежность соединения к определенному классу и отвечают за его химические свойства.

2. В зависимости от наличия в молекуле *функциональной группы* и ее характера органические соединения подразделяются на определенные классы (табл. 1).

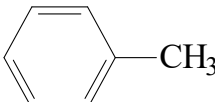
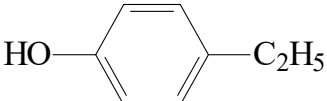
Классы органических соединений

Название класса	Общая структурная формула	Функциональная группа или структурный фрагмент	
		формула	название
Алканы	$R-CH_2-CH_2-R$	–	–
Алкены			Двойная связь
Алкины	$R-C\equiv C-R$	$-C\equiv C-$	Тройная связь
Алкадиены			Две двойные связи
Арены			Бензол
Галогенопроизводные УВ	$R-Hal$	$-F, -Cl$ $-Br, -I$	Фтор, хлор Бром, иод
Спирты	$R-OH$	$-OH$	Гидроксильная группа
Фенолы			
Простые эфиры	$R-O-R$	$-O-$	Оксигруппа
Альдегиды			Карбонильная альдегидная группа
Кетоны			Карбонильная кетонная группа
Карбоновые кислоты			Карбоксильная группа
Нитросоединения	$R-NO_2$	$-NO_2$	Нитрогруппа
Амины	$R-NH_2$	$-NH_2$	Аминогруппа

Гомологический ряд (от греч. *homolog* – сходный) – ряд родственных соединений с однотипной структурой, в котором каждый последующий член отличается от предыдущего на постоянную группу атомов ($-CH_2-$). Каждый класс органических веществ имеет общую формулу гомологического ряда (табл. 2). Отдельные члены этого ряда называются *гомологами*, а группа атомов ($-CH_2-$), на которую различаются соседние гомологи, – *гомологической разностью*. Сходство между гомологами каждого ряда таково, что, зная свойства и превращения одного, можно предсказать свойства и превращения всех прочих членов этого ряда.

Таблица 2

Формулы гомологических рядов некоторых классов органических веществ

Класс	Общая формула гомологического ряда	Пример	Строение и название
Алканы	C_nH_{2n+2}	$n = 4$ C_4H_{10}	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$ бутан
Алкены	C_nH_{2n}	$n = 3$ C_3H_6	$CH_3-CH=CH_2$ пропен
Алкины	C_nH_{2n-2}	$n = 3$ C_3H_4	$CH_3-C\equiv CH$ пропин
Алкадиены	C_nH_{2n-2}	$n = 4$ C_4H_6	$CH_2=CH-CH=CH_2$ буга-1,3-диен
Арены	C_nH_{2n-6}	$n = 7$ C_7H_8	 метилбензол
Спирты	$C_nH_{2n+2}O$	$n = 3$ C_3H_8O	$CH_3-CH_2-CH_2-OH$ пропан-1-ол
Фенолы	$C_nH_{2n-6}O$	$n = 8$ $C_8H_{10}O$	 4-этилфенол
Простые эфиры	$C_nH_{2n+2}O$	$n = 2$ C_2H_6O	CH_3-O-CH_3 диметиловый эфир
Альдегиды	$C_nH_{2n}O$	$n = 2$ C_2H_4O	$CH_3-CH=O$ этаналь
Кетоны	$C_nH_{2n}O$	$n = 4$ C_4H_8O	$CH_3-C(=O)-CH_2-CH_3$ бутан-2-он
Карбоновые кислоты	$C_nH_{2n}O_2$	$n = 3$ C_3H_6O	$CH_3-CH_2-C(=O)-OH$ пропановая кислота
Сложные эфиры	$C_nH_{2n}O_2$	$n = 3$ C_3H_6O	$CH_3-C(=O)-OCH_3$ метилэтанат
Амины (насыщенные алифатические)	$C_nH_{2n+3}N$	$n = 5$ $C_5H_{13}N$	$CH_3-CH(NH_2)-(CH_2)_2-CH_3$ пентан-2-амин

Гомологический ряд алканов с названиями первых десяти членов линейного строения представлен в (табл. 3).

Таблица 3

Гомологический ряд алканов (первые 10 членов)

Метан	CH_4	CH_4
Этан	C_2H_6	$\text{CH}_3\text{—CH}_3$
Пропан	C_3H_8	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_3$
н-Бутан	C_4H_{10}	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$
н-Пентан	C_5H_{12}	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$
н-Гексан	C_6H_{14}	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$
н-Гептан	C_7H_{16}	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$
н-Октан	C_8H_{18}	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$
н-Нонан	C_9H_{20}	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$
н-Декал	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$

Зная названия линейных (нормальных) гомологов ряда алканов, можно составить названия для разветвленных изомеров и представителей всех остальных классов органических соединений.

1.3. Изомерия

Изомерия – это явление существования соединений, имеющих одинаковый качественный и количественный состав, но различное строение и, следовательно, разные свойства. Такие соединения будут называться *изомерами*.

В зависимости от характера отличий в строении изомеров различают структурную и пространственную изомерию.

Структурные изомеры – соединения одинакового качественного и количественного состава, отличающиеся порядком связывания атомов, т. е. химическим строением.

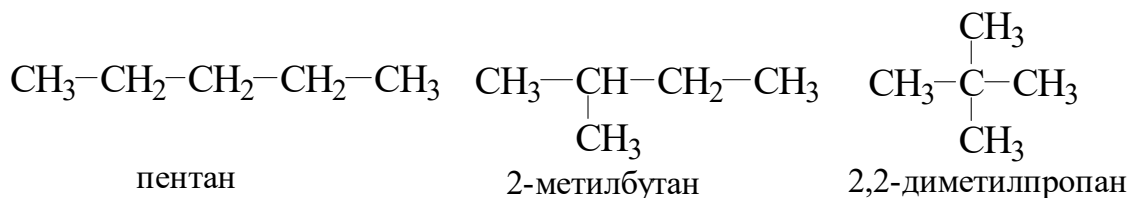
Пространственные изомеры (стереоизомеры) при одинаковом составе и одинаковом химическом строении различаются пространственным расположением атомов в молекуле.

Виды структурной изомерии

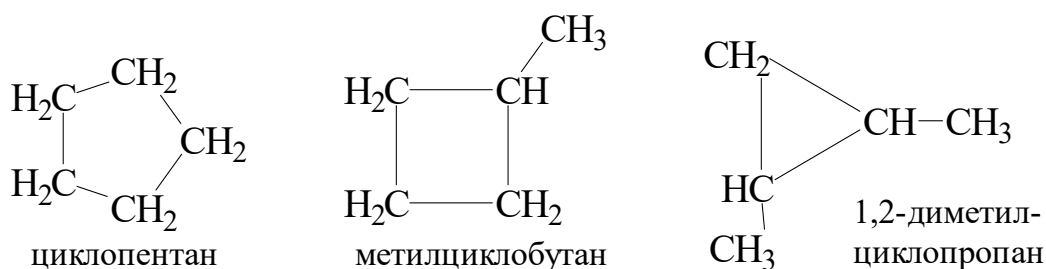
1. *Изомерия углеродного скелета*. Углеродный скелет может быть неразветвленным (линейным, нормальным) или разветвленным.

В случае соединений с замкнутым (циклическим) углеродным скелетом изомеры могут отличаться размером циклов или их взаимным расположением.

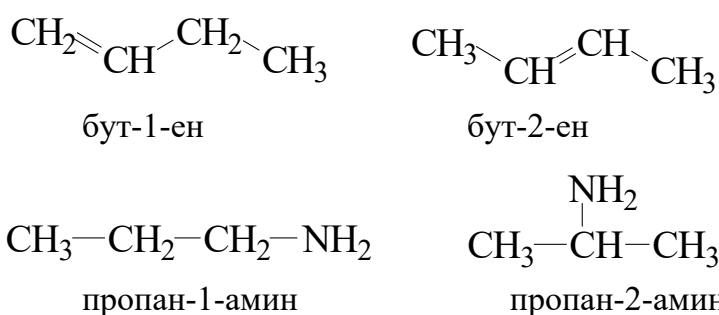
Изомерные алканы C_5H_{12} :



Изомерные циклоалканы C_5H_{10} :

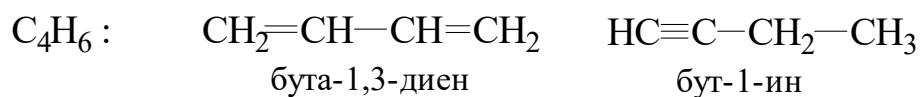


2. *Изомерия положения* кратных связей или функциональных групп:

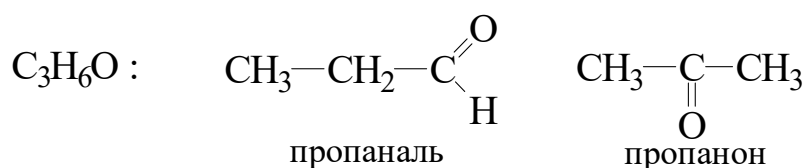


3. *Изомерия функциональных групп* (межклассовая изомерия): соединения имеют одинаковый качественный и количественный состав и относятся к разным классам органических веществ.

Например, алкадиен и алкин:

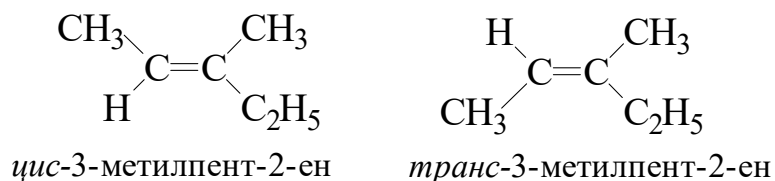


альдегид и кетон:



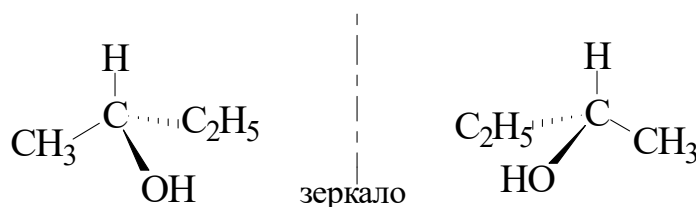
Виды пространственной изомерии

1. *Цис-транс-изомерия* обусловлена различным расположением заместителей относительно плоскости π -связи:



Если одинаковые заместители расположены по одну сторону от плоскости π -связи, то это *цис*-изомер, если по разные – *транс*.

2. *Зеркальная, или оптическая, изомерия* (энантиомерия) обусловлена наличием в молекуле органического соединения асимметрического атома углерода (хирального центра), т. е. атома углерода, который образует связи с четырьмя различными атомами или группировками. Например, пространственные изомеры спирта бутан-2-ола:

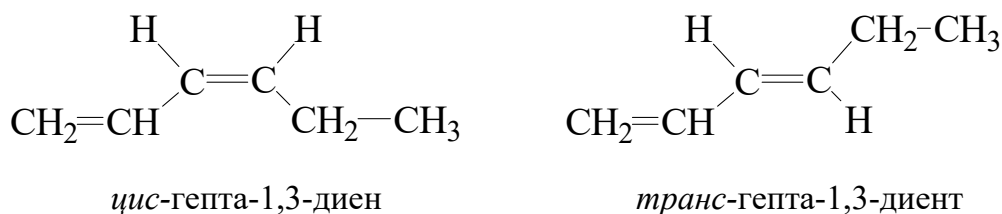


Такие изомеры относятся друг к другу как объект и несовместимое с ним зеркальное отражение и называются *энантиомерами*. Молекулы энантиомеров невозможно наложить друг на друга в пространстве.

Приведем примеры построения пространственных изомеров органических молекул.

Пример 1. Какие виды пространственной изомерии возможны для гекса-1,3-диена?

Для гекса-1,3-диена $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ возможна *цис-транс*-изомерия относительно второй $\text{C}=\text{C}$ связи:

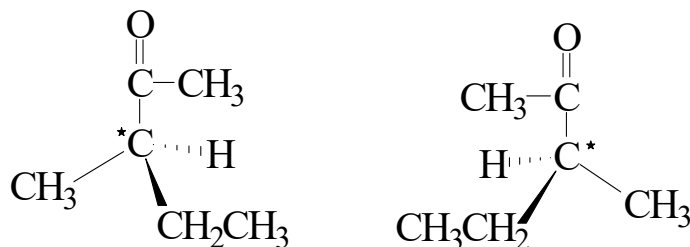


По концевой $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-$ связи пространственная изомерия не возможна, так как с первым C -атомом связаны одинаковые атомы H .

Пример 2. Какие виды пространственной изомерии возможны для метилвтор-бутилкетона?

Для метил**вор**-бутилкетона $\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\overset{\text{H}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}^*}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ возможна

энантиомерия (зеркальная изомерия), так как в структуре присутствует асимметрический атом углерода C^* (хиральный центр), который связан с четырьмя разными атомами или группами: $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})-$, $\text{H}-$, CH_3- , CH_3CH_2- . Строим два зеркальных изомера:



1.4. Номенклатура органических соединений

Номенклатура – это система терминов и правил, необходимых для построения названий органических соединений.


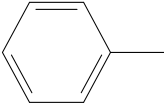
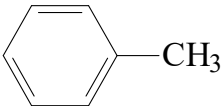
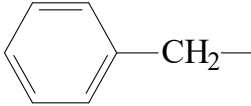
Первой возникла так называемая *тривиальная номенклатура* – исторически сложившиеся названия органических веществ. Названия соединений по тривиальной номенклатуре указывают либо на источник выделения (молочная кислота, муравьиная кислота, кофеин), либо на особые свойства веществ (гремучая кислота, пурпурин, метиленовая синь, гликоль (от греч. *гликос* – сладкий)). Тривиальные названия не отражают химическое строение вещества.

Разработкой современной номенклатуры занимается IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) – «Международный союз теоретической и прикладной химии». Правила IUPAC рекомендуют два основных типа номенклатуры: 1) заместительная (систематическая); 2) рациональная (или радикально-функциональная).

Для применения любой номенклатуры необходимо знать названия и строение определенных фрагментов молекул – углеводородных радикалов (заместителей). *Углеводородный радикал* $-\text{R}$ (алкил) – частица, которая образуется путем формального отнятия атома водорода от молекулы углеводорода. Наиболее распространенные углеводородные заместители представлены в табл. 4 и расположены в порядке возрастания их старшинства.

Таблица 4

**Углеводороды и углеводородные заместители (радикалы),
расположенные в порядке возрастания их старшинства**

Углеводород	Радикал	Название
CH ₄ метан	CH ₃ –	Метил
CH ₃ –CH ₃ этан	CH ₃ –CH ₂ –	Этил
CH ₃ –CH ₂ –CH ₃ пропан	CH ₃ –CH ₂ –CH ₂ –	Пропил
	$\begin{array}{c} \text{—CH—CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Изопропил
CH ₃ –CH ₂ –CH ₂ –CH ₃ бутан	CH ₃ –CH ₂ –CH ₂ –CH ₂ –	Бутил
	$\begin{array}{c} \text{—CH—CH}_2\text{—CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	<i>Втор</i> -бутил
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—CH—CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 2-метилпропан (изобутан)	$\begin{array}{c} \text{—CH}_2\text{—CH—CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Изобутил
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—C—CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	<i>Трет</i> -бутил
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—CH—CH}_2\text{—CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 2-метилбутан (изопентан)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—CH—CH}_2\text{—CH}_2\text{—} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Изопентил (изоамил)
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{—C—CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 2,2-диметилпропан	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{—C—CH}_2\text{—} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Неопентил
CH ₂ =CH ₂ этен	CH ₂ =CH–	Винил
 бензол		Фенил
 метилбензол		Бензил

Систематическая номенклатура. Название соединения строится в виде сложного слова, состоящего из *корня* (родоначальное название), *префиксов* и *суффикса* (рис. 2). За родоначальное название принимается соответствующий линейный алкан или циклическая структура.

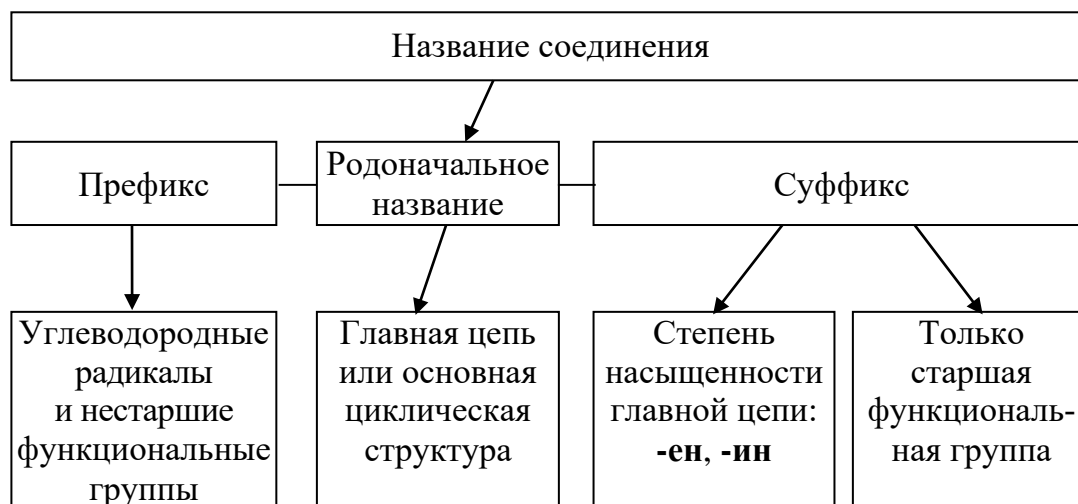


Рис. 2. Схема построения названия органического соединения по систематической номенклатуре IUPAC

Алгоритм построения названия органического соединения по систематической номенклатуре:

1. Определить главную цепь – *родоначальную структуру* – самую длинную цепь углеродных атомов, которая должна содержать:
 - все имеющиеся функциональные группы;
 - кратные связи;
 - максимальное число алкильных радикалов.

Число атомов углерода в главной цепи определяет название неразветвленного предельного углеводорода или цикла, лежащего в основе называемого соединения (например, гексан, циклопентан, бензол).

2. Выявить все функциональные группы и кратные связи. Определить старшую функциональную группу, название которой в виде *суффикса* (окончания) будет отражаться в конце названия соединения. Названия остальных групп даются в названии соединения в виде *префиксов* (приставок) (табл. 5). Одинаковые заместители и функциональные группы в названии объединяются с помощью умножающих приставок *ди-* (две группы), *три-* (три), *тетра-* (четыре), *пента-* (пять) и т. д.

Убывание старшинства функциональных групп: $-\text{COOH}$ (карбоксильная группа) > $-\text{SO}_3\text{H}$ (сульфогруппа) > $-\text{CHO}$ (альдегидная группа) > $\text{O}=\text{C}$ (кетонная группа) > $-\text{OH}$ (гидроксильная группа) > $-\text{NH}_2$ (аминогруппа). Галогены ($-\text{F}$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$, $-\text{I}$), нитрогруппа ($-\text{NO}_2$) и алкилы ($-\text{R}$) не имеют старшинства и всегда указываются только в префиксах.

3. Обозначить ненасыщенность соединения (если таковая присутствует) соответствующим суффиксом (*-ен*, *-диен* или *-ин*).

4. Пронумеровать главную цепь, присваивая старшей группе наименьший из возможных номеров.

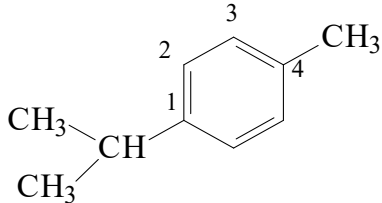
5. Перечислить *префиксы* в алфавитном порядке (умножающие приставки *ди-*, *три-*, *тетра-* и т. д. не учитываются). Каждому заместителю, связанному с главной цепью, соответствует свой номер, который обозначается цифрой (локантом). Число заместителей должно совпадать с числом локантов. *Цифры-локанты* ставят перед префиксами и суффиксами, отделяя их от букв дефисами.

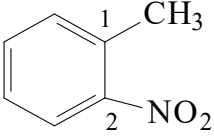
6. Дать название главной цепи (родоначалное название) и добавить в конце соответствующий классу органических соединений суффикс (табл. 5).

Таблица 5

Суффиксы и префиксы в названиях основных классов органических соединений

Класс соединения	Суффикс / префикс в систематической номенклатуре	Пример названия
Алкан	-ан / –	$ \begin{array}{ccccccc} & & \text{CH}_3 & & 3 & & \\ & & & & & & \\ 1 & & \text{CH}_3 - \text{CH} - & \text{CH} - \text{CH}_3 & & & \\ & & & & & & \\ & & 2 & & \text{CH}_2 - \text{CH}_3 & & \\ & & & & 4 & & 5 \\ \end{array} $ <p>2,3-диметилпентан</p>
Алкен	-ен / –	$ \begin{array}{ccccccc} & & & & 1 & \text{CH}_2 & 3 & 4 \\ & & & & & & & \\ & & & & \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{C} - & \text{CH} - \text{CH}_3 & & \\ & & & & & & & \\ & & & & \text{CH}_3 & & & \\ \end{array} $ <p>3-метил-2-этилбут-1-ен</p>
Алкадиен	-диен / –	$ \begin{array}{ccccccc} 6 & 5 & 4 & 3 & 2 & 1 & \\ \text{CH}_3 - & \text{CH}_2 - & \text{C} = & \text{CH} - & \text{CH} = & \text{CH}_2 & \\ & & & & & & \\ & & \text{CH}_3 & & & & \\ \end{array} $ <p>4-метилгекса-1,3-диен</p>

Класс соединения	Суффикс / префикс в систематической номенклатуре	Пример названия
Алкин	-ин / –	$ \begin{array}{cccccc} & & & \text{CH}_3 & & \\ & & & & & \\ 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & \\ \text{CH}_3 & - & \text{C} \equiv \text{C} & - & \text{C} & - \text{CH}_3 \\ & & & & & \\ & & & & \text{CH}_3 & \end{array} $ <p>4,4-диметилпент-2-ин</p>
Арен	-бензол / фенил-	 <p>1-изопропил-4-метилбензол</p>
Галогенопроизводное	– / бром- (йод-, фтор-, хлор-)	$ \begin{array}{cccc} & \text{Cl} & & \\ & & & \\ 1 & 2 & 3 & 4 \\ \text{CH}_3 & - & \text{C} & - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ & & & \\ & \text{CH}_3 & & \end{array} $ <p>2-метил-2-хлорбутан</p>
Спирт	-ол / гидрокси-	$ \begin{array}{c} 3 \text{ CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{OH} \\ \\ 1 \text{ CH}_3 \end{array} $ <p>2-метилпропан-2-ол</p>
Альдегид	-аль / формил-	$ \begin{array}{cccccc} & & \text{CH}_3 & & \text{CH}_3 & & \text{O} \\ & & & & & & \\ 5 & 4 & 3 & 2 & 1 & & \\ \text{CH}_3 & - & \text{C} & - \text{CH}_2 - & \text{CH} & - & \text{C} \\ & & & & & & \backslash \\ & & \text{CH}_3 & & & & \text{H} \end{array} $ <p>2,4,4-триметилпентаналь</p>
Кетон	-он / оксо-	$ \begin{array}{cccccc} & \text{CH}_3 & & \text{O} & & \text{CH}_3 \\ & & & & & \\ 6 & 5 & 4 & 3 & 2 & 1 \\ \text{CH}_3 & - & \text{C} & - \text{CH}_2 - & \text{C} & - \text{C} - \text{CH}_3 \\ & & & & & \\ & \text{CH}_3 & & & & \text{CH}_3 \end{array} $ <p>2,2,5,5-тетраметилгексан-3-он</p>
Карбоновая кислота	-овая кислота / карбокси-	$ \begin{array}{cccccc} & \text{O} & & & & \\ & & & & & \\ & 1 & 2 & 3 & & \\ \text{HO} & - & \text{C} & - \text{CH}_2 - & \text{CH} & - \text{CH}_3 \\ & & & & & \\ & & & & 4 & \\ & & & & \text{CH} & \\ & & & & & \\ & & & & \text{CH}_3 & - \text{CH}_3 & 5 \end{array} $ <p>3,4-диметилпентановая кислота</p>

Класс соединения	Суффикс / префикс в систематической номенклатуре	Пример названия
Амин	-амин / амино-	$\begin{array}{ccccccc} & & \text{NH}_2 & & & & \\ & & & & & & \\ \text{CH}_3 & - & \text{CH} & - & \text{CH}_2 & - & \text{CH}_3 \\ 1 & & 2 & & 3 & & 4 \end{array}$ <p>бутан-2-амин</p>
Нитросоединение	- / нитро-	 <p>1-метил-2-нитробензол</p>

Рациональная номенклатура используется гораздо реже систематической и пригодна для названия наиболее простых представителей основных классов органических веществ. В этой номенклатуре называемая молекула рассматривается как производное первого (реже второго) члена гомологического ряда соответствующего класса соединений. Название строится в виде сложного слова, состоящего из трех частей (рис. 3).

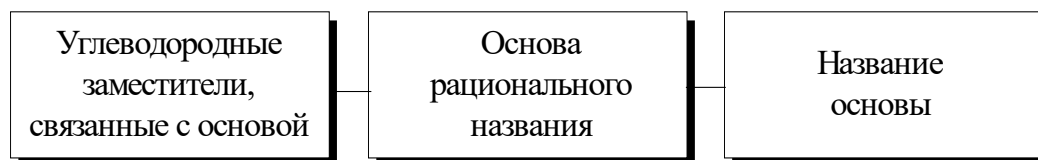


Рис. 3. Схема построения названия органического соединения по рациональной номенклатуре

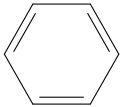
Алгоритм построения названия органического соединения по рациональной номенклатуре:

1. Определить класс называемого соединения и выделить в структуре основу, соответствующую данному классу (табл. 6, стб. 2).

2. Перечислить углеводородные заместители, связанные с основой, в порядке возрастания их старшинства (табл. 4), начиная от более простых и заканчивая более сложными. При наличии одинаковых заместителей использовать умножающие приставки ди-, три-, тетра-.

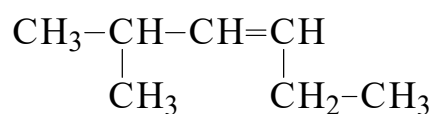
3. После перечисления заместителей добавить название самой основы (табл. 6, стб. 3).

Основы и их названия в рациональной номенклатуре

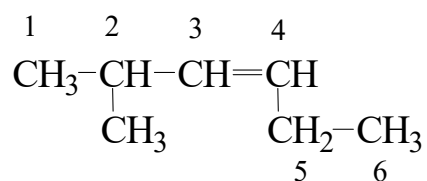
Название класса	Основа рациональных названий	Название основы
Алканы	$\begin{array}{c} \\ -C- \\ \end{array}$	Метан
Алкены, алкадиены	$\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ C=C \\ \diagdown \quad \diagup \end{array}$	Этилен
Алкины	$-C \equiv C-$	Ацетилен
Арены		Бензол
Спирты	$\begin{array}{c} \\ -C-OH \\ \end{array}$	Карбинол
Альдегиды	$\begin{array}{c} \\ -C-C=O \\ \quad \diagdown \\ \quad \quad H \end{array}$	Уксусный альдегид
Кетоны	$\begin{array}{c} O \\ \\ -C- \end{array}$	Кетон
Карбоновые кислоты	$\begin{array}{c} \\ -C-C=O \\ \quad \diagdown \\ \quad \quad OH \end{array}$	Уксусная кислота
Амины	$-N-$	Амин

Приведем примеры составления названий органических молекул по систематической и рациональной номенклатурам.

Пример 3.

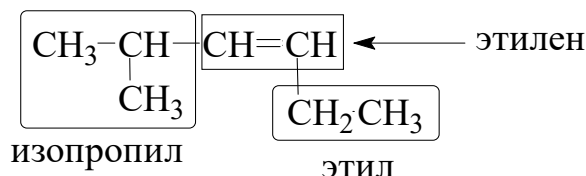


Данное соединение является алкеном, так как присутствует C=C связь. По систематической номенклатуре выбираем наиболее длинную углеродную цепь, включающую фрагмент C=C – это шесть атомов углерода. Кратная связь находится точно в середине цепи, поэтому нумерацию ведем слева направо – со стороны, с которой ближе разветвление:



Составляем название: **2-метилгекс-3-ен.**

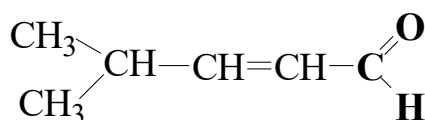
По рациональной номенклатуре выделяем в структуре основу, характерную для алкенов ($>C=C<$) под названием «этилен». Далее следует перечислить углеводородные заместители, связанные с основой, в порядке возрастания старшинства.



Поскольку заместители связаны с разными С-атомами основы, добавляем перед названием приставку «симм.».

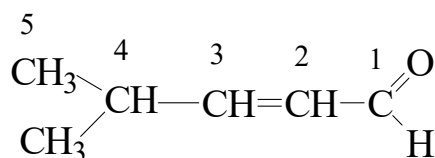
Составляем название: **симм. этилизопропилэтилен.**

Пример 4.



Данное соединение является непредельным (содержит $C=C$ связь) ациклическим (незамкнутая углеродная цепь) альдегидом (содержит карбонильную альдегидную группу $-C(O)H$).

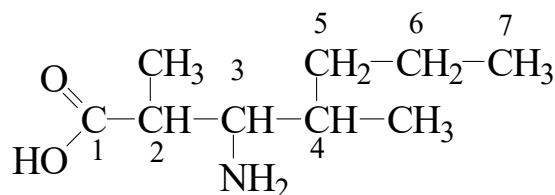
Нумеруется главная цепь, начиная с С-атома карбонильной группы:



В основе главной цепи лежит алкан из пяти С-атомов – *пентан* (родоначальное название). С главной цепью в 4-м положении связан один углеводородный заместитель – *метил* ($-CH_3$). Его положение и название указываются в префиксе. В суффиксе обозначается двойная связь (заменяем -ан на *-ен*), которая находится после второго С-атома, и добавляется второй суффикс *-аль*, характерный для альдегидов. Положение альдегидной группы (1) не указывается.

Составляется окончательное название: **4-метилпент-2-еналь.**

Пример 5.



Данное соединение содержит две различные функциональные группы: карбоксильную –COOH (карбоновые кислоты) и аминогруппу –NH₂ (амины). Карбоксильная группа старше аминогруппы, поэтому соединение является карбоновой кислотой, содержащей аминогруппу, т. е. *аминокислотой*.

Нумеруется главная цепь со стороны старшей группы, при этом выбирается наиболее длинная цепочка С-атомов. В основе главной цепи лежит алкан из семи С-атомов – *гептан* (родоначальное название). С главной цепью во 2-м и 4-м положениях связаны две одинаковые *метильные* (–CH₃) группы и в 3-м положении – младшая функциональная аминогруппа –NH₂. Их положение и названия указываются в алфавитном порядке в префиксе. В суффиксе добавляется окончание *-овая кислота*, характерное для карбоновых кислот. Положение карбоксильной группы (1) не указывается.

Составляется окончательное название:

3-амино-2,4-диметилгептановая кислота.

Лабораторная работа 1

КЛАССИФИКАЦИЯ, ГОМОЛОГИЯ, ИЗОМЕРИЯ И НОМЕНКЛАТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

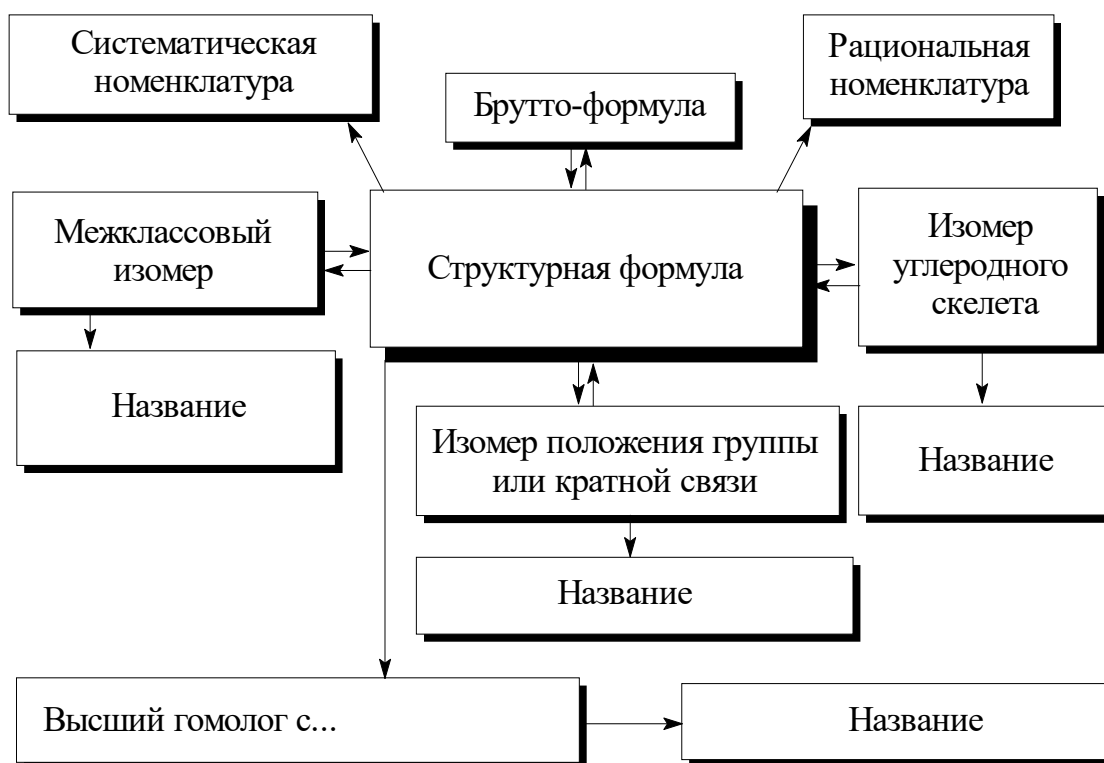
Цель: познакомиться с классификацией органических веществ, научиться определять класс органического вещества по формуле; освоить понятия «гомология» и «изомерия», основные правила построения названий органических соединений по систематической (IUPAC) и рациональной номенклатурам; научиться строить структурные и пространственные изомеры, составлять название соединения по структурной формуле, а также строить структурную формулу по названию вещества.

Задание

1. Изучить теоретический материал по теме.
2. Совместно с преподавателем составить названия предложенных соединений по систематической и рациональной номенклатурам. По предложенным названиям построить структурные формулы соединений.
3. Построить структурные изомеры разных типов для предложенного вещества.

4. Научиться выводить брутто-формулу и формулу гомологического ряда для предложенного вещества.

5. В рабочей тетради выполнить индивидуальное задание, заполнив блок-схему, связывающую приобретенные знания по номенклатуре, классификации, изомерии и гомологии органических веществ. Одно из полей схемы заполняет преподаватель.



6. Для защиты письменно ответить на контрольные вопросы.

Контрольные вопросы

1. Что означает понятие «нормальный углеродный скелет»? Приведите структурные формулы алкена и кетона с нормальным углеродным скелетом. Дайте им названия.

2. Исходя из суффиксов названий, определите, к каким классам углеводородов относятся следующие соединения: додецен, тетрадекан, эйкозан, 1,3,5-триметилбензол, гептадецин?

3. Какие атомы углерода называются *первичными*, *вторичными*, *третичными* и *четвертичными*? Приведите структурную формулу любого соединения, в котором присутствуют все разновидности атомов углерода, обозначьте их соответствующими латинскими цифрами (I, II, III, IV).

4. Для 2-метилгепт-1-ена приведите развернутую, сокращенную, скелетную и молекулярную формулы.

5. В чем разница между ациклическими и алициклическими соединениями? Приведите примеры, дайте пояснения.

6. Перечислите классы кислородсодержащих органических соединений, приведите примеры, назовите их по систематической номенклатуре.

7. Какие соединения называются «ненасыщенные» и почему? Приведите примеры трех ненасыщенных органических соединений, дайте им названия.

8. Что такое «гомологический ряд», «гомолог»? К какому классу органических веществ могут относиться вещества состава C_9H_{18} , $C_5H_{10}O$, C_3H_8O , $C_{15}H_{30}O_2$?

УГЛЕВОДОРОДЫ

Углеводороды – органические соединения, в состав которых входят только два элемента: углерод и водород.

В зависимости от строения углеродного скелета, наличия и числа кратных связей углеводороды классифицируются согласно рис. 4.

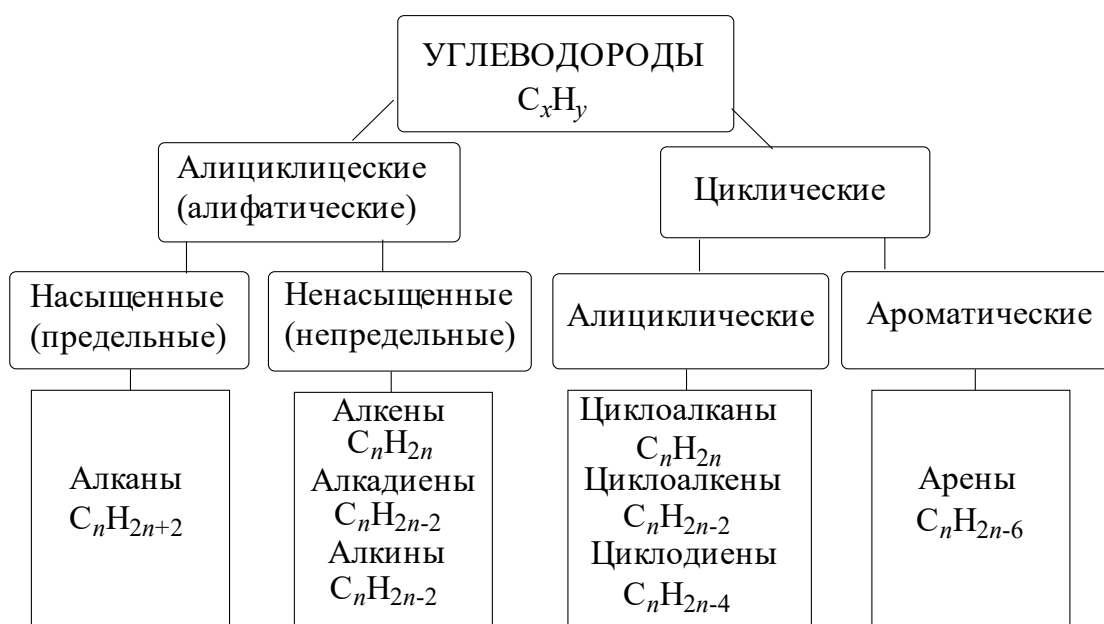


Рис. 4. Классификация углеводородов

Следует отметить, что n – простое целое число: для алканов $n \geq 1$, алкенов и алкинов $n \geq 2$, алкадиенов, циклоалканов и циклоалкенов $n \geq 3$, циклодиенов $n \geq 4$ и для аренов бензоидного типа $n \geq 6$.

2.1. Насыщенные углеводороды

Алканы (парафины) – предельные углеводороды, состоящие из атомов углерода и водорода, соединенных между собой только одинарными σ -связями.

Циклоалканы (циклопарафины, нафтены, цикланы) – предельные углеводороды с замкнутой (циклической) углеродной цепью.

В промышленности алканы и циклоалканы получают при переработке нефти и природного газа, гидрированием непредельных

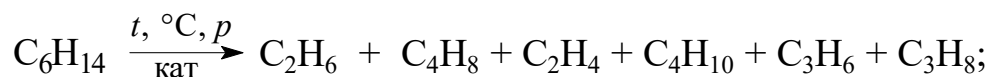
углеводородов. В лабораторных условиях для получения алканов используют реакции восстановления галогеналканов, реакцию Вюрца, декарбоксилирование солей карбоновых кислот по Кольбе и по Дюма.

На нашей планете алканы и циклоалканы широко распространены – входят в состав нефти и природного газа. В живой природе высшие алканы ($C_{27}H_{56} - C_{37}H_{76}$) встречаются в составе растительных восков и смол хвойных растений. Циклоалкановые фрагменты входят в состав феромонов, растительных инсектицидов, эфирных масел, фитостероидов.

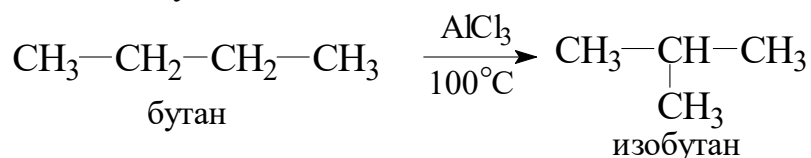
В зависимости от того, какая связь в молекуле разрывается в первую очередь, реакции алканов подразделяются на следующие типы.

1. Реакции с разрывом связей C–C:

а) *термический и каталитический крекинг* – образуются алканы и алкены с меньшим числом C-атомов:

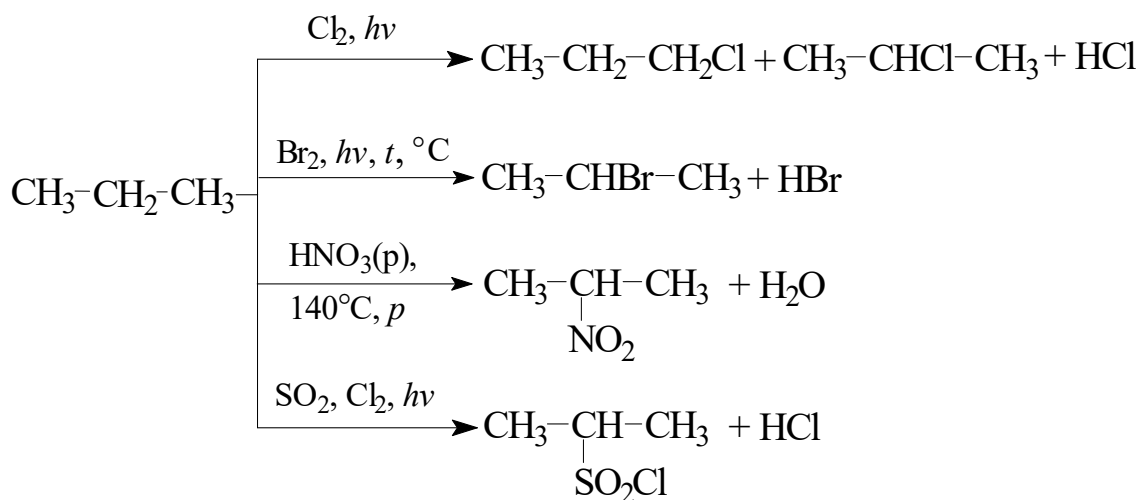


б) *изомеризация* – изменение химического строения с сохранением состава молекулы алкана:

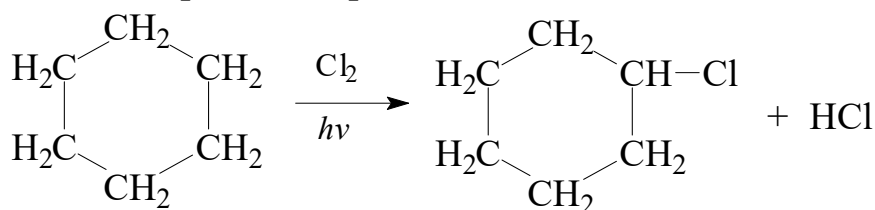


2. Реакции с разрывом связей C–H:

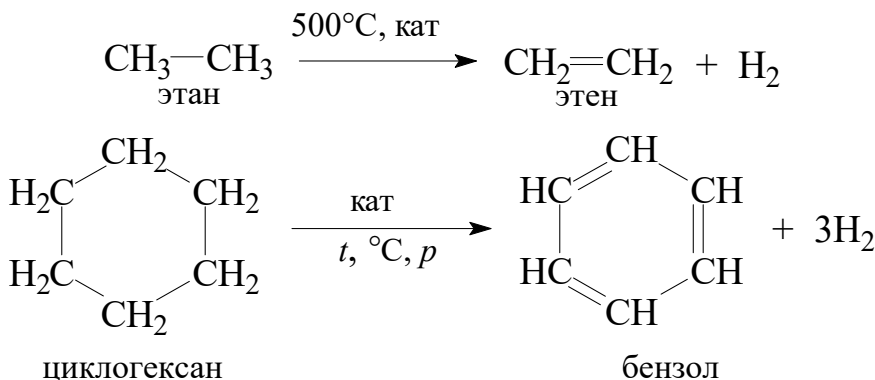
а) *замещение атома водорода на другой атом или группу*. При этом бромирование, нитрование и сульфохлорирование происходит избирательно (селективно) по наиболее слабой C–H-связи. При хлорировании процесс не избирателен, поэтому всегда образуется смесь всех изомеров:



Аналогично протекают реакции замещения в циклоалканах:

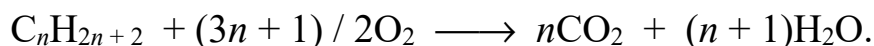


б) *дегидрирование* – отщепление двух Н-атомов с образованием двойной связи:

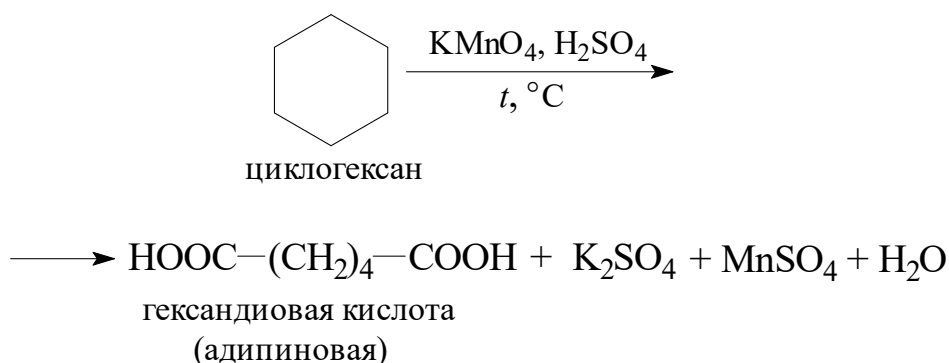


3. Реакции окисления с разрывом связей С–С и С–Н

Алканы не вступают в реакции даже при нагревании с сильными окислителями ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4 и т. п.). При внесении в открытое пламя в избытке кислорода происходит полное окисление до углекислого газа и воды:



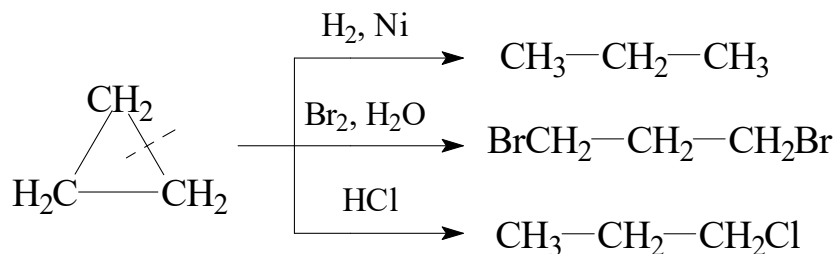
Циклоалканы, в отличие от алканов, под действием $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ или KMnO_4 в кислой среде и при нагревании подвергаются окислению с раскрытием цикла с образованием соответствующих дикарбоновых или кетокислот:



4. Реакции присоединения в циклоалканах

Химические свойства циклоалканов сильно зависят от размера цикла, определяющего его устойчивость. Трех- и четырехчленные

циклы (*малые циклы*) резко отличаются от всех остальных предельных углеводородов. Циклопропан, циклобутан и их производные вступают в реакции присоединения (как алкены) с раскрытием цикла, проявляя характер ненасыщенных соединений:



2.2. Непредельные углеводороды

Алкены – непредельные алифатические углеводороды, молекулы которых содержат двойную углерод-углеродную связь.

Алкадиены (диены) – непредельные алифатические углеводороды, молекулы которых содержат две двойные связи.

Алкины (ацетиленовые углеводороды) – непредельные алифатические углеводороды, молекулы которых содержат тройную углерод-углеродную связь.

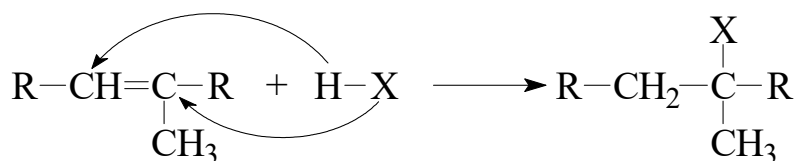
Терпены – непредельные углеводороды природного происхождения с открытой или циклической структурой, в которых соотношение атомов углерода и водорода выражено формулой $(C_5H_8)_n$.

Непредельные алифатические углеводороды в природе широко представлены терпенами, которые составляют основу растительных эфирных масел, смол и бальзамов. Роль их заключается в защите растений от болезней и вредителей, перепада температур и поедания животными. Они стимулируют затягивание ран в коре и древесине, привлекают насекомых-опылителей, ускоряют движение воды по растению, влияют на ферментативные процессы. Полиены (углеводороды с большим числом $C=C$ -связей) в растительном мире представлены каротиноидами – природными пигментами (α -, β - и γ -каротины, ликопин, лютеин, зеаксантин), которые играют роль витаминов, их предшественников (провитаминов), участвуют в процессе фотосинтеза. Некоторые непредельные углеводороды образуются в самих растениях в небольших количествах, являются фитогормонами, регулирующими различные процессы их жизнедеятельности (*этилен*).

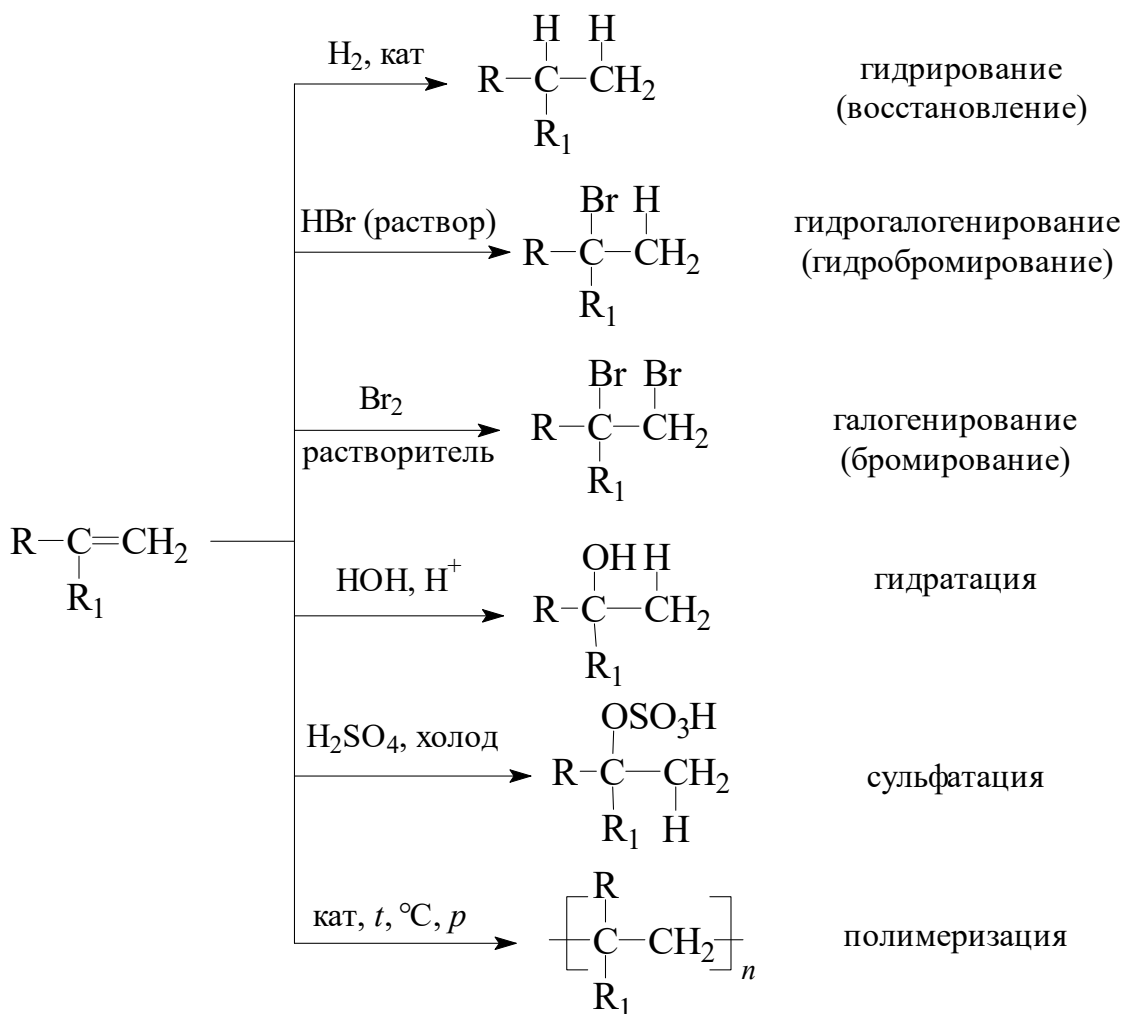
Все непредельные алифатические углеводороды вследствие наличия π -связи вступают в реакции присоединения по кратным связям, реакции полимеризации и окисления.

1. Реакции присоединения

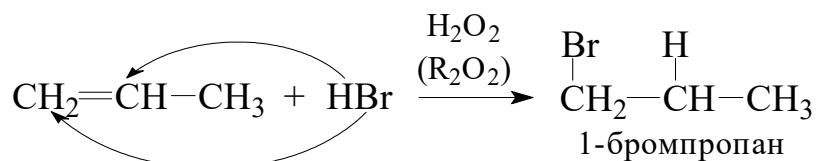
Направление реакций присоединения определяется *правилом Марковникова*: в реакциях присоединения полярных молекул типа HX к несимметричным кратным связям алкенов, алкинов и алкадиенов водород присоединяется к более гидрогенизированному атому углерода при кратной связи (т. е. атому углерода, связанному с наибольшим числом атомов водорода):



Реакция с бромной водой (Br_2 / H_2O) является *качественной* на обнаружение алифатической кратной связи – наблюдается исчезновение желтой окраски реактива.

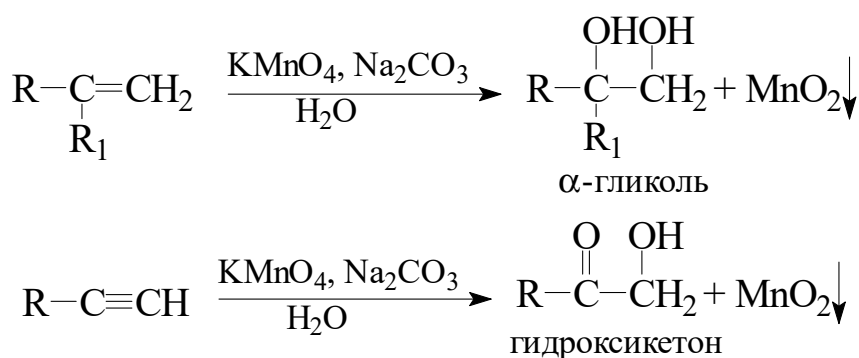


Присоединение HBr происходит против правила Марковникова, если реакция протекает в присутствии пероксидов (H₂O₂ или R₂O₂):



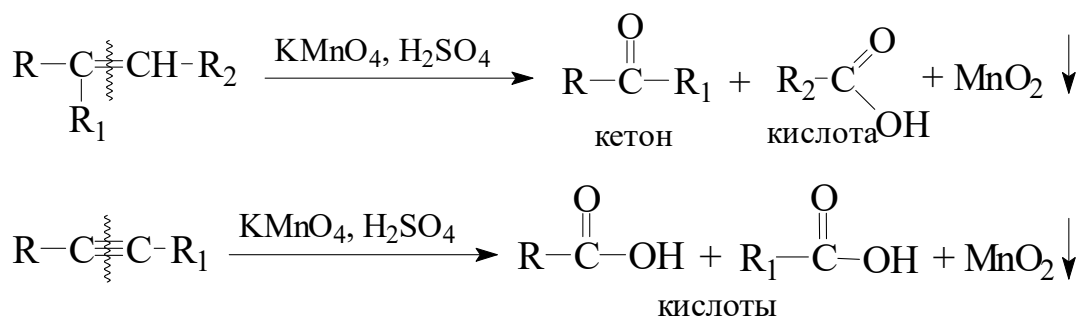
2. Реакции окисления:

а) *мягкое окисление реактивом Вагнера* – образуются вицинальные двухатомные спирты – α-гликоли – при окислении C=C-связи или гидроксикетоны при окислении C≡C-связи:

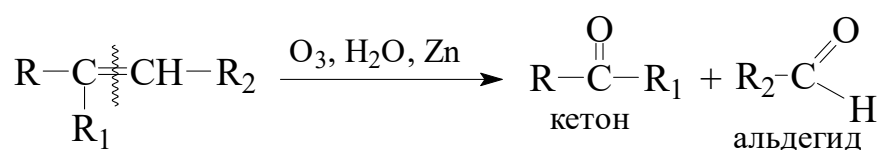


Эта реакция является *качественной* на обнаружение алифатической кратной связи – наблюдается изменение окраски реактива и выпадает бурый осадок MnO₂;

б) *жесткое окисление* раствором KMnO₄ или K₂Cr₂O₇ в кислой среде при нагревании приводит к полному разрыву двойной или тройной связи. Образуются карбоновые кислоты, если при углероде кратной связи нет углеводородного радикала, и кетоны, если есть заместитель:

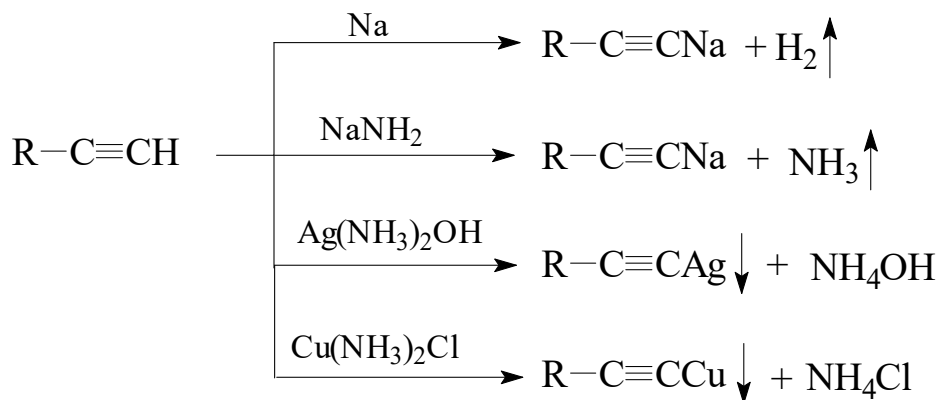


в) *озонолиз* – образуются альдегиды и кетоны:



3. Образование ацетиленидов

Алкины с концевой тройной связью $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{R}$ в силу повышенной полярности связи $\text{C}_{\text{sp}}-\text{H}$ способны проявлять кислотные свойства и замещать H-атом при углероде тройной связи на металл с образованием солей – ацетиленидов. Замещение происходит под действием щелочных металлов, их амидов или комплексных солей тяжелых металлов $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$ или $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}$:



Представленные реакции могут рассматриваться как *качественные* для доказательства присутствия в молекуле концевой тройной связи. Ацетилениды тяжелых металлов не растворимы в воде, поэтому выпадают в виде осадков желтоватого (с серебром) или красно-бурого (с медью) цвета.

2.3. Ароматические углеводороды

Арены (ароматические углеводороды) – циклические органические соединения, которые имеют в своем составе ароматическую систему (бензольный цикл). В простейшем случае арены – это бензол и его гомологи.

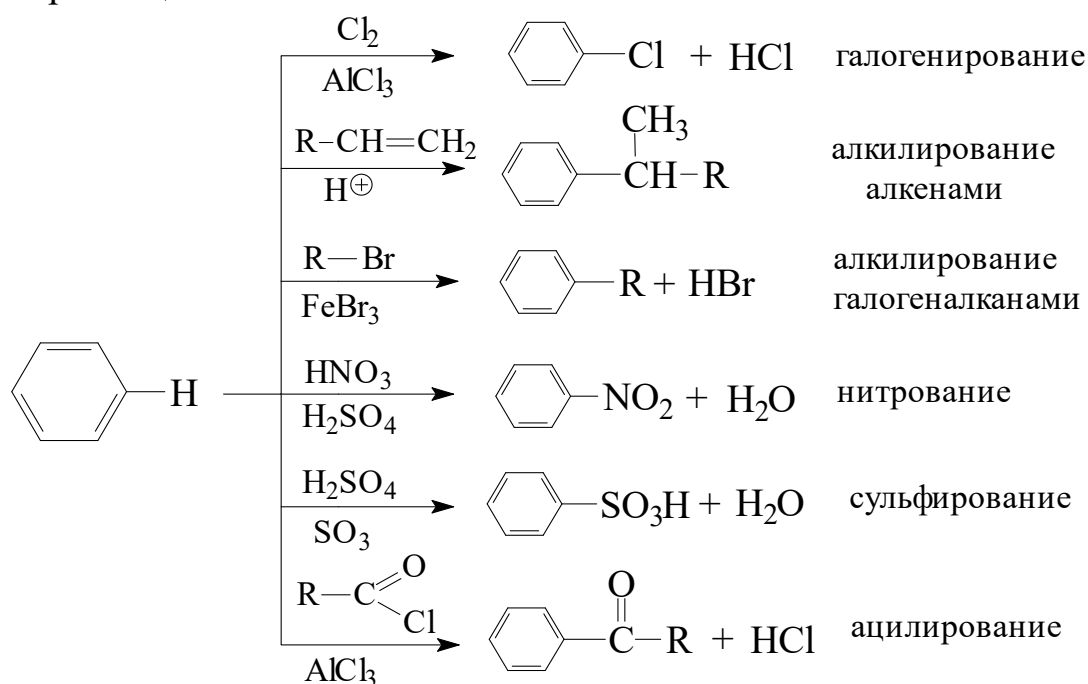
Ароматические углеводороды содержатся в нефти, каменном и буром углях. В свободном виде в растительном мире не встречаются, но ароматические (бензольные) циклы входят в состав *лигнина* (20–30% древесины), аминокислот и белков, растительных гликозидов, алкалоидов.

Основными отличительными свойствами являются повышенная устойчивость ароматической системы и, несмотря на высокую ненасыщенность, склонность к реакциям замещения, а не присоединения.

Для ароматических углеводородов наиболее характерны реакции замещения Н-атома в цикле. Для гомологов бензола возможны также реакции замещения Н-атома в боковой цепи и окисления.

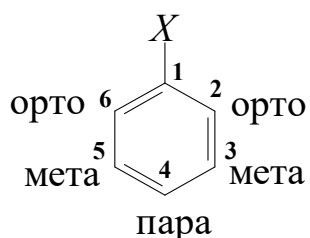
1. Реакции замещения водорода в бензольном цикле

У незамещенного бензола атака реагентом направлена на любой из шести атомов углерода бензольного кольца, поскольку все они равноценны:



У монозамещенного бензола эквивалентность всех атомов углерода нарушается. Равноценными по отношению к заместителю X остаются положения 2 и 6, которые принято называть *орто*-, а также положения 3 и 5 – *мета*-. Положение 4 называют *пара*-. В зависимости от природы заместителя X реагент атакует преимущественно определенные положения цикла.

Таким образом, возможны три изомерных дизамещенных бензола:

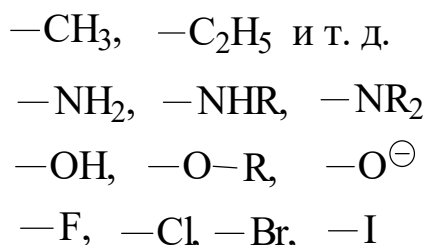


Все заместители бензольного цикла делятся на два типа.

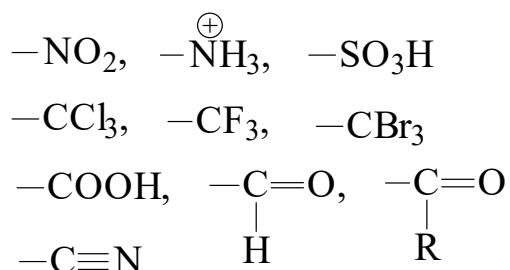
Заместители I рода – *орто*- и *пара*-ориентанты, т. е. в реакции замещения водорода в бензольном цикле образуются преимущественно два изомера, соответствующие *орто*- и *пара*-замещению.

Заместители II рода – *мета-ориентанты*, т. е. в реакции замещения водорода образуется преимущественно один изомер, соответствующий *мета*-замещению.

Заместители I рода

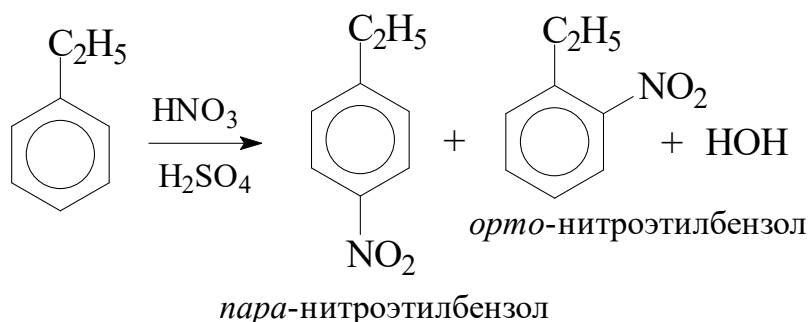


Заместители II рода

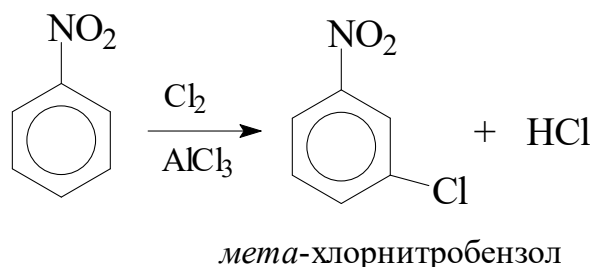


Рассмотрим конкретные реакции замещения водорода в ароматическом цикле в монозамещенных ароматических соединениях.

Нитрование гомолога бензола. Алкильная группа (C_2H_5 -) относится к заместителям I рода, поэтому замещение проходит в *орто*- и *пара*-положениях к этильной группе:

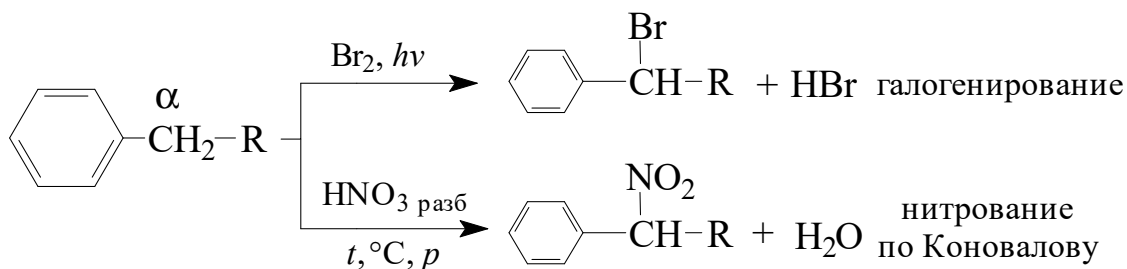


Хлорирование нитробензола. Нитрогруппа (NO_2 -) относится к заместителям II рода, поэтому замещение H-атома на хлор происходит в *мета*-положении к нитрогруппе:

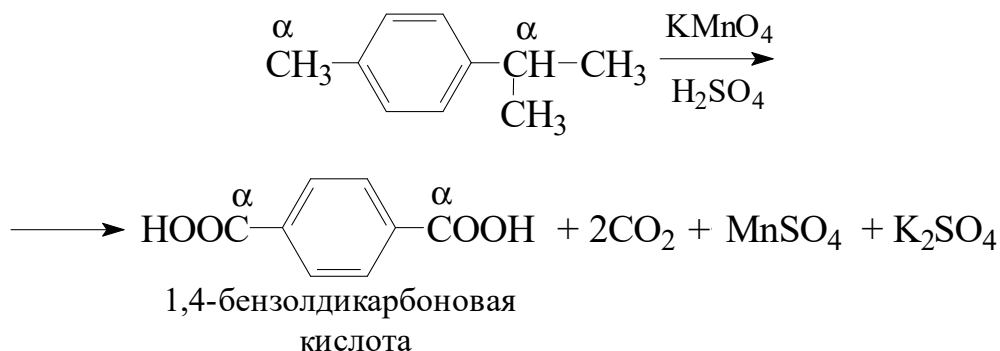


2. Реакции гомологов бензола по боковой алифатической цепи:

а) реакции замещения водорода в боковой цепи идут преимущественно в α -положении:



б) *жесткое окисление боковой цепи* – независимо от длины, боковая цепь окисляется в карбоксильную группу, связанную с бензольным кольцом, т. е. окисление происходит по α C-атому:



2.4. Галогенопроизводные углеводородов

Галогенопроизводные углеводородов – это углеводороды, в которых один или несколько H-атомов замещены атомами галогенов (F, Cl, Br, I). Если атом галогена непосредственно связан с бензольным циклом, то такие производные называют «*арилгалогениды*», если с атомом углерода при двойной связи – «*винилгалогениды*».

Многие галогенопроизводные углеводородов являются токсичными веществами, поэтому широко используются в качестве пестицидов – средств защиты растений от сорняков, вредителей и грибков. Некоторые галогенопроизводные, наоборот, применяют для получения искусственных стимуляторов роста растений.

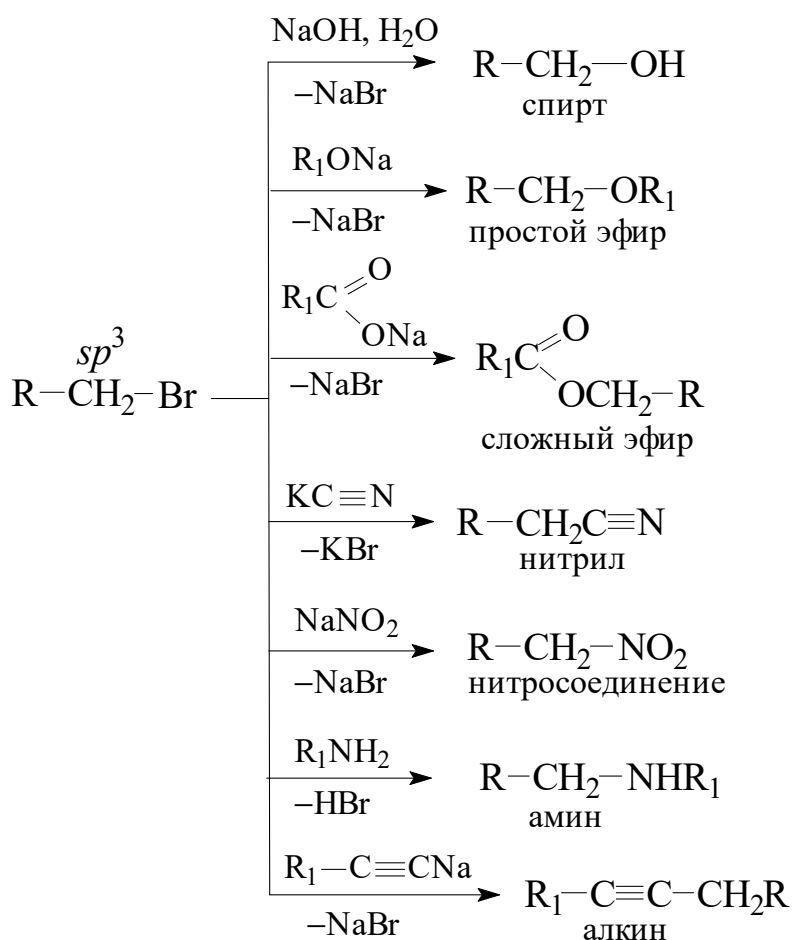
1. Проба Бейльштейна

Для обнаружения хлора, брома и йода в составе вещества используется проба Бейльштейна – качественный метод определения галогенов (кроме фтора) в образце, который основан на образовании летучих галогенидов меди, окрашивающих пламя в зеленый цвет. При этом хлориды и бромиды меди окрашивают пламя в синезеленый цвет, йодид меди – в зеленый цвет. Фторид меди в этих

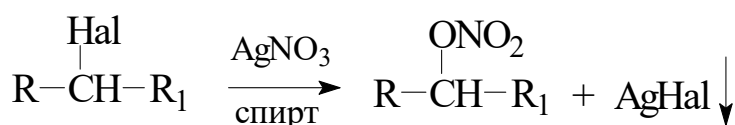
условиях нелетуч, поэтому фторорганические соединения пробой Бейльштейна не обнаруживаются.

2. Реакции замещения

Галогенопроизводные углеводородов, у которых галоген связан с насыщенным (sp^3 -гибридным) С-атомом, легко вступают в реакции замещения галогена на другие группировки (ОН, NO₂, NH₂, CN, OR и др.). Галогены в арил- и винилгалогенидах тяжело замещаются, поэтому в условиях лаборатории такие реакции не протекают. Для осуществления реакций замещения в арил- или винилгалогенидах требуется специальное оборудование, высокие температуры и давление:



Качественной реакцией на открытие подвижного галогена в органическом веществе является взаимодействие со спиртовым раствором нитрата серебра, в результате которого выпадают осадки галогенидов серебра различного цвета:



где Hal – это Cl, Br или I.

СВОЙСТВА УГЛЕВОДОРОДОВ И ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫХ

Цель: исследовать физические и химические свойства углеводородов и галогенопроизводных; научиться по характерным качественным признакам протекания реакций различать между собой алканы, непредельные алифатические углеводороды, арены и галогенопроизводные; сформировать умение по составлению уравнений реакций с заданными реагентами; приобрести навыки исследовательской работы.

Задание

1. Изучить теоретический материал по разделу.
2. В лаборатории проделать опыты 1–9 с указанными веществами. Наблюдаемые результаты, расчеты и выводы записать в специальную рабочую тетрадь сразу после проведения соответствующего опыта.
3. Написать в рабочей тетради уравнения положительных реакций для исследуемых углеводородов и галогенопроизводных. Индивидуальный набор исследуемых веществ указан в табл. 7.
4. Письменно ответить на контрольные вопросы, которые приведены на с. 46. Ответы составлять кратко, лаконично, без лишней информации.
5. Выполнить письменно контрольное задание (табл. 8). Варианты заданий для защиты представлены в табл. 9 на с. 47 или выдаются преподавателем произвольно после выполнения и оформления экспериментальной части.
6. Защитить лабораторную работу.

Экспериментальная часть

Качественные реакции и пробы проводят с представителями разных классов углеводородов: алкан (11), ненасыщенный алифатический углеводород (алкен, алкадиен) (12), алкин (13), ароматический углеводород (арен) (14), галогенсодержащий углеводород (15). Все исследуемые вещества представляют собой бесцветные жидкости со специфическим запахом.

Наборы веществ для исследования

Набор	Алкан (11)	Алкен, диен (12)	Алкин (13)	Арен (14)	Галоген-алкан (15)
1	Гексан	2-Метилгепт-1-ен	Гекс-2-ин	1,2-Диметилбензол	2-Бромбутан
2	Гептан	3,4-Диметилгекс-2-ен	Гекс-3-ин	Этилбензол	1-Бром-2-метилбутан
3	Октан	3-Метилгекс-2-ен	Гепт-2-ин	1,3-Диметилбензол	1-Бромбутан
4	2-Метилгексан	Гепта-1,3-диен	Гепт-3-ин	Изопропилбензол	2-Бром-2-метилбутан
5	2,3-Диметилгексан	Гепт-2-ен	4-Метилпент-2-ин	Метилбензол	1-Бромпропан
6	3-Метилгептан	Гекс-1-ен	4-Метилгекс-2-ин	Пропилбензол	2-Бромпропан
7	2,2-Диметилгексан	Гекс-3-ен	Пент-2-ин	1,4-Диметилбензол	1-Бромпентан
8	3-Метилгексан	Гепта-2,4-диен	5-Метилгепт-2-ин	1,4-Диэтилбензол	2-Бромпентан
9	2,3-Диметилбутан	Гекс-2-ен	4,4-Диметилпент-2-ин	<i>Втор</i> -бутилбензол	2-Бром-2-метилпентан
10	3-Метилпентан	3,4-Диметилгекс-3-ен	2-Метилгепт-3-ин	1,3,5-Триметилбензол	3-Бромпентан

1. Определение растворимости в воде, петролейном эфире и относительной плотности (d)

Известно, что углеводороды и галогенопроизводные практически не растворяются в полярном неорганическом растворителе – воде, поэтому наблюдается расслоение смеси. В неполярном органическом растворителе – петролейном эфире, наоборот, эти классы соединений растворяются, поэтому должна образоваться гомогенная однородная смесь. Жидкие углеводороды легче воды, а галогенопроизводные, за исключением низших монохлорпроизводных – тяжелее воды.

Исследуют любой из углеводородов (11–14) и галогенопроизводное (15). В пробирку помещают 5–7 капель анализируемого вещества, добавляют 20 капель воды (1) и смесь встряхивают. Если получается гетерогенная (неоднородная) смесь, значит органическое вещество нерастворимо в воде. После расслоения жидкостей определяют, где находится органический слой: если над водой – $d < 1$; под водой – $d > 1$. Аналогично, но в сухой пробирке исследуют растворимость в петролейном эфире (10).

2. Проба на горючесть и свечение пламени

При сжигании углеводородов и галогенопроизводных наблюдается различный характер горения в зависимости от процентного содержания углерода в молекуле и наличия в ее составе галогена:

- алканы и циклоалканы легко сгорают вне пламени горелки светло-желтым слегка коптящим пламенем;
- алкены, циклоалкены и алкадиены горят самопроизвольно ярко-желтым коптящим пламенем;
- алкины, арены, терпены сгорают самопроизвольно оранжевым пламенем с большим выделением копоти и сажи;
- галогенопроизводные горят тяжело, только в пламени горелки с зелеными проблесками, в случае ароматических галогенопроизводных наблюдается также выделение сажи.

Опыт выполняют в вытяжном шкафу! В металлическую ложечку помещают 5–7 капель исследуемого вещества и поджигают в пламени горелки или спиртовки. В таблицу записывают цвет пламени и характер горения: сгорает быстро или медленно, самопроизвольно или только в пламени горелки, с образованием копоти или сажи. Чем больше процент содержания углерода в веществе, тем больше выделяется черного дыма и сажи при сжигании.

Содержание углерода в молекуле рассчитывается по формуле

$$\%C = \frac{A_C n}{M_r} \cdot 100,$$

где $A_C = 12$ – относительная атомная масса углерода; n – число атомов углерода в молекуле; M_r – относительная молекулярная масса исследуемого вещества.

3. Проба Бейльштейна на галоген (Cl, Br, I)

Медную проволоку в виде спирали промывают под струей воды, прокалывают в верхней части пламени горелки до покраснения. Пламя при этом не должно иметь побочной окраски. После охлаждения поверхность проволоки покрывается черным медь(II)-оксидом. На спираль наносят каплю испытуемого вещества (15) и сжигают в нижней части пламени. Сначала пламя становится свтящимся благодаря сжиганию углерода, а через 15–20 с окрашивается в ярко-зеленый цвет. Для следующего опыта спираль следует помыть водой с содой и снова прокалить.

4. Открытие алифатической кратной связи реакцией с бромной водой (Br_2/H_2O)

В пробирку наливают 5–7 капель бромной воды (2), добавляют 5 капель исследуемого вещества и смесь интенсивно встряхивают. Исчезновение желтой окраски брома указывает на протекание реакции присоединения с разрывом π -связи, т. е. на присутствие в молекулах анализируемого вещества алифатической кратной связи $C=C$ или $C\equiv C$. При отсутствии алифатической кратной связи бром переходит из водного в органический слой, но желто-оранжевая окраска реактива сохраняется. Это обусловлено лучшей растворимостью брома в углеводородах по сравнению с водой.

Алканы и арены в реакцию присоединения не вступают. Однако при прямом солнечном свете через некоторое время бромная вода *может* обесцветиться в случае аренов с боковой цепью – медленно идет реакция замещения H-атома в боковой цепи на бром с выделением бромоводорода. Отличить реакцию замещения от реакции присоединения можно путем внесения в пробирку стеклянной палочки, смоченной раствором аммиака (35). Наблюдается образование белого дыма аммоний-бромиды: $HBr + NH_3 \rightarrow NH_4Br \uparrow$. Другим способом доказательства протекания реакции замещения (а не присоединения) является покраснение универсальной индикаторной бумажки ($pH < 4$), внесенной в пробирку после обесцвечивания бромной воды.

5. Открытие алифатической кратной связи реакцией мягкого окисления ($KMnO_4 / NaHCO_3$ – реактив Вагнера)

Присутствие в молекуле алифатической π -связи также можно подтвердить действием на вещество реактивом Вагнера при комнатной температуре. В результате реакции происходит мягкое окисление только π -связей, σ -связь сохраняется. При этом окисление $C=C$ -связи приводит к образованию двухатомных спиртов (диолов), а $C\equiv C$ -связи – гидроксикетонов. Фиолетовая окраска реактива меняется на бурую вследствие образования осадка марганец(IV)-оксида MnO_2 .

К 4–5 каплям анализируемого вещества добавляют 4–5 капель 5%-ного раствора соды (4), затем одну каплю раствора калий-перманганата (3) и встряхивают пробирку, оценивают окраску реакционной смеси.

6. Качественные реакции на концевую тройную связь

Концевую $HC\equiv C$ -связь определяют действием комплексных солей тяжелых металлов: $Ag(NH_3)_2OH$ или $Cu(NH_3)_2Cl$. Реакция

основана на способности алкинов с концевой тройной связью $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}$ (терминальные алкины) замещать H-атом связи $\text{Csp}-\text{H}$ на ион одновалентного металла (Cu^+ , Ag^+) с образованием нерастворимых солей – ацетиленидов, которые выпадают в виде осадков. Следует отметить, что алкены, диены, терпены и алкины с внутренней тройной связью в эти реакции не вступают.

В пробирку помещают 1 мл серебро-нитрата и прибавляют по каплям 25%-ный раствор аммиака (35) до полного растворения образующегося вначале осадка серебро(I)-оксида. К полученному прозрачному раствору добавляют при встряхивании раствор ацетилена в ацетоне (46). Выделение желтовато-серого осадка (хлопьев) свидетельствует о наличии концевой $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}$ -связи в исследуемом соединении.

Нерастворимые ацетилениды образуются и при добавлении к терминальному алкину бесцветного аммиачного раствора медь(I)-хлорида $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}$. В пробирку к 1 мл готового реактива $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}$ (34) добавляют 1–2 капли раствора ацетилена в ацетоне (46). Появление красно-фиолетового окрашивания дополнительно подтверждает наличие в веществе концевой тройной связи.

7. Открытие аренов (ароматического цикла) реакцией нитрования ($\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ – нитрующая смесь)

Наличие бензольного цикла аренов определяют реакцией нитрования – действием на вещество при нагревании нитрующей смесью, состоящей из концентрированных азотной и серной кислот в соотношении 1 : 3 (находятся в вытяжном шкафу).

Реакция проводится в вытяжном шкафу! В сухую пробирку добавляют 3 капли концентрированной азотной кислоты и 9 капель серной. К полученной нитрующей смеси прибавляют 2 капли арена (14), перемешивают и осторожно нагревают пробирку до кипения при постоянном встряхивании. Признаками завершения реакции являются пожелтение реакционной смеси и легкое выделение бурого газа (NO_2). После охлаждения в пробирку доливают 10 мл холодной воды для разбавления кислот. На дно пробирки оседает тяжелая маслянистая желтая капля (или кристаллы), так как плотность нитроаренов, в отличие от самих аренов, больше 1. Осторожно анализируют запах полученной смеси – должен ощущаться характерный аромат горького миндаля.

8. Реакция жесткого окисления ($\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$) кратных связей и боковых цепей в аренах

В реакцию жесткого окисления без нагревания легко вступают ненасыщенные углеводороды. При этом происходит полный

разрыв $C=C$ или $C\equiv C$ -связей с образованием смесей карбоновых кислот или кетонов в зависимости от строения углеводорода. Наблюдается обесцвечивание перманганата калия.

В случае аренов с насыщенным углеводородным заместителем ($-R$), который называется алифатической боковой цепью, реакция жесткого окисления протекает только при нагревании. При этом каждая присутствующая в цикле боковая цепь, независимо от длины, окисляется по C -атому, непосредственно связанному с бензольным циклом, образуя карбоксильную группу ($-COOH$). Визуально после нагревания наблюдается изменение окраски реактива, а при избытке окислителя может выделяться бурый осадок MnO_2 .

В две пробирки наливают по 5 капель воды (1), одной капле калий-перманганата (3) и по 4 капли 20%-ной серной кислоты (30). В первую пробирку прибавляют 3–5 капель ненасыщенного углеводорода (12) и встряхивают. Во вторую пробирку – 2 капли арена (14), кипяточный камешек и осторожно кипятят при встряхивании в пламени горелки до исчезновения фиолетовой окраски, что свидетельствует о наличии боковой цепи в бензольном цикле.

9. Реакция открытия подвижного галогена с нитратом серебра ($AgNO_3$)

Реакцию со спиртовым раствором $AgNO_3$ используют для обнаружения в молекуле подвижного атома галогена, который легко замещается на группу $-ONO_2$. При этом образуется соответствующий галогенид серебра, выпадающий в осадок. Подвижным является галоген, связанный с насыщенным, sp^3 -гибридизованным C -атомом (в галогеналканах или в боковой цепи аренов). Галоген, связанный непосредственно с бензольным циклом (в арилгалогенидах) или с C -атомом при кратной связи алкенов, алкадиенов и алкинов, не замещается в условиях опыта и поэтому является неподвижным.

В сухую пробирку помещают 10 капель спиртового раствора нитрата серебра (27) и добавляют одну каплю галогеналкана, содержащего подвижный атом галогена (15). Если на протяжении 1 мин не наблюдается образование осадка, смесь осторожно нагревают до кипения и охлаждают. Вначале замечается помутнение реакционной смеси, а затем выпадает осадок галогенида серебра.

По цвету образовавшегося осадка можно сделать заключение о природе галогена, который содержится в исследуемом веществе. Хлорпроизводные образуют серо-белый осадок $AgCl$, бромиды – светло-желтый осадок $AgBr$, йодиды – желтый осадок AgI .

Контрольные вопросы

1. Каким образом по относительной плотности можно отличить между собой углеводороды и галогенопроизводные?
2. Как изменяется цвет пламени и характер горения с увеличением содержания углерода в молекуле органических веществ?
3. Для обнаружения каких химических элементов используют пробу Бейльштейна? Каким образом она проводится?
4. Какие качественные реакции применяют для обнаружения алифатических кратных связей в углеводородах? Перечислите классы углеводородов, вступающих в эти реакции. Опишите внешние признаки протекания положительных реакций.
5. Что может произойти на солнечном свете при добавлении бромной воды к гомологам бензола? Напишите соответствующее уравнение реакции для исследуемого арена (14). Каким образом можно отличить реакцию замещения от реакции присоединения брома по кратной связи?
6. С помощью каких качественных реакций можно отличить между собой метилизобутилацетилен и *втор*-бутилацетилен? Напишите соответствующие уравнения реакций, дайте пояснения.
7. Какой реакцией можно открыть бензольный цикл в углеводородах? Назовите характерные признаки, подтверждающие положительный результат реакции. Напишите реакции нитрования для бензола и бромбензола.
8. Чем отличаются условия проведения реакций мягкого и жесткого окисления? Каким образом будут окисляться перманганатом калия (KMnO_4) в различных условиях бутилбензол и 1-фенилпропен? Приведите уравнения соответствующих реакций.
9. Какие из галогенопроизводных будут реагировать со спиртовым раствором AgNO_3 : хлорбензол, 1-йодпентан, бензилхлорид и бромэтан? Приведите уравнения возможных реакций.
10. По каким внешним признакам протекания реакции с AgNO_3 можно различить хлор-, бром- и йодпроизводные углеводородов?

Контрольное задание

Используя теоретический материал, результаты исследований физических и химических свойств углеводородов и галогенопроизводных, полученных в лабораторной работе, опишите предполагаемое поведение соединений **А**, **Б** и **В** (табл. 9) в названных ниже опытах, заполнив табл. 8. Укажите внешние признаки протекания

взаимодействий. Приведите выводы о строении. После таблицы напишите уравнения соответствующих положительных реакций для этих веществ.

Таблица 8

Образец оформления контрольного задания

Название опыта, реагент	Предполагаемые наблюдения, вывод о строении		
	А	Б	В
Растворимость в воде и относительная плотность			
Проба на горючесть и свечение пламени			
Проба Бейльштейна: Cu , 600°C			
Реакция с бромной водой: Br_2 (H_2O)			
Мягкое окисление реактивом Вагнера: $\text{KMnO}_4 + \text{NaHCO}_3$, 20°C			
Взаимодействие с комплексными солями тяжелых металлов: $\text{AgNO}_3 + \text{NH}_4\text{OH}$, $\text{CuCl} + \text{NH}_4\text{OH}$			
Реакция нитрования нитрующей смесью: $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$, t°			
Жесткое окисление: $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$, t°			
Реакция со спиртовым раствором AgNO_3			

Таблица 9

Варианты для выполнения контрольного задания

Вариант	Вещество А	Вещество Б	Вещество В
1	Циклопентан	Диизопропилацетилен	1-Бром-3-метилбензол
2	Изопрен	<i>Орто</i> -ксилол	<i>Трет</i> -бутилхлорид
3	Бромбензол	Фенилацетилен	Кумол
4	Изобутилацетилен	Гепт-1-ин	Бензилйодид
5	Тетраметилэтилен	Бензол	3-Хлорпент-1-ин
6	Этилбензол	Винилбензол	3-Бромпентан
7	Бензилхлорид	Гепта-2,4-диен	Хлорбензол
8	Циклогексен	1-Метил-4-хлорбензол	<i>Мета</i> -ксилол
9	Бутилэтилен	1,4-Дибромбензол	Циклогексан
10	Бромэтан	Йодбензол	1-Фенилбут-2-ен
11	Изобутилхлорид	Толуол	Гекс-1-ин
12	Фенилацетилен	Оцимен	Хлорбензол
13	Бензилбромид	2,3-Диметилпент-1-ен	Гексан
14	Гекса-1,3-диен	Бутилбензол	2-Бромбутан
15	3-Хлоргептан	Стирол	1-Йод-2-метилбензол

Окончание табл. 9

Вариант	Вещество А	Вещество Б	Вещество В
16	<i>Втор</i> -бутилацетилен	2-Метилгекс-2-ен	Пропилбензол
17	Дихлорметан	<i>Пара</i> -ксилол	Гепт-1-ин
18	Бензол	1-Бром-3-метилбензол	Бензилхлорид
19	2-Фенилпропен	Бромбензол	Йодэтан
20	Этилбензол	Циклопентан	1-Бромгекс-2-ен
21	Бромэтен	Метилбензол	Бутилацетилен
22	2-Хлоргексан	Изопропилбензол	Метилбутилацетилен
23	2-Метилпент-2-ен	Фенилхлорметан	Метилциклогексан
24	4-Метилгекс-2-ин	Йодэтан	Фенилацетилен
25	Бензол	1,4-Диметилбензол	Гепт-1-ин
26	1-Бромпентан	Бромбензол	Гепта-2,4-диен
27	Изооктан	Бензилйодид	Гекс-2-ин
28	1-Бромпропан	Этилбензол	Стирол
29	Лимонен	Бромбензол	Метилбензол
30	Кумол	Мирцен	2-Бромпентан

КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

3.1. Спирты, фенолы, простые эфиры

Спирты (от лат. *spiritus* – дух) – производные углеводородов, содержащие одну или более гидроксильных групп (ОН), непосредственно связанных с насыщенным (находящимся в состоянии sp^3 -гибридизации) атомом углерода.

Спирты получают реакциями гидратации алкенов и алкадиенов; взаимодействием галогенопроизводных углеводородов со щелочами; мягким окислением С=C-связей и восстановлением альдегидов и кетонов.

Спирты широко распространены в природе как в свободном виде, так и в составе сложных эфиров, образуя многокомпонентные эфирные масла и растительные бальзамы. *Метанол* – самый ядовитый из спиртов – в небольшом количестве содержится в некоторых растениях, например в борщевике. *Этиловый спирт* – естественный продукт анаэробного брожения органических продуктов, содержащих углеводы, под действием дрожжей и бактерий, часто образуется в прокисших ягодах и фруктах. В растительном мире широко представлены терпеновые спирты, многие из которых являются душистыми веществами, например *ментол*, *гераниол*, *цитронеллол* и др. Спирт *фитол* ($C_{20}H_{40}O$) является составной частью хлорофилла, витаминов Е и К. Трехатомный спирт *глицерин* – основной компонент природных триацилглицеридов (жиры и растительные масла, которыми особенно богаты масличные растения). В животном и растительном мире распространены конденсированные тетрациклические спирты, обладающие высокой биологической активностью и входящие в класс стероидов, например *холестерин*, содержащийся в клетках всех живых организмов, особенно животных.

Фенолы – производные ароматических углеводородов, которые содержат одну или более гидроксильных групп у С-атомов цикла.

Фенолы получают кумольным методом, а также взаимодействием арилгалогенидов и ароматических сульфокислот со щелочами.

Фенолы и их производные содержатся в торфе (*гуминовые кислоты*), буром и каменном углях, нефтяных остатках. В живой природе фенол входит в состав аминокислоты *тирозина*, и поэтому содержится практически в каждой белковой молекуле. Фенольные фрагменты входят в состав *лигнина*, из которого на 20–50% состоит древесина, антоцианов (*пеларгонидин, петунидин, мальвидин* и др.), которые придают яркие окраски цветам. Многоатомные фенолы и их производные широко распространены в растительном мире как в свободном состоянии (*пирокатехин*), так и в виде эфирных масел, гликозидов и дубильных веществ (*флороглюцин, пирогаллол* и др.). Природные полифенолы содержатся в растениях и являются антиоксидантами (*резвератрол, эскулитин, эскулин* и др.) – веществами, которые, попадая в организм, ингибируют действие свободных радикалов в биохимических процессах, что предотвращает или замедляет рост злокачественных клеток, обеспечивает детоксификацию различных канцерогенов.

Простые эфиры – производные углеводородов, в которых атомы водорода замещены на *алкокси*группу RO–. Простые эфиры имеют общую формулу R–O–R¹, в которой R и R¹ – углеводородные радикалы.

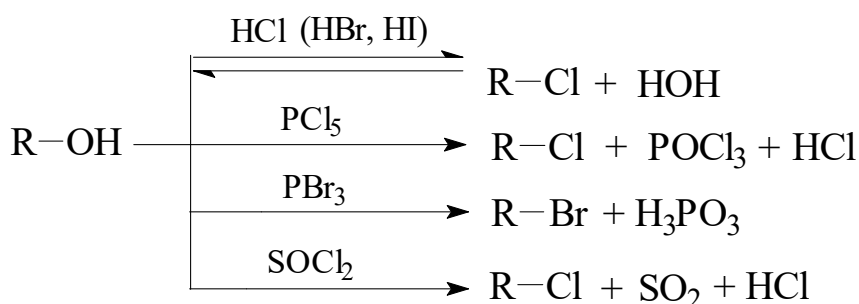
Простые эфиры получают реакциями межмолекулярной дегидратации спиртов; взаимодействием галогенопроизводных с алкоголями и фенолями (реакция Вильямсона).

В живой природе простая эфирная группа встречается в составе лигнина, липидов плазмалогенов, стероидов сапонинов, которые обладают мылоподобными качествами и содержатся в более ста семейств растений.

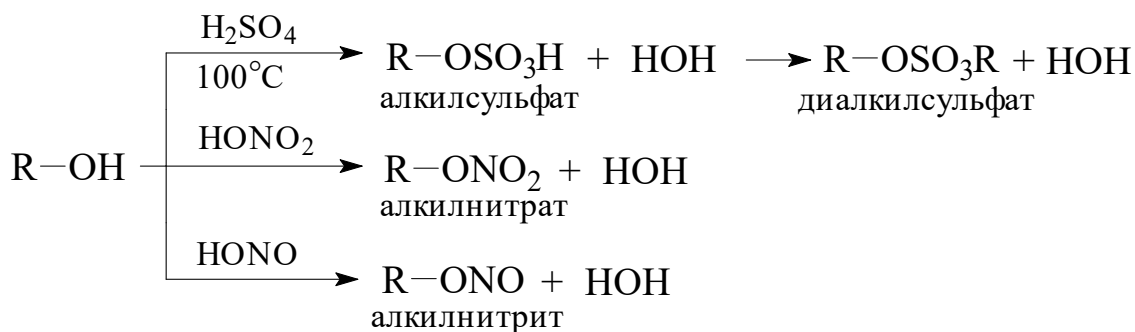
1. Реакции замещения:

а) замещение OH-группы спиртов на галоген.

Фенолы (за исключением нитрофенолов) не вступают в реакции замещения OH-группы:

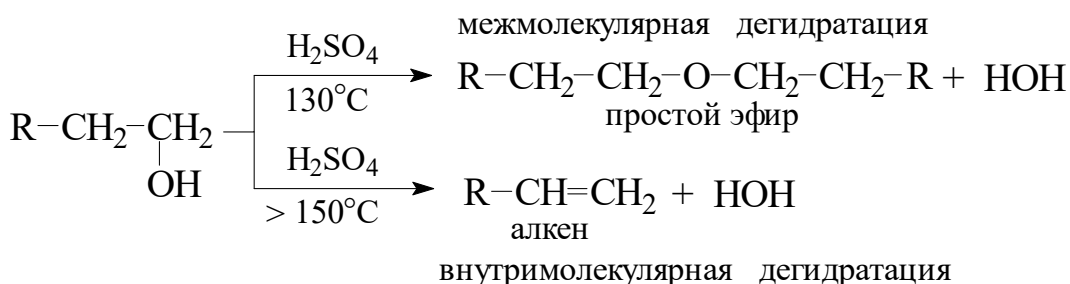


б) образование сложных эфиров неорганических кислот:



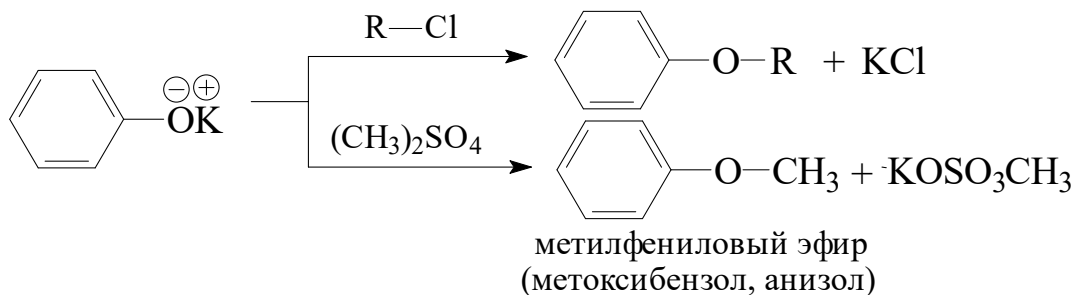
Фенолы не образуют сложных эфиров минеральных кислот. В этих условиях в фенолах протекают реакции замещения Н-атома в бензольном цикле;

в) *дегидратация спиртов* – отщепление молекулы воды от двух молекул спирта с образованием простых эфиров (межмолекулярная дегидратация) или внутри одной молекулы спирта с образованием С=С-связи (внутримолекулярная дегидратация). Дегидратация происходит под действием водоотнимающих средств – концентрированных H_2SO_4 или H_3PO_4 либо оксидов Al_2O_3 или P_2O_5 . При более низких температурах преимущественно образуются простые эфиры, при более высоких – алкены:

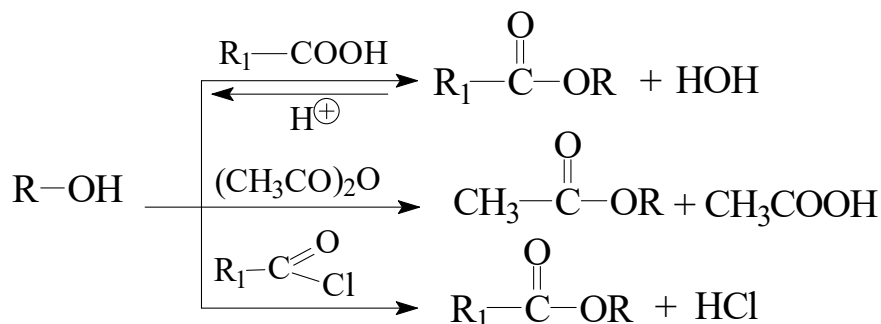


Фенолы не вступают в реакции дегидратации;

г) *реакции О-алкилирования* – замещение подвижного Н-атома или металла на углеводородный заместитель с образованием простых эфиров. Спирты и фенолы в эту реакцию вступают в виде заранее полученных солей – алкоголятов или фенолятов:



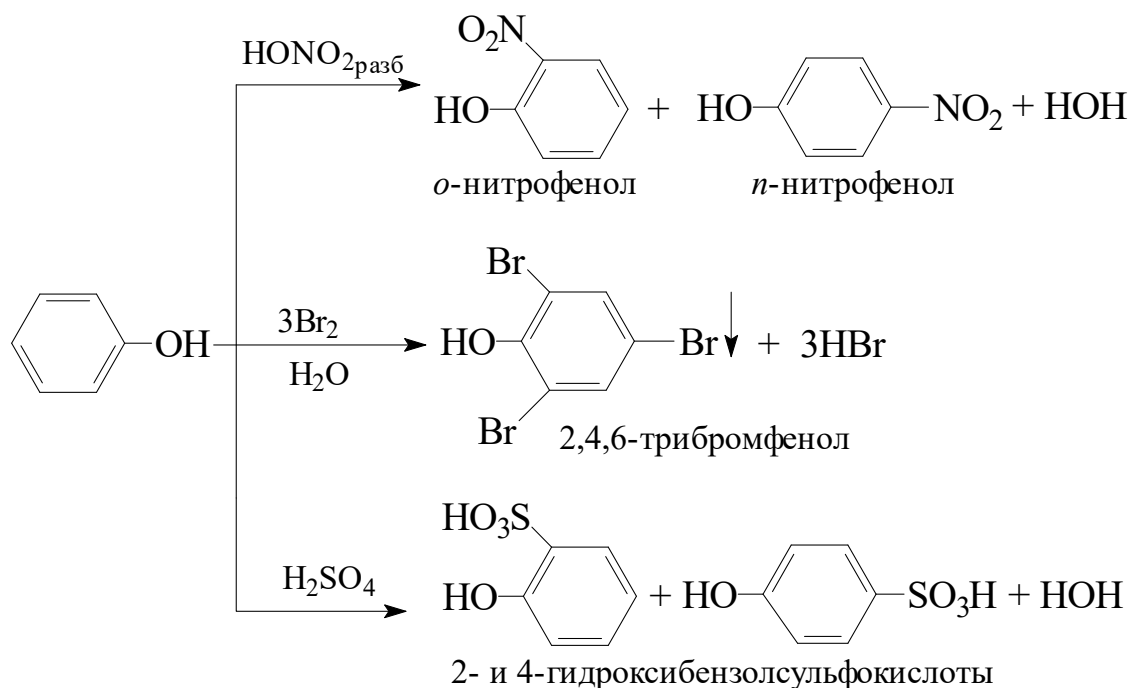
д) *реакции O-ацилирования* – замещение подвижного H-атома или металла на ацильный заместитель с образованием сложных эфиров. Поставщиками ацильной группы – ацилирующим средством – являются карбоновые кислоты, их ангидриды и галогенангидриды:



Фенолы, в отличие от спиртов, ацилируются только в виде солей (фенолятов) и только ангидридами и галогенангидридами кислот:



е) *реакции фенолов по бензольному кольцу* протекают легко без катализаторов в орто-, пара-положения к OH группе. Реакция с бромной водой является качественной на фенолы – наблюдается исчезновение желтой окраски брома с последующим выпадением осадка (при избытке бромной воды):

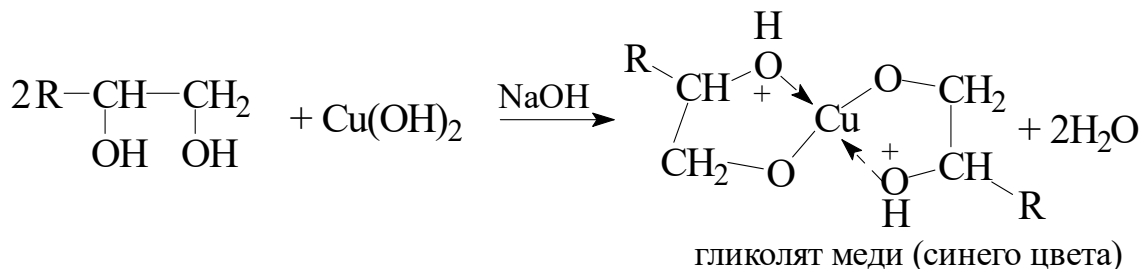
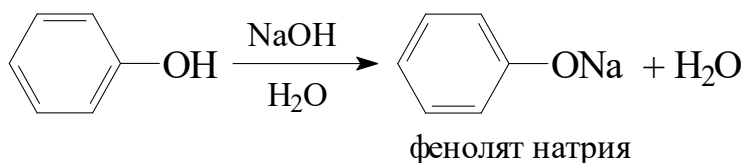
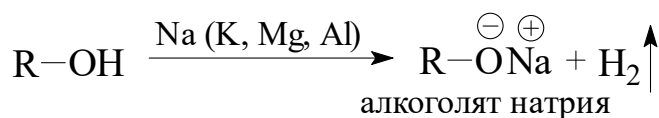


2. Кисотно-основные взаимодействия

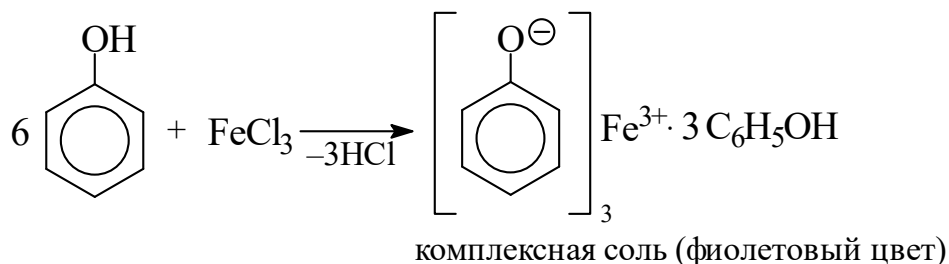
Кислотность – это способность молекулы вещества отдавать протон (H⁺) и замещать его на металл с образованием солей.

Основность – это способность присоединять протон кислоты с образованием соли.

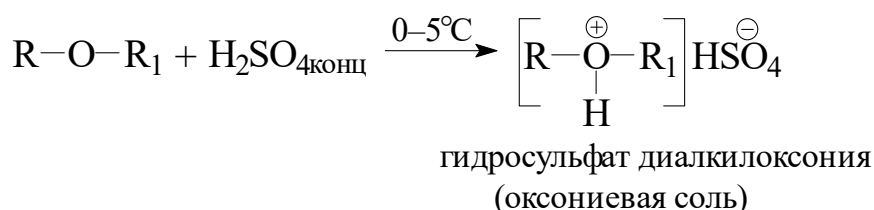
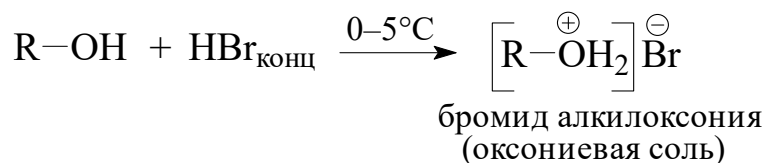
а) *кислотные свойства* проявляют спирты и фенолы, так как имеют подвижный атом водорода в OH-группе. Причем фенолы являются более сильными кислотами, поэтому, в отличие от спиртов, образуют соли не только с активными металлами, но и с растворами щелочей. Многоатомные α-гликоли, кроме того, способны растворять нерастворимое в воде основание Cu(OH)₂ с образованием комплексных солей (гликолятов меди) темно-синего цвета, что является *качественной реакцией на α-гликольную группировку*:



Фенолы, в отличие от других гидроксилсодержащих соединений, способны образовывать окрашенные комплексные соли с ионами Fe³⁺. Поэтому реакция с FeCl₃ является *качественной на фенольный гидроксил* – желтая окраска желез(III)-хлорида изменяется на другую (фиолетовую, синюю, зеленую, бурую и т. п.). Простейший незамещенный фенол в этой реакции дает фиолетовое окрашивание:

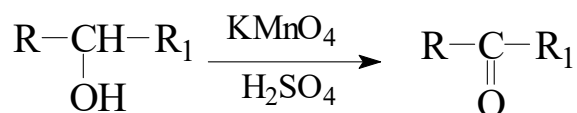
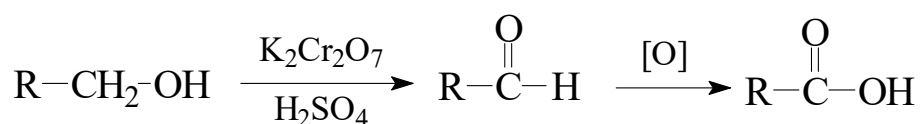


б) *основные свойства* проявляют только спирты и простые эфиры за счет неподеленной электронной пары атома кислорода. При 0–5°C они присоединяют протон сильных минеральных кислот с образованием оксониевых солей. У фенолов электронная пара кислорода втянута в бензольный цикл, поэтому оксониевых солей они не образуют:

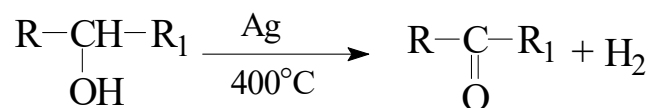
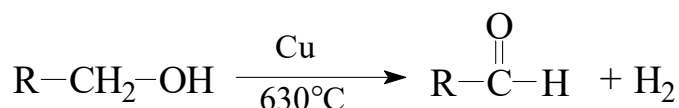


3. Реакции окисления:

а) *жесткое окисление спиртов* приводит к образованию альдегидов, кетонов и карбоновых кислот. Первичные спирты окисляются в соответствующие альдегиды, а затем в кислоты. Вторичные спирты при окислении образуют кетоны:



б) *дегидрирование спиртов* под действием высоких температур в присутствии катализаторов – тонкодисперсной меди, серебра или оксида цинка:



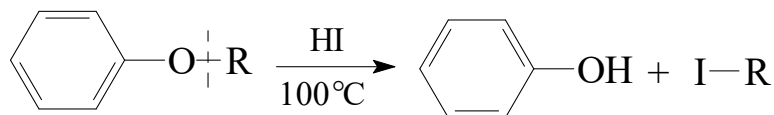
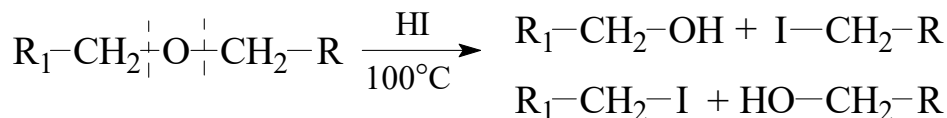
в) *окисление простых алифатических эфиров* на свету под действием кислорода воздуха. Окислению подвергается α-углеродный

атом, образуются взрывоопасные неустойчивые гидропероксиды и пероксиды:

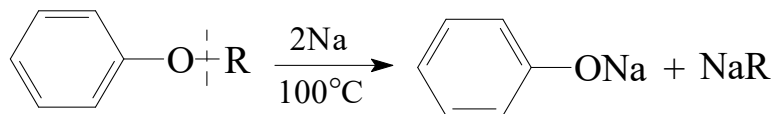
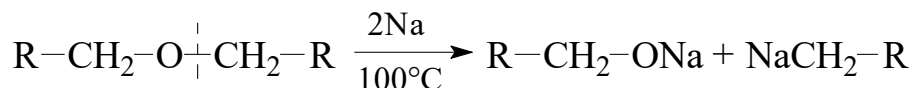


4. Реакции расщепления простой эфирной связи:

а) расщепление концентрированной йодоводородной кислотой:



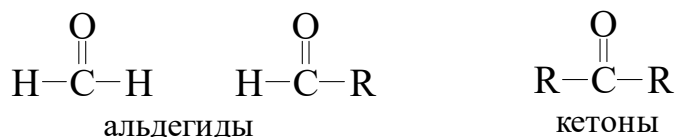
б) расщепление металлическим натрием:



3.2. Альдегиды и кетоны

Альдегиды – органические соединения, в которых карбонильная группа $>C=O$ связана с двумя атомами водорода или одним атомом водорода и одним углеводородным заместителем.

Кетоны – органические соединения, в которых карбонильная группа $>C=O$ связана с двумя углеводородными заместителями:

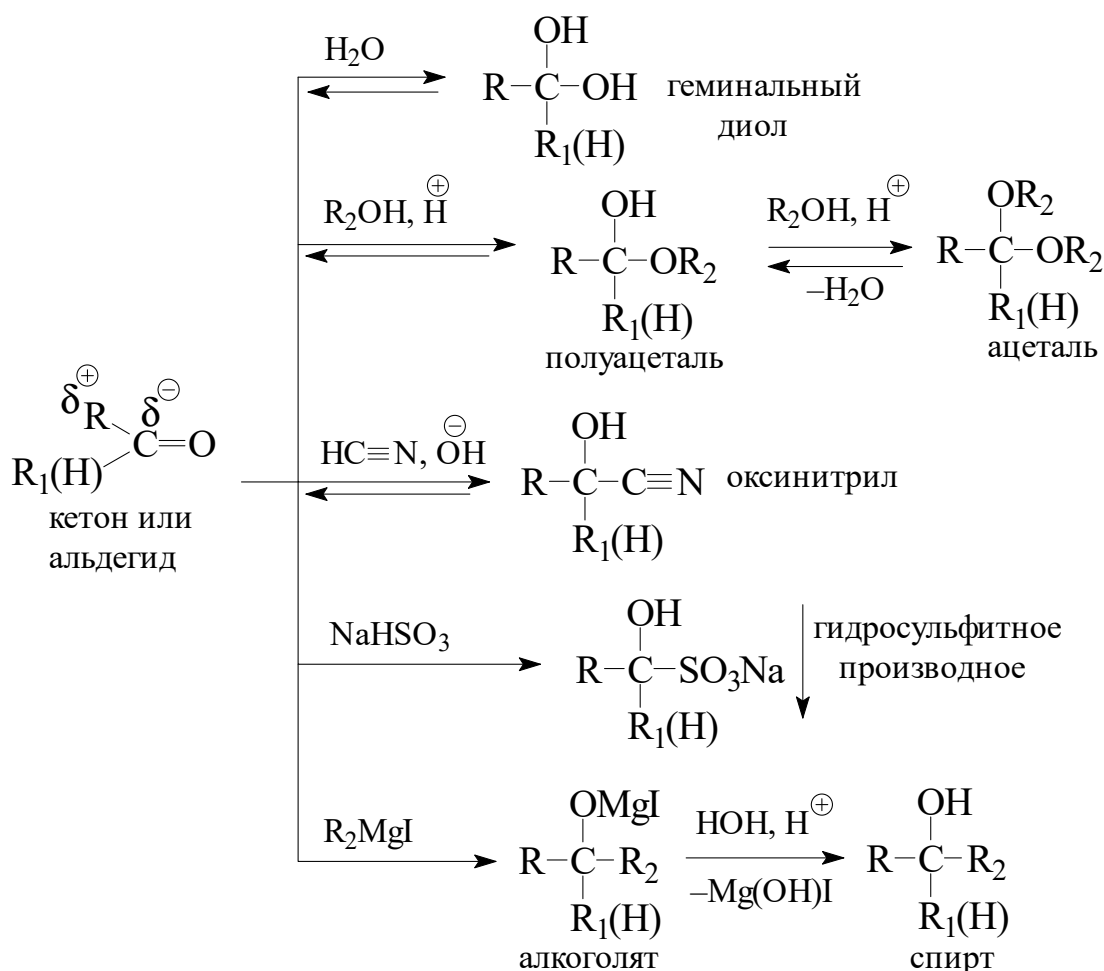


Альдегиды и кетоны получают реакциями окисления углеводов и спиртов; реакцией гидратации алкинов по Кучерову; декарбоксилированием кальциевых и бариевых солей карбоновых кислот; гидролизом геминальных дигалогенопроизводных.

Альдегиды и кетоны широко представлены в растительном мире и являются сильно пахнущими веществами. Они присутствуют в эфирных маслах, содержатся во многих цветах, фруктах, плодах, семенах душистых и пряных растений. Природные альдегиды и кетоны растительного происхождения часто генетически относятся к изопреноидам (*цитраль, ментон, камфора, куминовый альдегид*), другие входят в состав растительных гликозидов (*амигдалин, ванилин, сиреневый альдегид*), витаминов (*ретинол*).

Для карбонильных соединений характерны реакции присоединения различных группировок по месту разрыва двойной связи, реакции замещения кислорода карбонильной группы и окислительно-восстановительные реакции.

1. Реакции присоединения к карбонильной группе:

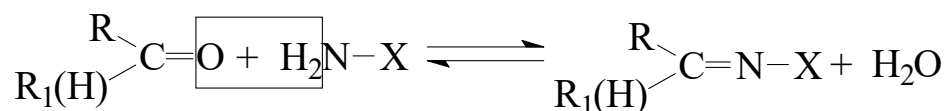


Реакция с натрий-гидросульфитом (NaHSO_3) сопровождается выделением прозрачных кристаллов, поэтому является *качественной на обнаружение альдегидов и метилкетонов* ($\text{CH}_3-\text{C}(\text{O})-\text{R}$). Кетоны более сложного строения уже не способны к образованию

гидросульфитных производных по причине пространственных затруднений при атаке реагентом карбонильного углерода.

2. Реакции замещения атома кислорода карбонильной группы:

а) замещение кислорода на азот с производными аммиака. Реагентами являются аммиак NH_3 , амины $\text{NH}_2\text{-R}$, гидроксилламин $\text{NH}_2\text{-OH}$, гидразин $\text{NH}_2\text{-NH}_2$ и фенилгидразин $\text{NH}_2\text{-NH-C}_6\text{H}_5$. В результате реакции отщепляется молекула воды и образуются азотсодержащие производные альдегидов и кетонов, которые называются, соответственно, имины, алкилимины, оксимы, гидразоны и фенилгидразоны:



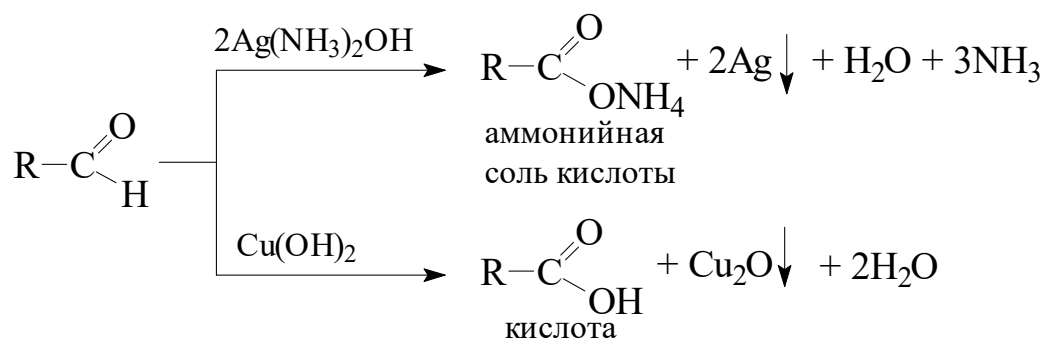
где $\text{X} = \text{H}; \text{R}; \text{OH}; \text{NH}_2; \text{NHC}_6\text{H}_5$;

б) замещение кислорода на галоген с пентагалогенидами фосфора. При взаимодействии карбонильной группы с PCl_5 атом кислорода замещается на два атома хлора с образованием геминальных дигалогенопроизводных:



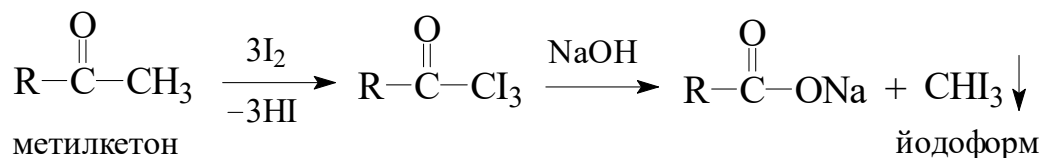
3. Окислительно-восстановительные реакции:

а) реакции мягкого окисления альдегидов легко протекают с образованием карбоновых кислот. Реакции «серебряного зеркала» и окисление медь(II)-гидроксидом являются качественными на альдегидную группу. Исключение составляют ароматические альдегиды, которые не окисляются $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Кетоны вообще в этих условиях не окисляются, что позволяет отличить их от альдегидов:



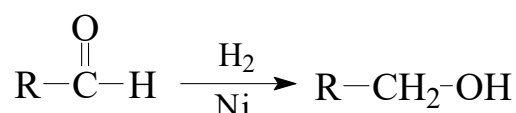
б) йодоформная реакция – это реакция окисления карбонильных соединения, у которых группировка $\text{C}=\text{O}$ связана хотя бы

с одной метильной группой (CH₃-), в результате которой одним из продуктов является йодоформ CHI₃ – желтый осадок со специфическим больничным запахом. Эту реакцию используют как *качественную для обнаружения метилкетонов и альдегида этаналь*:

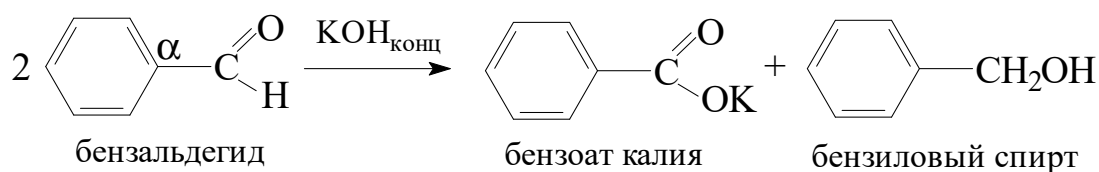


При нагревании положительную йодоформную реакцию могут давать и некоторые вторичные спирты (пропан-2-ол, бутан-2-ол, пентан-2-ол и т. п.), которые вначале в этих условиях окисляются до метилкетонов, а далее уже образовавшийся метилкетон образует йодоформ и соль соответствующей кислоты;

в) *реакции восстановления* альдегидов приводят к образованию первичных спиртов, кетонов – вторичных спиртов. В качестве восстановителей могут использоваться H₂ / Ni; NaBH₄, LiAlH₄:



г) *реакция диспропорционирования (самоокисление-самовосстановление)* – реакция Канниццаро, характерна для альдегидов, не содержащих при α-атоме углерода водородных атомов. Под действием концентрированной щелочи одна молекула альдегида восстанавливается в спирт за счет окисления второй молекулы в кислоту:

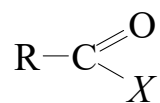


3.3. Карбоновые кислоты и их функциональные производные

Карбоновые кислоты – органические соединения, в которых функциональной является карбоксильная группа –COOH.

Все соединения, которые могут быть произведены из карбоновых кислот в результате химических превращений в карбоксильной

группе, называют **функциональными производными карбоновых кислот**. Эти соединения имеют общую формулу



где $X = -\text{Hal}$ (галогенангидриды); $-\text{OCOR}$ (ангидриды); $-\text{OR}$ (сложные эфиры); $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NR}_2$ (амиды); $-\text{OMet}$ (соли).

Карбоновые кислоты играют важнейшую роль промежуточных соединений в метаболизме живых организмов (молочная, яблочная, пировиноградная, винная, щавелевая и др.). В растениях кислоты образуются при дыхании как продукты неполного окисления углеводов и используются затем в синтезе аминокислот, алкалоидов, жиров, масел и многих других соединений. В растительных организмах органические кислоты содержатся как в свободном виде, так и в виде солей K , Na , Ca и сложных эфиров. Главным местом локализации карбоновых кислот и их солей является растительная клетка (клеточный сок и вакуоли). По мере созревания семян соли органических кислот откладываются в клетке в виде аморфных или кристаллических образований (оксалат кальция).

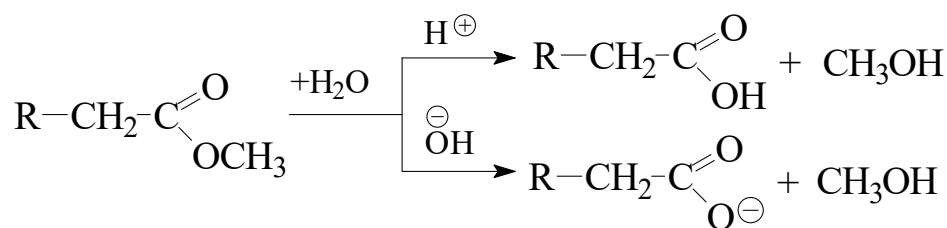
Летучие одноосновные кислоты: муравьиная, уксусная, пропионовая, масляная, изомаляная, изовалериановая образуются при хранении растениеводческой продукции в анаэробных условиях или при действии на растительное сырье микроорганизмов. Молочная кислота часто образуется при бродильных процессах в растениеводческой продукции. Во многих плодах присутствуют небольшие количества эфиров карбоновых кислот, которые обуславливают их аромат. Сложными эфирами спирта глицерина и высших карбоновых кислот являются триацилглицериды – основные компоненты растительных масел.

Карбоновые кислоты получают реакциями окисления различных классов органических соединений; реакциями гидролиза жиров, других функциональных производных карбоновых кислот и геминальных тригалогенопроизводных углеводов; взаимодействием магнийорганических соединений (реагентов Гриньяра) с углерод(II)-оксидом.

1. Реакции замещения в карбоксильной группе

В результате реакций замещения в карбоксильной группе образуются функциональные производные:

или сложных эфиров:



Лабораторная работа 3

СВОЙСТВА КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ УГЛЕВОДОДОВ

Цель: изучить и исследовать физические и химические свойства одноатомных и многоатомных спиртов, фенолов, альдегидов, кетонов, карбоновых кислот, простых и сложных эфиров; научиться по характерным качественным признакам протекания реакций устанавливать наличие в соединении тех или иных функциональных групп; приобрести навыки исследовательской работы.

Задание

1. Изучить теоретический материал по разделу.
2. В лаборатории проделать опыты 1–7 с набором веществ, указанных в табл. 10. Наблюдаемые результаты и выводы записать в специальную рабочую тетрадь сразу после проведения соответствующего опыта.
3. Написать в рабочей тетради все уравнения реакций.
4. Письменно ответить на контрольные вопросы, которые приведены на с. 66–68. Ответы составлять кратко, лаконично, без лишней информации.
5. Выполнить письменно контрольное задание, заполнив табл. 11. Варианты заданий для защиты представлены в табл. 12 на с. 68 или выдаются преподавателем произвольно после выполнения и оформления экспериментальной части.
6. Защитить лабораторную работу.

Экспериментальная часть

Качественные реакции и пробы проводятся с представителями органических веществ, которые принадлежат к следующим классам:

карбоновые кислоты (16); фенолы (17); альдегиды (32); кетоны (18); многоатомные спирты (α -гликоли) (19); одноатомные спирты (20); сложные эфиры (21), простые эфиры (42).

Таблица 10

Наборы веществ для выполнения опытов

Наборы	Вещества для исследования
1	Уксусная кислота (16), гидрохинон (17), этаналь (32), пропан-2-он (18), пропан-1,2-диол (19), бутан-1-ол (20), этилацетат (21), дибутиловый эфир (42)
2	Муравьиная кислота (16), 2-метилфенол (17), формалин (32), метилпропилкетон (18), этиленгликоль (19), изопропиловый спирт (20), метилацетат (21), этилбутиловый эфир (42)
3	Пропионовая кислота (16), резорцин (17), бутаналь (32), метилэтилкетон (18), этан-1,2-диол (19), пропан-1-ол (20), бутилацетат (21), диэтиловый эфир (42)
4	Бутановая кислота (16), фенол (17), 2-метилпропаналь (32), бутан-2-он (18), глицерин (19), этанол (20), метилбутаноат (21), диизопентиловый эфир (42)
5	Изомасляная кислота (16), пара-крезол (17), пропаналь (32), ацетон (18), бутан-2,3-диол (19), изобутиловый спирт (20), бутилформиат (21), дипропиловый эфир (42)

1. Открытие карбоксильной группы ($-\text{COOH}$):

а) *реакция на кислотность среды.* В пробирку наливают 5 капель карбоновой кислоты (16), добавляют 5 капель воды (1) и все перемешивают. Полученный раствор наносят с помощью стеклянной палочки на универсальную индикаторную бумажку и сравнивают ее цвет со шкалой рН. В оставшийся раствор добавляют каплю метилоранжа (50) и анализируют окраску. Для сравнения проводят этот опыт с фенолом (17), спиртом (20) и кетоном (18);

б) *реакция с натрий-гидрокарбонатом.* Надежным доказательством присутствия карбоксильной группы является выделение пузырьков газа при реакции с раствором NaHCO_3 (5). В пробирку вливают 1 мл раствора соды (5), добавляют 5 капель карбоновой кислоты (16) и встряхивают. Для сравнения проводят этот опыт с фенолом (17) и спиртом (20).

2. Открытие фенолов:

а) *цветная реакция с железом(III)-хлоридом.* В пробирку помещают 1 мл раствора фенола (17), к которому при встряхивании добавляют 1–2 капли раствора FeCl_3 (8) желтого цвета. Появление

интенсивной окраски – синей, фиолетовой, зеленой, красно-бурой (в зависимости от строения фенола) – свидетельствует о наличии в молекуле вещества фенольного гидроксила. Проба считается отрицательной, если наблюдается только желтое окрашивание (цвет самого FeCl_3). Следует иметь в виду, что при наличии некоторых многоатомных фенолов появляющееся окрашивание может быстро исчезать по причине окисления. В некоторых случаях, кроме изменения цвета, могут выпадать осадки;

б) *реакция с бромной водой*. К 1 мл раствора фенола (17) при встряхивании по каплям добавляют бромную воду (2). Вначале наблюдается исчезновение желтой окраски бромной воды, а затем при трехкратном избытке брома – образование мути и осадка. Следует помнить, что некоторые фенолы из-за особенностей строения могут не давать положительной реакции с бромной водой.

3. Открытие альдегидов и кетонов:

а) *реакция с гидрохлоридом гидроксилamina* $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ – это качественная реакция на карбонильную группу альдегидов и кетонов. Выполняют два параллельных опыта. В две пробирки помещают по 1 мл раствора $\text{HO}-\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ (28), добавляют по 2–3 капли кетона (18) в одну и альдегида (32) в другую. Смеси нагревают 1 мин на горячей водяной бане. Затем добавляют одну каплю индикатора метилоранжа (50). Реакцию образования продукта реакции – *оксима* – контролируют по выделению свободной HCl , поэтому наблюдается *изменение окраски* индикатора;

б) *окисление альдегидов медь(II)-гидроксидом* – это качественная реакция на альдегидную группу, кетоны в этих условиях не окисляются. При положительной реакции на альдегидную группу голубая окраска медь(II)-гидроксида должна измениться вначале на желтую (CuOH), а затем на оранжевую (Cu_2O). При отрицательной реакции медь(II)-гидроксид при нагревании просто теряет воду и превращается в CuO черного цвета без изменения степени окисления меди.

В пробирку помещают 10 капель раствора натрий-гидроксида (6) и добавляют 1–2 капли раствора медь(II)-сульфата (7). К полученному голубому осадку $\text{Cu}(\text{OH})_2$ прибавляют 5 капель альдегида (32) и смесь встряхивают. Затем среднюю часть пробирки медленно нагревают в пламени горелки до начала кипения при постоянном встряхивании. Происходит постепенное *изменение цвета* осадка (в некоторых случаях возможно выделение металлической меди на стенках пробирки – «медное зеркало»).

Следует помнить, что $\text{Cu}(\text{OH})_2$ не окисляются не только кетоны, но и ароматические альдегиды, в которых группа $-\text{C}(\text{O})\text{H}$ связана непосредственно с бензольным циклом;

в) *реакция с натрий-гидросульфитом NaHSO_3* – это качественная реакция для открытия альдегидов и метилкетонов с общей формулой $\text{R}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_3$. Внешний признак протекания – выпадение бесцветных кристаллов гидросульфитного производного, которое может легко разлагаться до исходного карбонильного соединения под действием соляной кислоты.

На предметное стекло наносят одну каплю насыщенного раствора NaHSO_3 (25), добавляют одну каплю метилкетона (18) и перемешивают смесь стеклянной палочкой. Образование гидросульфитного производного обнаруживается по образованию прозрачных кристаллов. При добавлении к осадку соляной кислоты (29) происходит разрушение гидросульфитного производного с выделением сернистого газа SO_2 (нюхать осторожно);

г) *йодоформная реакция ($\text{I}_2 + \text{NaOH}$)* – это качественная реакция на карбонильные соединения, которые содержат группу $\text{CH}_3-\text{CO}-$ и окисляются йодом в щелочной среде с образованием йодоформа.

В пробирку помещают 2 капли раствора йода (9) и добавляют раствор NaOH (6) до обесцвечивания. Затем прибавляют 2 капли исследуемого вещества (18). Образование светло-желтых хлопьев или мути свидетельствует об образовании йодоформа CHI_3 с характерным больничным запахом.

4. Открытие α -гликолей и вицинальных многоатомных спиртов

Многоатомные спирты, содержащие две и более гидроксильные группы у соседних атомов углерода (α -гликольная группа), способны в щелочной среде растворять нерастворимое в воде основание $\text{Cu}(\text{OH})_2$ с образованием комплексных гликолятов меди яркосинего цвета.

В пробирку помещают 2 капли раствора медь(II)-сульфата (7) и 6 капель раствора натрий-гидроксида (6). Мгновенно образуется голубой осадок $\text{Cu}(\text{OH})_2$. К нему добавляют 3 капли спирта α -гликоля (19), смесь встряхивают до полного растворения осадка, отмечают окраску образовавшегося в растворе гликолята меди.

Для сравнения свойств проводят эту же реакцию с карбоновой кислотой (16) и одноатомным спиртом (20). Карбоновые кислоты

вступают с $\text{Cu}(\text{OH})_2$ в кислотнo-основное взаимодействие с образованием соответствующих медных солей (отмечают наблюдения), а одноатомные спирты с медь(II)-гидроксидом не взаимодействуют.

В тетрадь записывают уравнения реакций с $\text{Cu}(\text{OH})_2$ многоатомного спирта (19) и карбоновой кислоты (16).

5. Качественная реакция на гидроксильную группу ($-\text{OH}$) с металлическим Na

Реакция с активными металлами является качественной для доказательства присутствия в молекуле вещества гидроксильной группы ($-\text{OH}$), которая входит в состав любых спиртов, фенолов и карбоновых кислот. Все эти соединения активно реагируют с металлическим натрием с образованием соответствующих солей и газообразного водорода. Так как спирты не дают качественных реакций на фенолы и карбоксильную группу, то этой реакцией их можно отличить от других классов органических веществ, в которых отсутствует группа OH .

Известно, что металлический натрий очень бурно реагирует с водой – процесс сопровождается воспламенением, возможен взрыв. Поэтому с целью безопасности эксперимента первоначально проводят реакцию обезвоживания спирта. Для этого в сухую пробирку наливают 1 мл спирта (20), добавляют 0,1 г безводного медь(II)-сульфата (43), смесь взбалтывают. Соль связывает присутствующую в спирте воду с образованием голубого кристаллогидрата $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. В другую сухую пробирку пинцетом помещают кусочек натрия (находится в растворителе в вытяжном шкафу) и сливают туда обезвоженный спирт. Начинается выделение пузырьков газа – водорода и постепенное растворение натрия. Если весь металл не вступил в реакцию, следует еще добавить несколько капель спирта (20).

После растворения всего натрия в пробирку добавляют одну каплю фенолфталеина (49), а затем 1–2 мл воды. Образовавшийся алкоголь натрия гидролизует и в щелочной среде фенолфталеин приобретает малиновую окраску.

Записывают уравнения взаимодействия спирта с натрием и гидролиз алкоголята натрия.

6. Открытие сложных эфиров карбоновых кислот

Сложные эфиры обнаруживают по их способности гидролизаться в щелочной среде (омыляться) с образованием соли кислоты и спирта. Выделяющаяся при гидролизе эфира карбоновая кислота нейтрализует щелочь, о чем свидетельствует изменение окраски

индикатора фенолфталеина. Таким образом, фенолфталеин необходим в реакции для контроля изменяющегося рН среды.

В пробирку наливают 2 капли сложного эфира (21), 5 капель воды (1), одну каплю фенолфталеина (49). Затем добавляют по каплям раствор натрий-гидроксида (6) до возникновения малиновой окраски. В пробирку добавляют «кипятильный камешек» и осторожно нагревают в пламени при периодическом встряхивании до кипения. Если окраска не исчезает, то добавляют еще несколько капель эфира (21) и снова встряхивают пробирку. Записывают уравнение реакции гидролиза сложного эфира в щелочной среде, отмечают скорость исчезновения окраски.

7. Открытие простых эфиров

Простые эфиры обладают низкой реакционной способностью и не дают ни одну из вышеперечисленных реакций. Однако благодаря наличию неподеленной электронной пары на атоме кислорода они способны присоединять протон концентрированных сильных минеральных кислот с образованием оксониевых солей (проявляют основные свойства). При добавлении воды эти соли разрушаются с образованием исходного эфира.

В пробирку добавляют 6 капель простого эфира (42) и 0,5 мл холодной концентрированной H_2SO_4 (в вытяжном шкафу). Хорошо размешивают смесь стеклянной палочкой до полного растворения органической жидкости – образуется однородная оксониевая соль. Затем приливают 3–5 мл воды (1) и ждут расслоения однофазной системы. Образование двух слоев несмешивающихся жидкостей после добавления воды свидетельствует о разложении оксониевой соли с выделением исходного эфира. Записывают уравнения реакций образования, а затем разложения оксониевой соли.

Аналогичным образом с холодной серной кислотой реагируют и спирты – проявляют основные свойства. Но в отличие от простых эфиров спирты проявляют и кислотные свойства при взаимодействии с металлическим натрием, т. е. являются типичными амфотерными соединениями.

Контрольные вопросы

1. Какие предположения можно сделать о строении вещества по значению рН водного раствора? Какую окраску имеет метилоранж в водных растворах карбоновых кислот, фенолов, фенолоксилов, спиртов, альдегидов и кетонов?

2. С помощью какой реакции можно доказать наличие в органическом веществе карбоксильной группы? По каким внешним признакам судят о положительной реакции?

3. Какие качественные реакции используют для открытия фенолов? По каким внешним признакам судят о положительной реакции?

4. Каким образом различают между собой разные фенолы?

5. Почему карбоновые кислоты в отличие от фенолов и спиртов вытесняют угольную кислоту из ее солей?

6. С помощью какой качественной реакции можно доказать присутствие в органическом веществе альдегидной группы? Какие внешние признаки положительной реакции?

7. Почему изменяется окраска метилоранжа в реакции альдегидов и кетонов с гидрохлоридом гидроксиламина? Почему карбоновые кислоты тоже будут давать положительный результат в этом опыте?

8. Какие из карбонильных соединений будут образовывать кристаллический осадок с NaHSO_3 : пентан-2-он, этилизопропилкетон, бензальдегид. Напишите уравнения возможных реакций.

9. Какие органические вещества дают положительную йодоформную реакцию? По каким внешним признакам судят о положительной реакции?

10. Что такое α -гликольная группировка? С помощью какой реакции ее можно обнаружить в органическом соединении? Какие внешние признаки служат доказательством наличия такой группировки в веществе? Будут ли образовывать комплекс синего цвета с $\text{Cu}(\text{OH})_2$ пропан-1-ол, бутан-2,3-диол и пропан-1,3-диол?

11. Какую общую реакцию дают карбоновые кислоты, фенолы и спирты? Какое свойство перечисленных классов соединений проявляется в этой реакции? Почему альдегиды, кетоны и эфиры не вступают в подобную реакцию?

12. С какой целью жидкие органические вещества перед реакцией с металлическим натрием необходимо обезвоживать? Как это практически сделать?

13. По какой причине исчезает малиновая окраска фенолфталеина в реакции щелочного гидролиза сложных эфиров?

14. Какое свойство проявляют простые эфиры, растворяясь в концентрированной H_2SO_4 ? Почему при добавлении воды однородная смесь расслаивается?

15. Какие из перечисленных кислородсодержащих производных углеводов могут обесцвечивать при комнатной температуре бромную воду: аллиловый спирт, бензальдегид, салициловая кислота, винилэтиловый эфир, глицерин? Напишите уравнения положительных реакций.

Контрольное задание

Используя теоретический материал, результаты исследования свойств кислородсодержащих производных углеводов, заполните по образцу табл. 11. Опишите, с помощью каких последовательно проведенных качественных реакций можно различить между собой соединения **А**, **Б** и **В** (табл. 12). Укажите внешние признаки протекания взаимодействий и выводы о строении. После таблицы напишите уравнения соответствующих положительных реакций для этих веществ.

Таблица 11

Образец выполнения контрольного задания

Название опыта, реагент	Наблюдения, вывод о строении		
	А	Б	В

Таблица 12

Варианты соединений для контрольного задания

Вариант	Вещество А	Вещество Б	Вещество В
1	Аллиловый спирт	Этан-1,2-диол	Фенол
2	Пропановая кислота	Бутан-2-ол	3-Метилфенол
3	Дибутиловый эфир	Диметилкетон	Глицериновый альдегид
4	Пентан-2-он	Пентан-3-он	Пентаналь
5	Муравьиная кислота	Уксусная кислота	Этанол
6	Гидрохинон	Бензойная кислота	Бензиловый спирт
7	Бензальдегид	Бензойная кислота	Глицерин
8	Метилэтилкетон	Бутан-1-ол	2-Этилфенол
9	Этилбензоат	Метилэтилкетон	Формальдегид
10	Салициловая кислота	2,4,6-Трибромфенол	Щавелевая кислота
11	4-Метилфенол	Коричная кислота	2-Хлорбензойная кислота
12	Пирокатехин	Галловая кислота	Фталевая кислота
13	Бутилацетат	Аспирин	2-Йодбензойная кислота

Окончание табл. 12

Вариант	Вещество А	Вещество Б	Вещество В
14	Винная кислота	Сорбит	Малоновая кислота
15	Этаналь	Бензальдегид	Бензиловый спирт
16	Этилпропаноат	Бутан-2,3-диол	Пентаналь
17	Бензойная кислота	Метанол	Коричная кислота
18	Ацетон	Пирокатехин	Бензальдегид
19	Акриловая кислота	Уксусная кислота	Дипропиловый эфир
20	<i>Пара</i> -крезол	Этанол	<i>Трет</i> -бутиловый спирт
21	Этан-1,2-диол	Циклогексанон	Метилэтилкетон
22	Галловая кислота	Метилбензоат	Щавелевая кислота
23	Муравьиная кислота	Бутаналь	Этилацетат
24	Фенол	Пентахлорфенол	Бутан-2-он
25	Масляная кислота	Диэтилкетон	Этилпропаноат
26	Ксилит	Уксусная кислота	Салициловая кислота
27	Аспирин	<i>Орто</i> -крезол	Дибутиловый эфир
28	Акролеин	Пропаналь	Валерьяновая кислота
29	4-Бромфенол	Резорцин	Глицерин
30	Гидрохинон	Лимонная кислота	Фталевая кислота

УГЛЕВОДЫ (САХАРА)

4.1. Классификация и номенклатура

Углеводы – основные питательные и скелетные компоненты клеток и тканей растений. Они состоят главным образом из углерода, водорода, кислорода и составляют 75–80% сухого вещества растений. Углеводы образуются в растениях в процессе фотосинтеза и служат исходным сырьем для синтеза всех других органических веществ. Углеводы являются источником энергии: при окислении 1 г углеводов выделяется 17 кДж энергии. Структурную функцию в растительной клетке выполняют *целлюлоза, пектиновые вещества, гемицеллюлозы*; запасующую – накопление питательных веществ – *крахмал, инулин, сахароза*; защитную – выделение при механическом повреждении или проникновении патогенов – *каллоза и камеди*.

Углеводы – группа природных веществ, которые в соответствии с химической классификацией являются *полигидроксиальдегидами* или *полигидроксикетонами* либо продуктами их поликонденсации.

Кроме обязательных гидроксильных (-ОН) и карбонильной (>C=O) групп, в составе углеводов могут присутствовать и другие функциональные группы – карбоксильная (-COOH), аминогруппа (-NH₂) и др.

Классификация углеводов представлена на рис. 5.

Моносахариды (от греч. *mono* – единственный, *sacchar* – сахар) – полигидроксиальдегиды или полигидроксикетоны; самая простая форма углеводов. Моносахариды (монозы) – стандартные блоки, из которых синтезируются олиго- и полисахариды. Каждый углеродный атом, с которым связана гидроксильная группа (за исключением первого и последнего), является асимметрическим и дает начало многим пространственным изомерным формам. Моносахариды хорошо растворимы в воде, не растворяются в эфире, сладкие на вкус.

Альдозы – моносахариды, содержащие альдегидную группу.

Кетозы – моносахариды, содержащие кетонную группу.

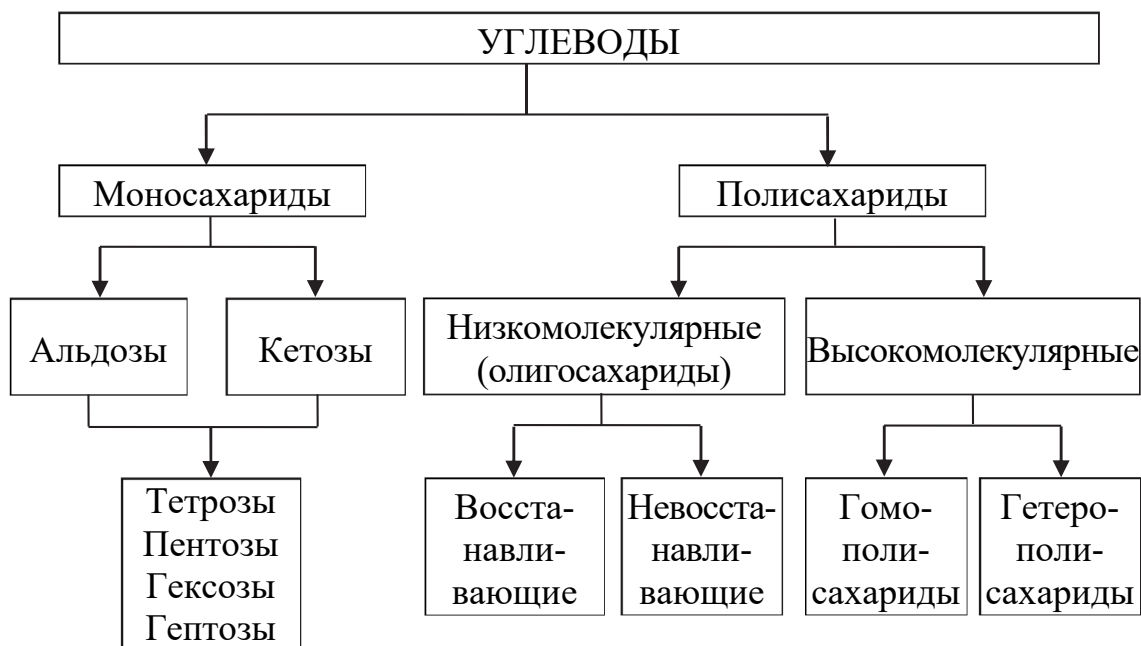
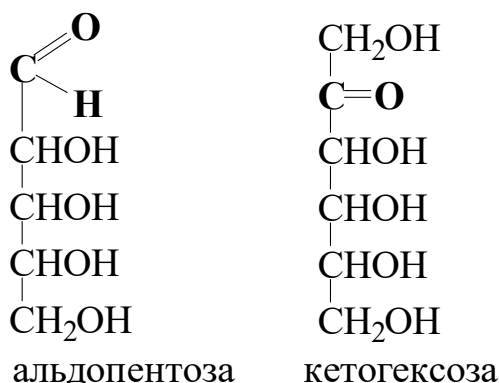


Рис 5. Классификация углеводов

Пентозы – моносахариды, включающие пять С-атомов.

Гексозы – моносахариды, включающие шесть С-атомов.



Например, все альдогексозы являются пространственными изомерами и отличаются лишь различным расположением в пространстве OH-групп. То же самое можно сказать про все альдопентозы, кетогексозы или кетопентозы.

Для отражения пространственного строения моносахаридов немецкий химик Фишер Э. предложил изображать их в виде проекционных формул (табл. 13). Атомы углерода, связанные с гидроксильными группами (кроме первичного $-\text{CH}_2\text{OH}$), и H-атомы в **формуле Фишера** не изображаются. Нумерация главной цепи начинается от атома углерода альдегидной группы либо с той стороны, с которой ближе находится кето-группа. В проекции Фишера

моносахариды содержат карбонильную оксо-группу, поэтому называют такую форму изображения *оксо-формой*.

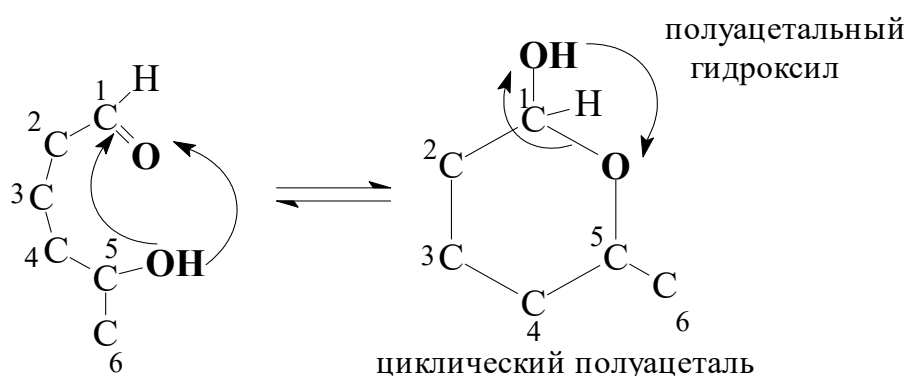
Для названия моносахаридов чаще используют их тривиальные названия (табл. 13).

Таблица 13

Тривиальные названия пентоз и гексоз *D*-ряда

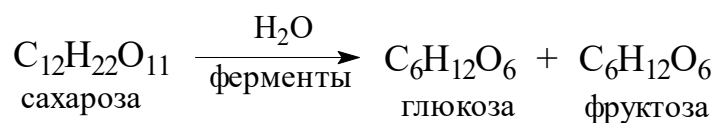
$ \begin{array}{c} \text{CH}=\text{O} \\ \\ \text{---} \text{OH} \\ \\ \text{---} \text{OH} \\ \\ \text{---} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $ <p><i>D</i>-рибоза</p>	$ \begin{array}{c} \text{CH}=\text{O} \\ \\ \text{HO} \text{---} \\ \\ \text{---} \text{OH} \\ \\ \text{---} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $ <p><i>D</i>-арабиноза</p>	$ \begin{array}{c} \text{CH}=\text{O} \\ \\ \text{---} \text{OH} \\ \\ \text{HO} \text{---} \\ \\ \text{---} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $ <p><i>D</i>-ксилоза</p>	$ \begin{array}{c} \text{CH}=\text{O} \\ \\ \text{HO} \text{---} \\ \\ \text{HO} \text{---} \\ \\ \text{---} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $ <p><i>D</i>-ликсоза</p>
$ \begin{array}{c} \text{CH}=\text{O} \\ \\ \text{---} \text{OH} \\ \\ \text{---} \text{OH} \\ \\ \text{---} \text{OH} \\ \\ \text{---} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $ <p><i>D</i>-аллоза</p>	$ \begin{array}{c} \text{CH}=\text{O} \\ \\ \text{HO} \text{---} \\ \\ \text{---} \text{OH} \\ \\ \text{---} \text{OH} \\ \\ \text{---} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $ <p><i>D</i>-альтروزа</p>	$ \begin{array}{c} \text{CH}=\text{O} \\ \\ \text{HO} \text{---} \\ \\ \text{HO} \text{---} \\ \\ \text{---} \text{OH} \\ \\ \text{---} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $ <p><i>D</i>-манноза</p>	$ \begin{array}{c} \text{CH}=\text{O} \\ \\ \text{HO} \text{---} \\ \\ \text{HO} \text{---} \\ \\ \text{HO} \text{---} \\ \\ \text{---} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $ <p><i>D</i>-талоза</p>
$ \begin{array}{c} \text{CH}=\text{O} \\ \\ \text{---} \text{OH} \\ \\ \text{HO} \text{---} \\ \\ \text{---} \text{OH} \\ \\ \text{---} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $ <p><i>D</i>-глюкоза</p>	$ \begin{array}{c} \text{CH}=\text{O} \\ \\ \text{---} \text{OH} \\ \\ \text{HO} \text{---} \\ \\ \text{HO} \text{---} \\ \\ \text{---} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $ <p><i>D</i>-галактоза</p>	$ \begin{array}{c} \text{CH}=\text{O} \\ \\ \text{HO} \text{---} \\ \\ \text{---} \text{OH} \\ \\ \text{HO} \text{---} \\ \\ \text{---} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $ <p><i>D</i>-идоза</p>	$ \begin{array}{c} \text{CH}=\text{O} \\ \\ \text{---} \text{OH} \\ \\ \text{---} \text{OH} \\ \\ \text{HO} \text{---} \\ \\ \text{---} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $ <p><i>D</i>-гулоза</p>
$ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{=O} \\ \\ \text{HO} \text{---} \\ \\ \text{HO} \text{---} \\ \\ \text{---} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $ <p><i>D</i>-тагатоza</p>	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{=O} \\ \\ \text{HO} \text{---} \\ \\ \text{---} \text{OH} \\ \\ \text{---} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $ <p><i>D</i>-фруктоза</p>	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{=O} \\ \\ \text{---} \text{OH} \\ \\ \text{---} \text{OH} \\ \\ \text{---} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $ <p><i>D</i>-псикоза</p>	$ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{=O} \\ \\ \text{---} \text{OH} \\ \\ \text{HO} \text{---} \\ \\ \text{---} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} $ <p><i>D</i>-сорбоза</p>

Из-за присутствия в молекулах моносахаридов одновременно карбонильной и гидроксильных групп, которые могут легко взаимодействовать друг с другом, монозы образуют внутренний циклический полуацеталь. В процессе циклизации исчезает карбонильная группа и возникает новая ОН-группа, которая называется *полуацетальный гидроксил*. В циклической форме углевода этот гидроксил носит также название «гликозидный», так как с его участием образуются сложные углеводы и ряд производных, которые носят общее название «гликозиды». Циклическая форма в растворе легко может снова образовывать оксо-форму путем раскрытия цикла. Это обратимый процесс:



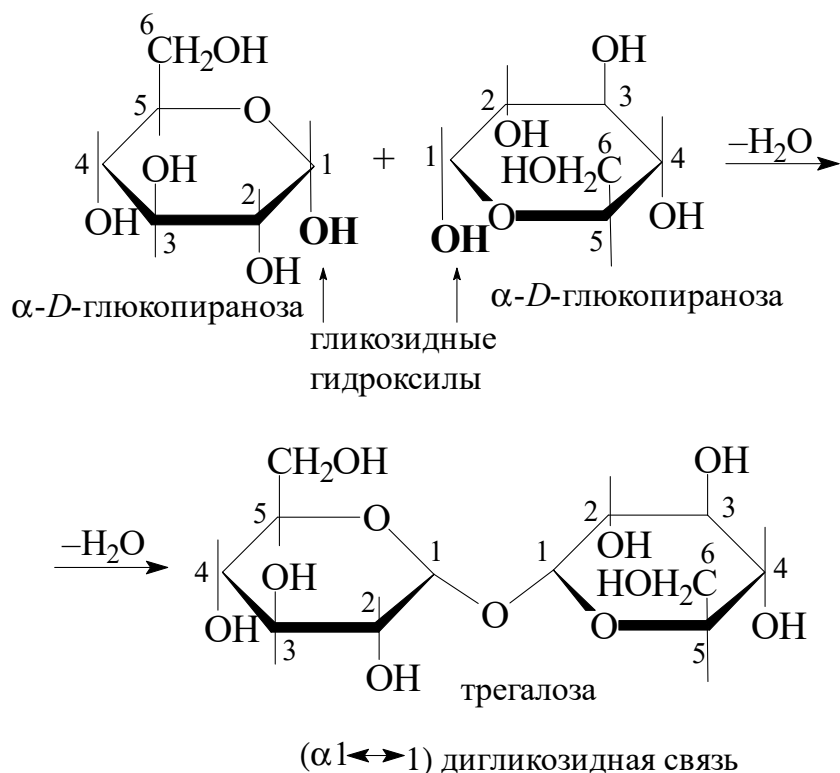
Гликозидный (полуацетальный) гидроксил – гидроксильная группа (ОН), образующаяся при получении циклической формы моносахарида из открытой оксо-формы за счет взаимодействия карбонильной и спиртовой групп при 4-м или 5-м атоме углерода. По свойствам полуацетальный (гликозидный) гидроксил значительно отличается от остальных спиртовых групп моносахарида.

Олигосахариды – олигомеры (сложные сахара), состоящие из нескольких моносахаридов (не более 10), связанных между собой гликозидной связью – это дисахариды, трисахариды, тетрасахариды и т. д. Они растворяются в воде, не растворяются в эфире, сладкие на вкус и способны подвергаться кислотному или ферментативному гидролизу до моносахаридов, из которых построены. Например, сахароза:

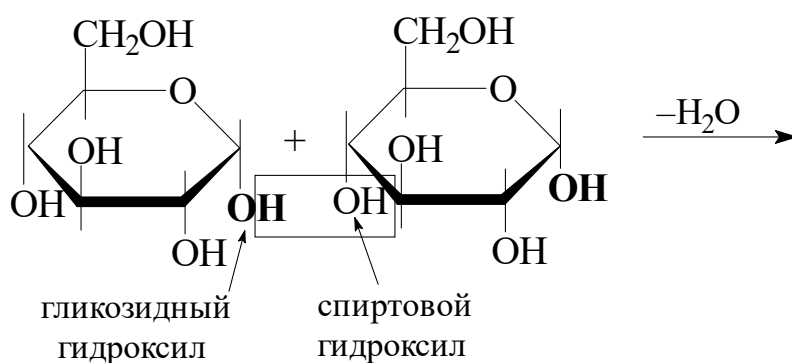


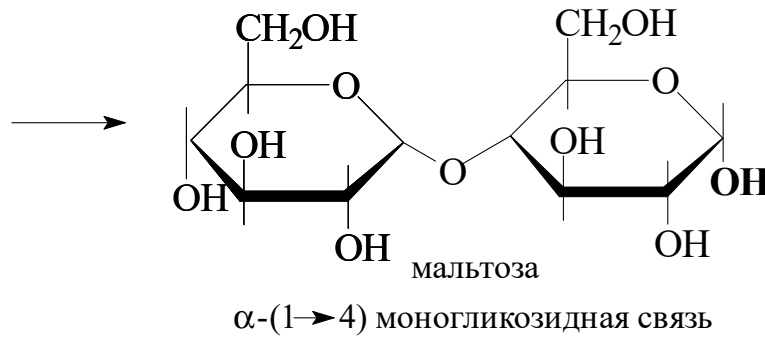
Невосстанавливающие дисахариды (сахароза, трегалоза) – углеводы, которые образованы за счет отщепления молекулы воды

от обоих гликозидных гидроксильных групп двух моносахаридов. Образуется *дигликозидная (гликозил-гликозидная) связь*. В таких дисахаридах отсутствует гликозидный гидроксил, поэтому открытая оксоформа не образуется. Невосстанавливающие олигосахариды не дают реакции на карбонильную группу:

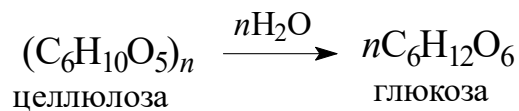


Восстанавливающие дисахариды (мальтоза, лактоза, целлобиоза, рутиноза, самбубиоза) – углеводы, которые образованы за счет отщепления молекулы воды от гликозидного гидроксила одного моносахарида и любого спиртового гидроксила второго моносахарида. Образуется *моноголикозидная (гликозил-гликозная) связь*. В таких дисахаридах присутствует свободный гликозидный гидроксил, поэтому может образовываться открытая оксоформа. Повторяют все свойства моносахаридов:





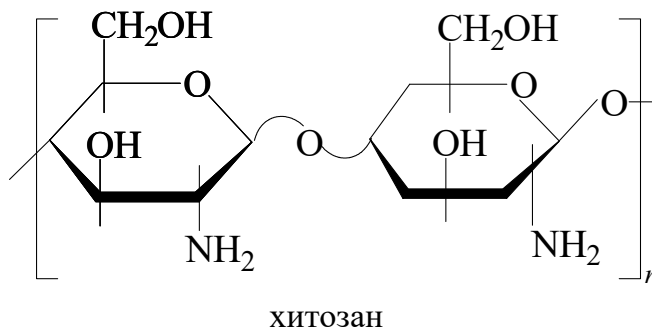
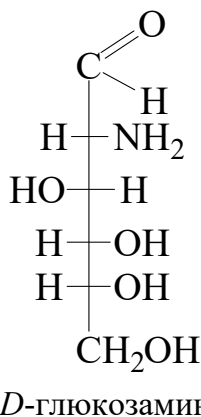
Полисахариды – сложные высокомолекулярные углеводы, которые построены из большого числа (до сотен тысяч) остатков моносахаридов, соединенных между собой гликозидными связями. Это вещества аморфной структуры, не растворимые в воде, без вкуса и запаха. При кислотном или ферментативном гидролизе распадаются вначале на олигосахариды, а далее на моносахариды, из которых они построены. Например, целлюлоза:



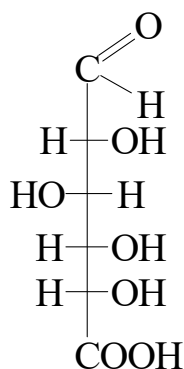
В зависимости от характера функциональных групп все углеводы подразделяются на следующие группы:

– *нейтральные сахара*, содержащие только карбонильную (альдегидную или кетонную) группу и гидроксильные группы – полигидроксиальдегиды или полигидроксикетоны, а также продукты их поликонденсации. Это наиболее распространенные в природе углеводы: глюкоза, фруктоза, рибоза, сахароза, целлюлоза, крахмал и т. п.;

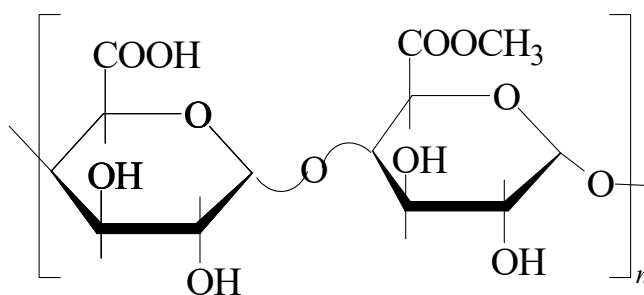
– *аминосахара*, содержащие аминогруппу (NH_2) вместо одной гидроксильной группы. Аминогруппа придает этим углеводам основные свойства. Это входящие в состав хрящевой ткани суставов моносахариды глюкозамин и галактозамин, полисахариды хитин и хитозан:



– *кислые сахара* – моносахариды, содержащие, кроме карбонильной и гидроксильных групп, карбоксильную группу. Это, например, уроновые кислоты, являющиеся промежуточными продуктами метаболизма нейтральных моноз и входящие в состав большого числа полисахаридов пектиновых веществ, камедей, гемицеллюлоз и гилаурановой кислоты:



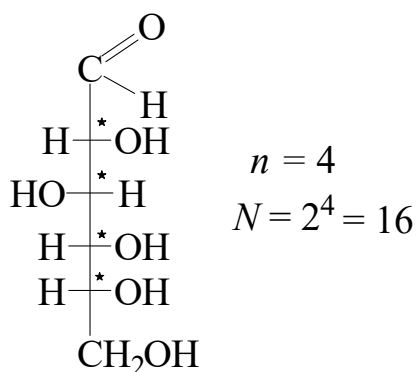
D-глюкуроновая кислота



пектин

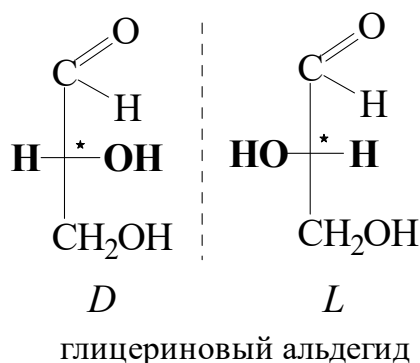
4.2. Стереоизомерия, циклические формулы Хеуорса

Все моносахариды содержат асимметрические атомы углерода (при таких атомах углерода все четыре разных заместителя, ниже обозначены звездочками) и существуют в виде нескольких пространственных (оптических) изомеров. Количество пространственных изомеров можно определить по формуле Фишера: $N = 2^n$, где n – число асимметрических атомов углерода (обозначены звездочками).



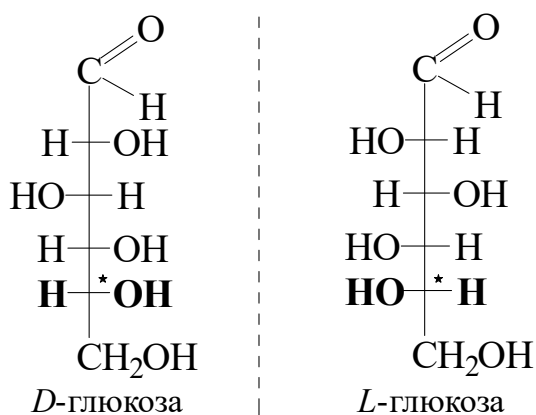
Для всех моносахаридов установлены относительные конфигурации, т. е. пространственное расположение гидроксильных групп

у асимметрических атомов углерода относительно конфигурации глицеринового альдегида:



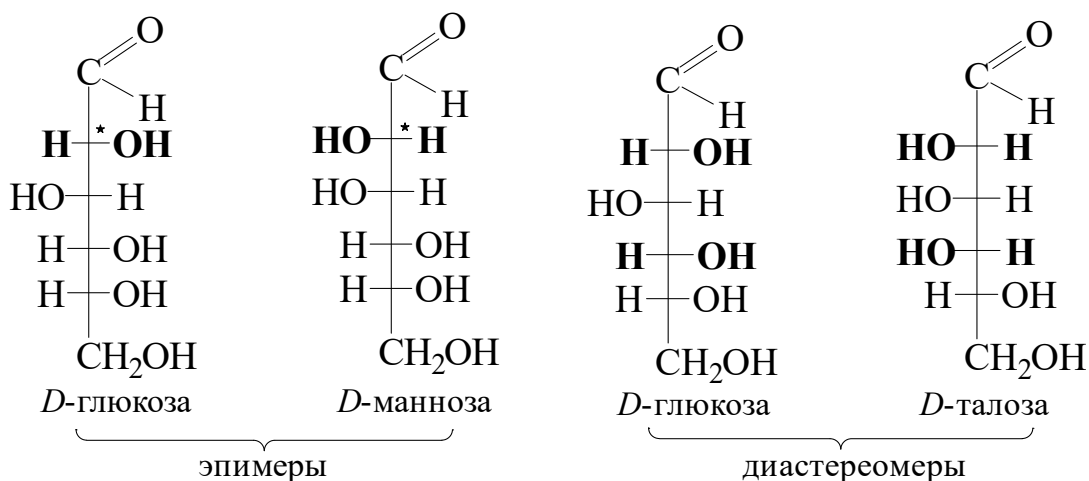
Принадлежность моносахарида к *D*- или *L*-ряду определяется по конфигурации его последнего, считая от карбонильной группы, асимметрического атома углерода. Если там группа –OH стоит справа от вертикальной линии (как у *D*-глицеринового альдегида), то моноза относится к *D*-ряду. Если группа HO– стоит слева (как у *L*-глицеринового альдегида), то и моноза относится к *L*-ряду.

Например:



Изомерные монозы, которые имеют противоположную конфигурацию всех асимметрических атомов углерода и относятся друг к другу как предмет к своему зеркальному изображению, называются **энантиомерами** – например *D*-глюкоза и *L*-глюкоза.

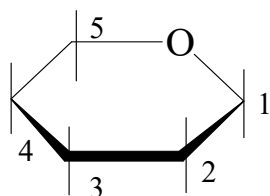
Изомерные монозы, отличающиеся друг от друга конфигурацией только одного асимметрического атома углерода, называются **эпимерами** – например *D*-глюкоза и *D*-манноза. Изомерные монозы, отличающиеся друг от друга конфигурацией нескольких асимметрических атомов углерода, называются **диастереомерами** – например *D*-глюкоза и *D*-талоза.



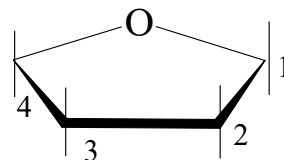
Как показано выше, моносахариды могут существовать как в открытой оксо-форме, так и в циклической форме. Циклическая форма не содержит свободной альдегидной или кетонной групп, но легко может образовывать оксо-форму путем раскрытия цикла.

В кристаллическом состоянии моносахариды имеют только циклическое строение, а в растворах могут быть и в циклических, и в открытых формах.

Для циклических форм моносахаридов принято их изображение в виде **формул Хеуорса**: пиранозная и фуранозная.



пиранозная



фуранозная

Циклическая форма моноз образуется при внутримолекулярном взаимодействии карбонильной группы и гидроксильной, связанной с пятым (С-5) или четвертым (С-4) атомами углерода.

Взаимодействие карбонильной группы с гидроксильной при С-5 приводит к образованию шестичленного (пиранозного) цикла: 5 атомов углерода и один атом кислорода, а при взаимодействии карбонильной группы с гидроксильной при С-4 – к образованию пятичленного (фуранозного) цикла: 4 атома углерода и один атом кислорода.

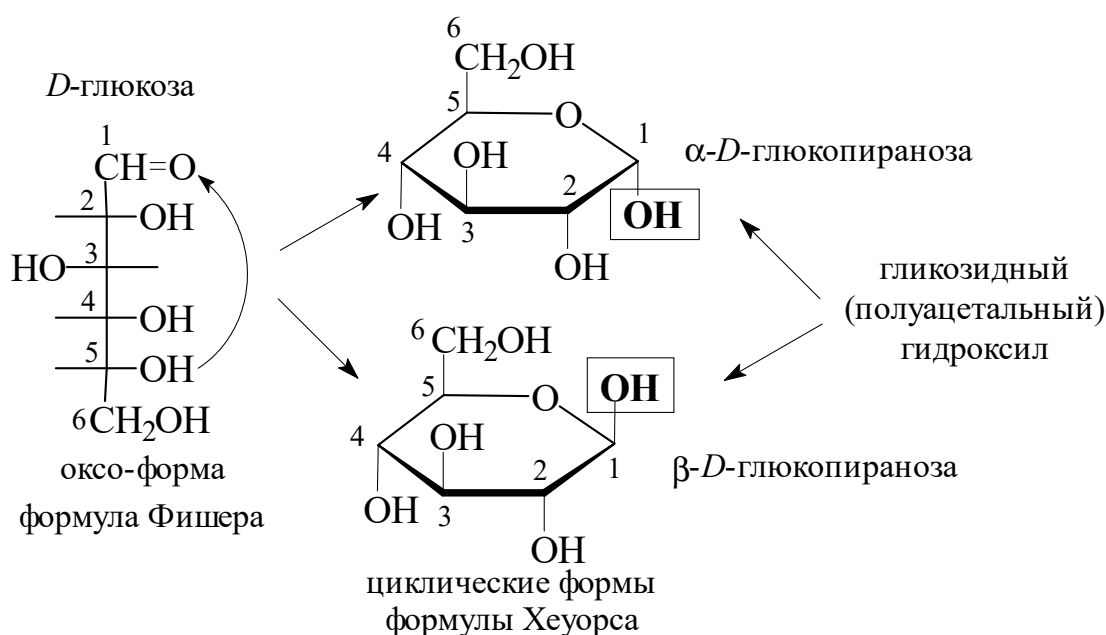
Гидроксильные группы располагают в цикле по определенному правилу: если гидроксильная группа при соответствующем углероде в проекции Фишера находится слева от вертикальной линии, то в циклической форме ее изображают над плоскостью цикла при данном атоме углерода (вверх) и, наоборот, справа – под плоскостью (вниз).

Положение полуацетального гидроксила в циклической форме определяет принадлежность монозы к одной из аномерных форм – α или β . Подробнее с правилами построения формул Хеуорса из проекций Фишера необходимо ознакомиться дополнительно в текстах лекций или учебнике.

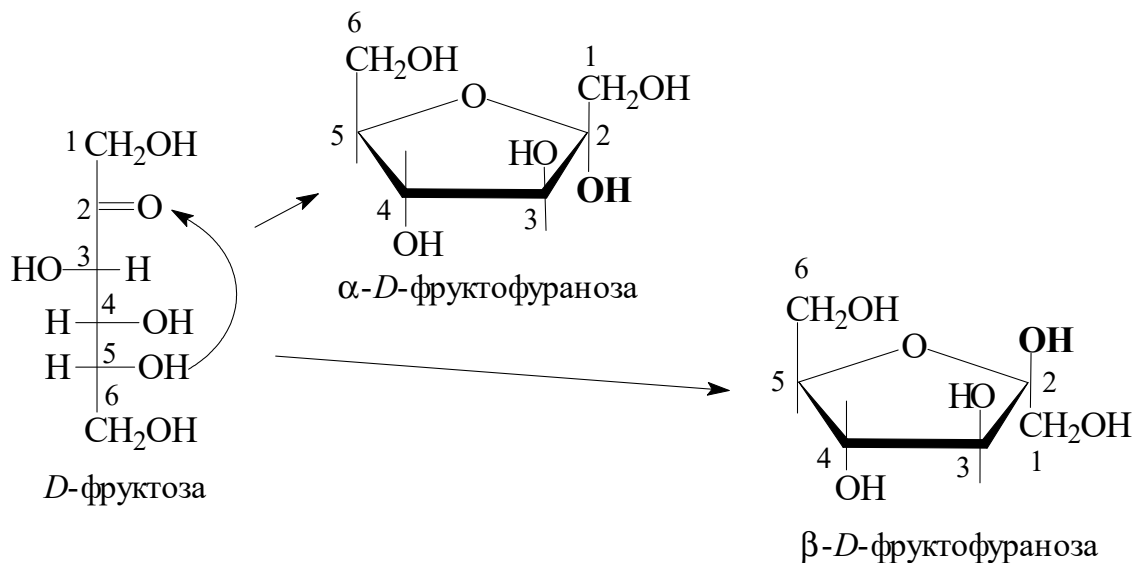
Аномеры – изомеры (обозначаются α или β), которые отличаются только пространственным расположением полуацетального гидроксила при атомах углерода С-1 (для альдоз) или С-2 (для кетоз).

Для моноз *D*-ряда у α -аномера полуацетальная НО-группа находится под плоскостью цикла, у β -аномера – над плоскостью. Для моноз *L*-ряда – наоборот.

Например, пиранозные аномерные формы для *D*-глюкозы:



Фуранозные аномерные формы для *D*-фруктозы:



Появление еще одного дополнительного асимметрического атома углерода для циклических форм моноз приводит к увеличению количества стереоизомеров в два раза. Например, для альдогексозы в оксо-форме количество стереоизомеров 16, в циклической – 32.

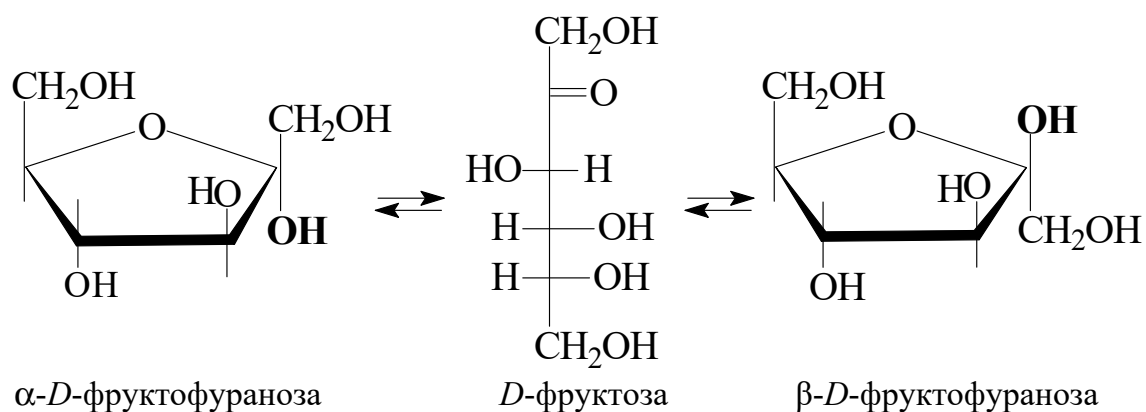
4.3. Основные химические свойства углеводов

1. Реакции по карбонильной группе

Эти реакции характерны для моносахаридов и восстанавливающих олигосахаридов:

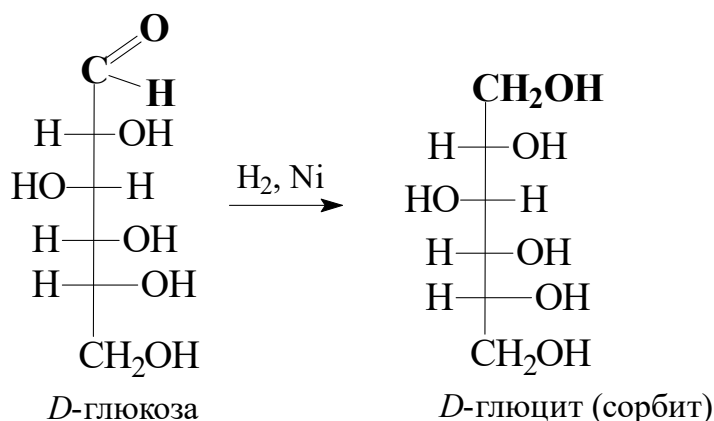
а) явление *мутаротации* – взаимное превращение α - и β -форм моноз через промежуточное образование оксо-формы (химический смысл) в водных растворах. Это явление характерно для всех моносахаридов и восстанавливающих олигосахаридов.

Например, фруктоза:

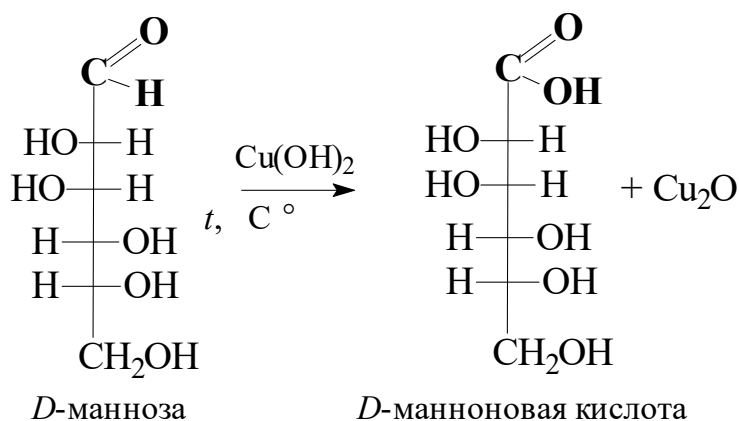


В процессе мутаротации наблюдается самопроизвольное изменение угла вращения плоскости поляризации света при стоянии свежеприготовленного раствора углевода до достижения равновесных концентраций аномерных α - и β -форм в растворе;

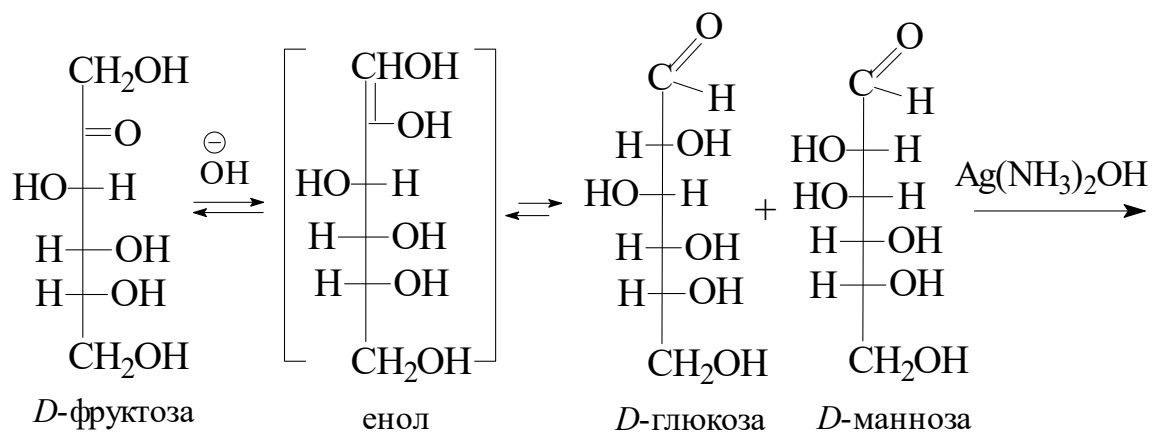
б) *реакции восстановления* моносахаридов и восстанавливающих олигосахаридов приводят к образованию многоатомных спиртов – *альдитов* (альдитолов). В качестве восстановителей применяют H_2 , Ni; H_2 , Pd; $NaBH_4$; Na в спирте и др.:

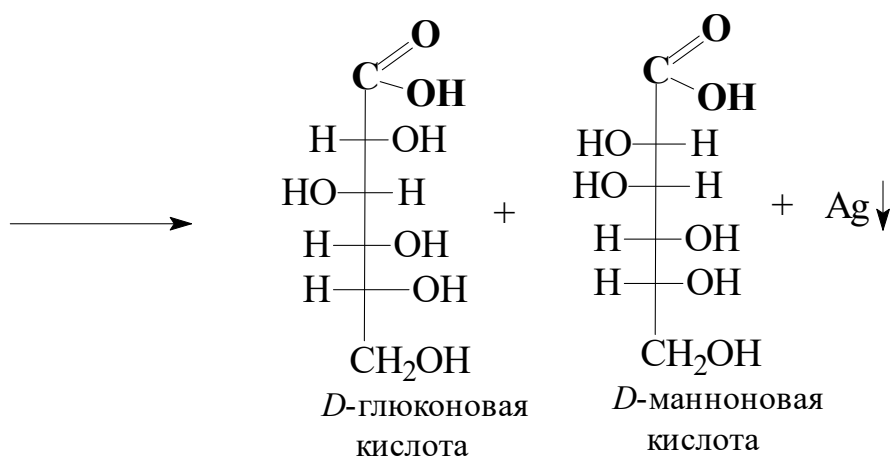


в) реакции окисления моносахаридов действием мягких окислителей – аммиачным раствором оксида серебра $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$; щелочным раствором гидроксида меди $\text{Cu}(\text{OH})_2$; бромной водой $\text{Br}_2, \text{H}_2\text{O}$ – приводят к образованию монокарбоновых альдоновых кислот:

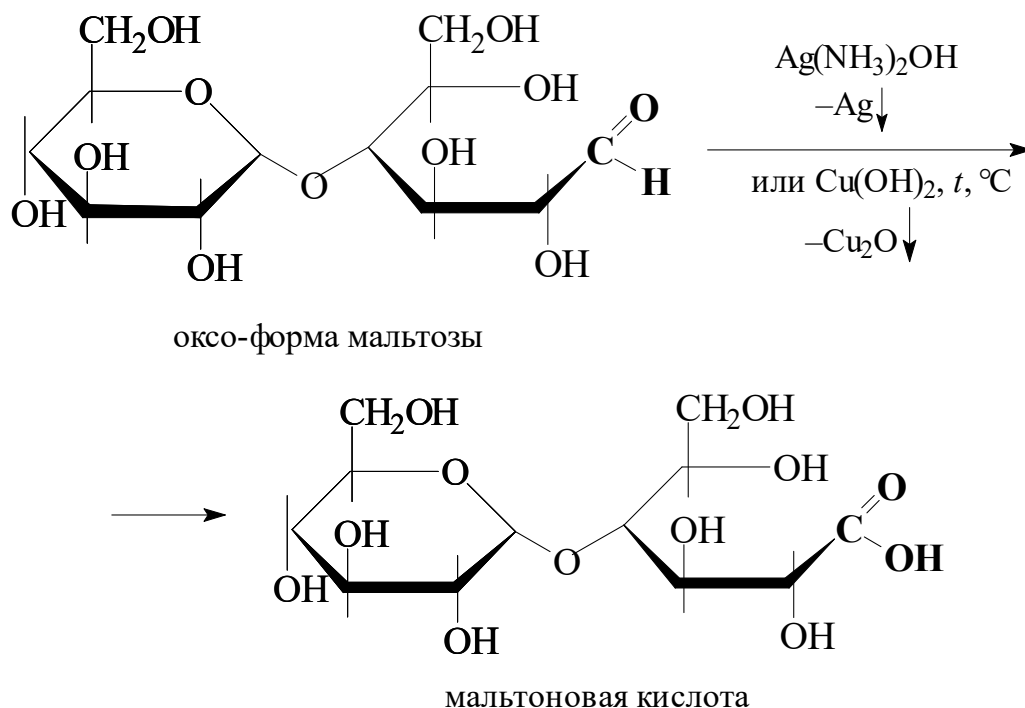


Кетозы в щелочной среде вначале изомеризуются с образованием эпимерных альдоз (эпимеризация), которые дальше окисляются с образованием альдоновых кислот:

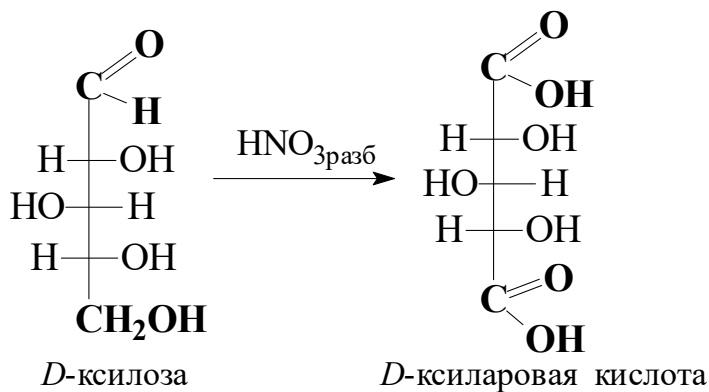




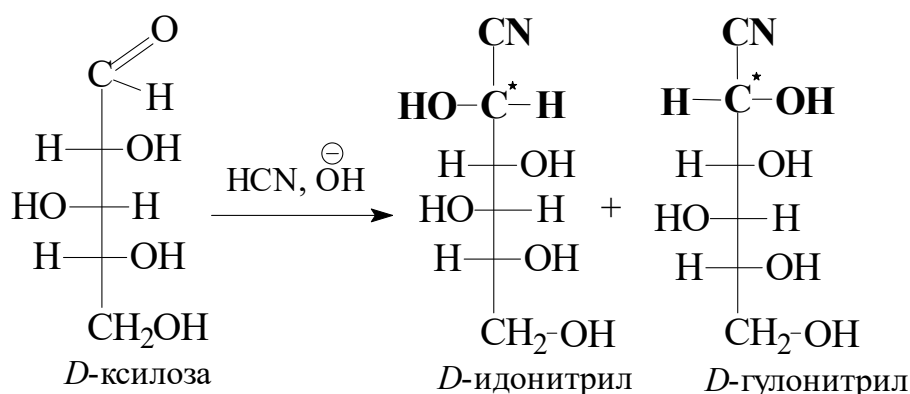
При мягком окислении восстанавливающих дисахаридов также образуются соответствующие альдоновые кислоты. Например, мальтоза:



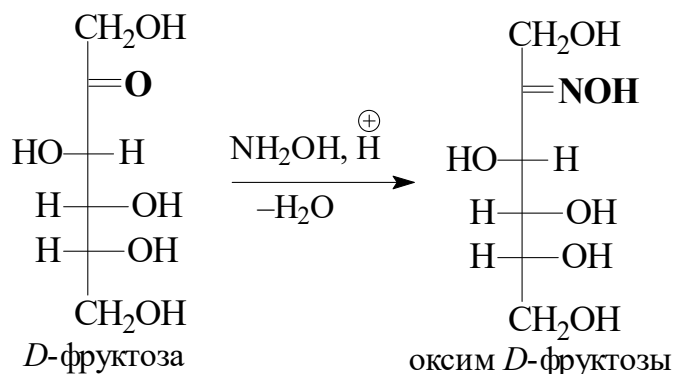
При действии на альдозы более сильного окислителя HNO₃ образуются дикарбоновые *альдаровые кислоты*:



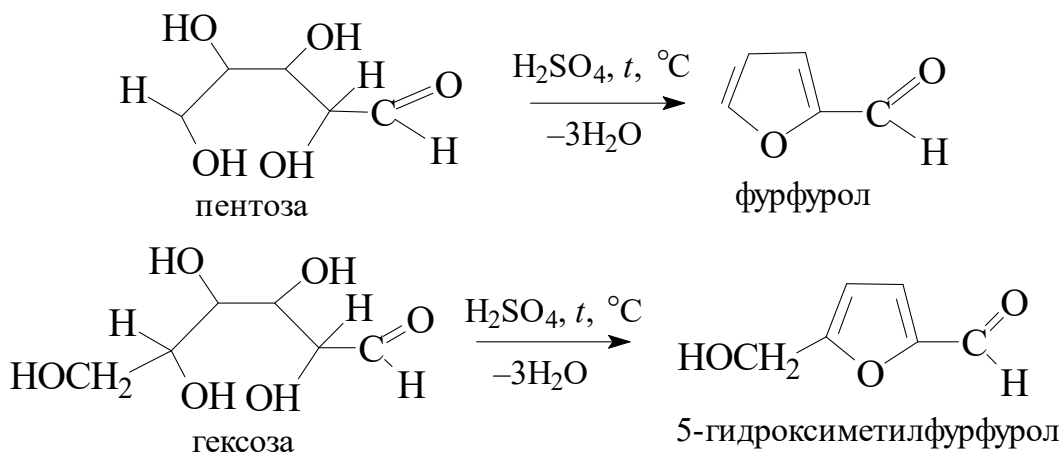
г) реакция присоединения циановодорода HCN приводит к увеличению углеродного скелета моносахарида на один асимметрический атом углерода. В результате образуется смесь эпимерных нитрилов:



д) реакции замещения кислорода карбонильной группы сахаров на азот с гидроксиламином NH_2OH , гидразином NH_2NH_2 , фенилгидразином $NH_2NHC_6H_5$ или аминами NH_2R приводят к выделению воды и образованию производных, которые называются оксимами, гидронами, фенилгидронами и имидами соответственно. Например, образование оксима фруктозы:



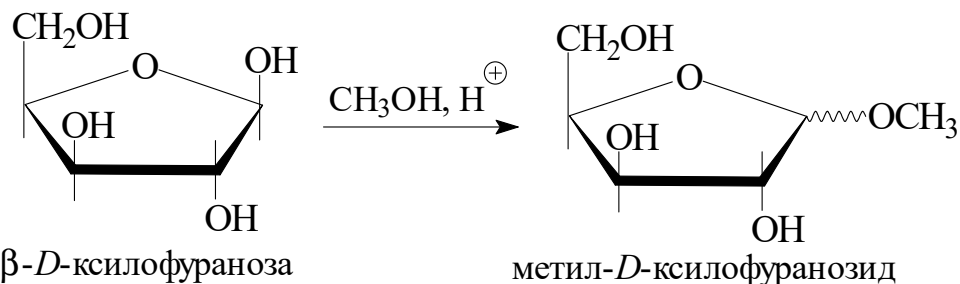
е) дегидратация моносахаридов под действием кислот HCl , H_2SO_4 . При нагревании с концентрированными кислотами пентозы образуют фурфурол, гексозы – 5-гидроксиметилфурфурол:



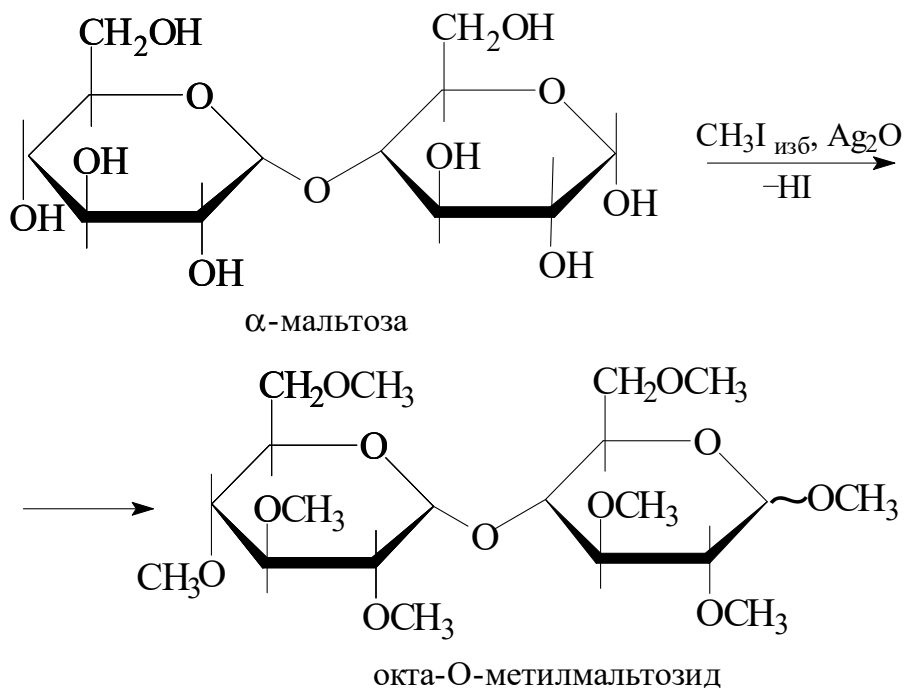
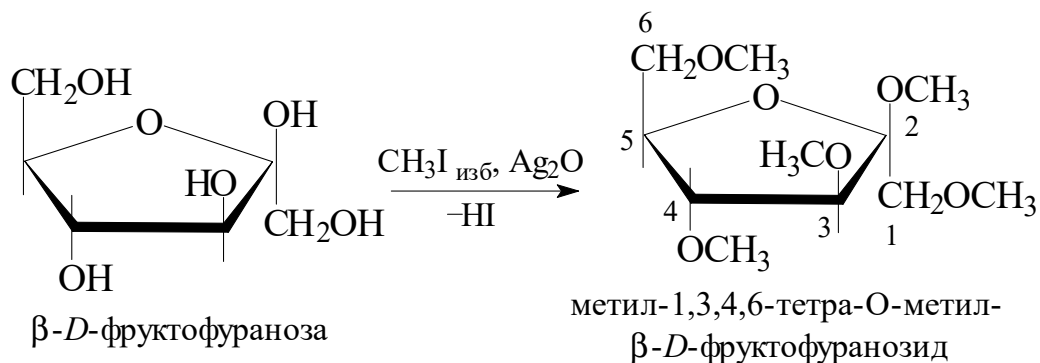
2. Реакции сахаров по гидроксильным группам

Такие реакции характерны для всех типов углеводов и их производных со свободными спиртовыми группами:

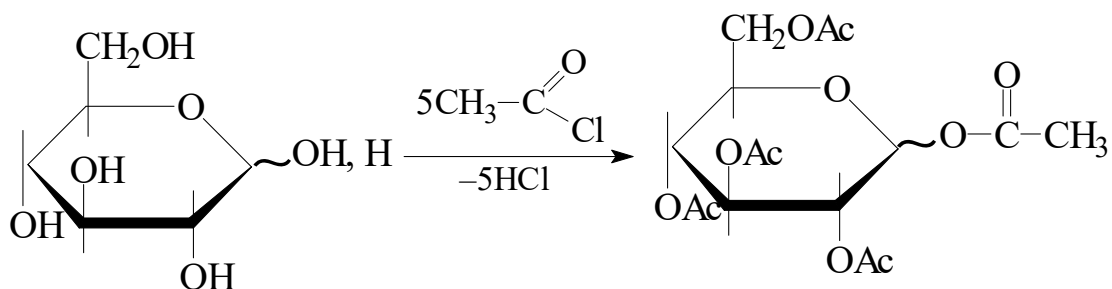
а) реакции алкилирования приводят к образованию простых эфиров. Наиболее активен в этих реакциях полуацетальный (гликозидный) гидроксил, который в отличие от остальных гидроксильных групп может алкилироваться слабым алкилирующим средством – спиртом:



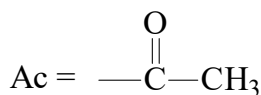
В реакции алкилирования сильными алкилирующими средствами (галогеналканами) участвуют все гидроксильные группы углевода:



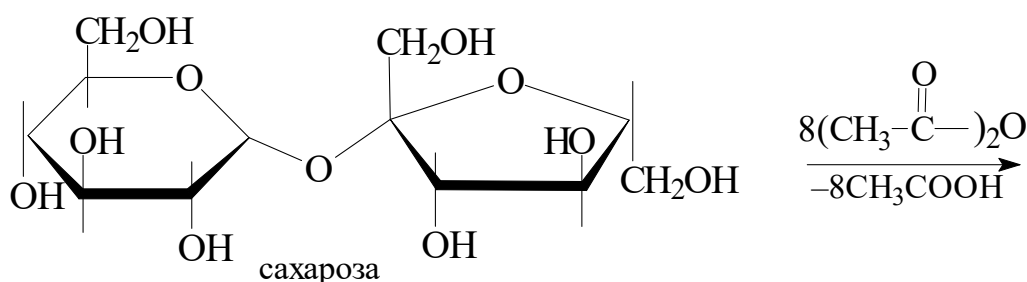
б) реакции ацилирования сахаров галогенангидридами и ангидридами кислот приводят к образованию сложных эфиров. В реакции участвуют все гидроксильные группы углевода:



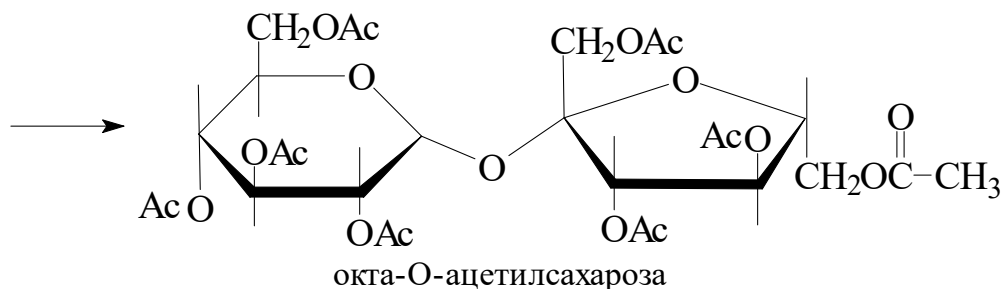
α, β -D-глюкопираноза



2,3,4,6-тетраацетил-О-ацетил-D-глюкопираноза

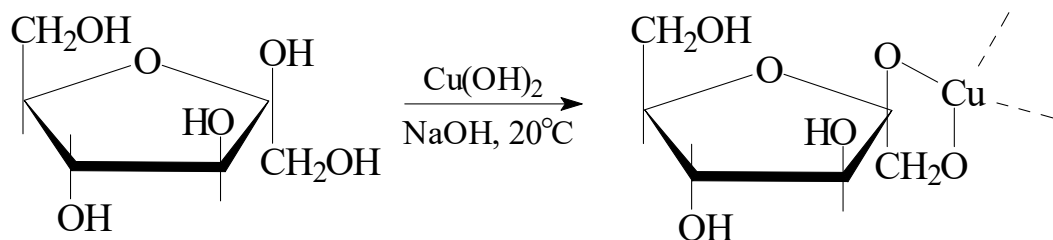


сахароза



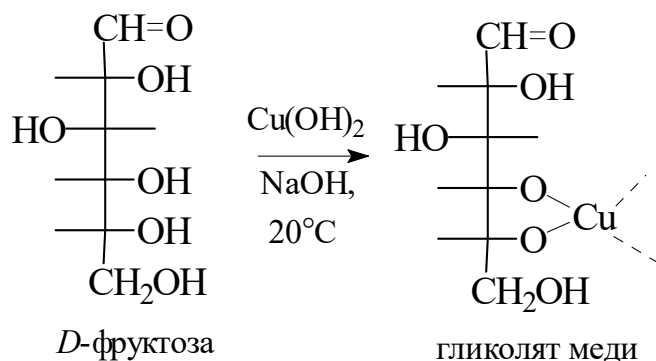
окта-О-ацетилсахароза

в) реакция образования комплексных гликолятов меди моносахаридов доказывает присутствие в их молекулах двух и более гидроксильных групп у соседних атомов углерода (α -гликольной группировки). Подобно многоатомным спиртам растворы моно- и олигосахаридов растворяют нерастворимое в воде основание $\text{Cu}(\text{OH})_2$ с образованием комплексных солей – гликолятов – ярко-синего цвета. В реакции участвуют любые соседние гидроксильные группы. Допускается написание реакции как по циклической, так и по открытой оксо-форме:



β -D-фруктофураноза

гликолят меди (синий раствор)

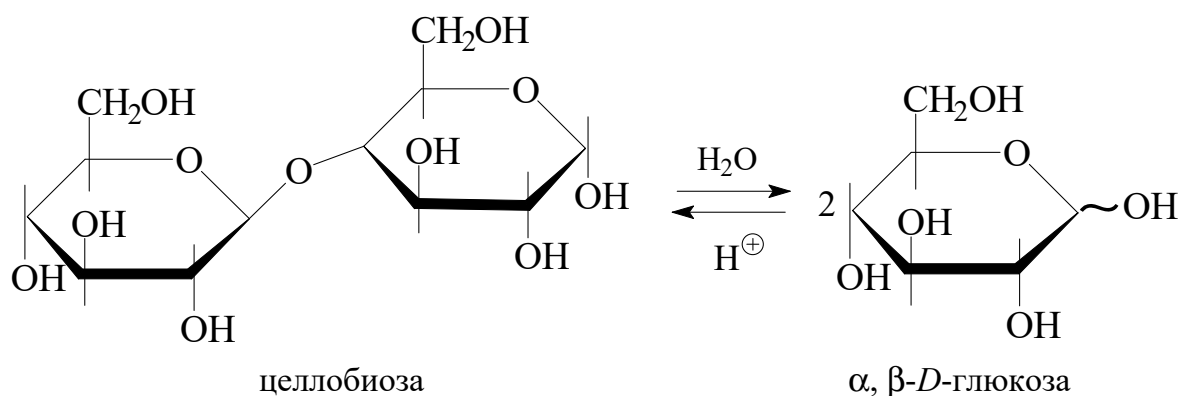


3. Реакции гидролиза сложных сахаров

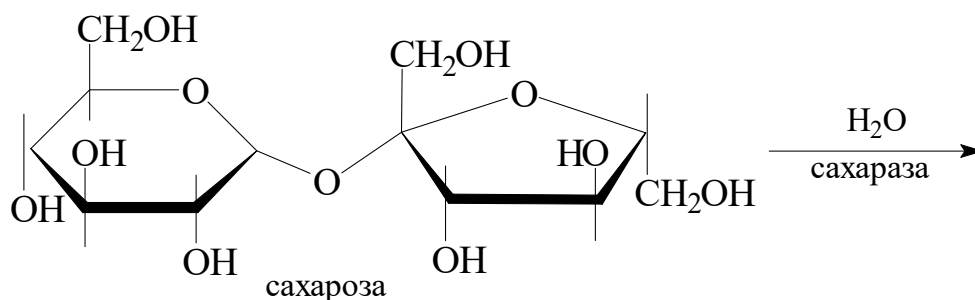
Гидролиз сложных углеводов – это процесс разложения (расщепления) на более простые составляющие с обязательным участием воды. Олиго- и полисахариды (сложные сахара) образованы гликозидными связями, которые устойчивы к действию щелочей, но легко гидролизуются в присутствии кислот или ферментов:

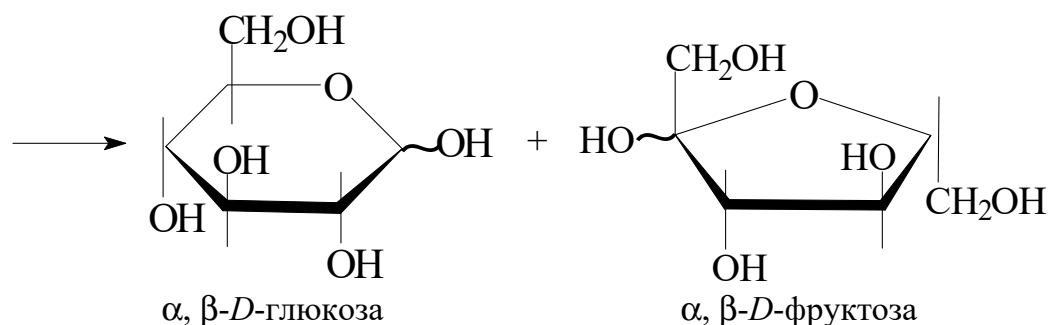
гидролиз дисахаридов легко и быстро протекает в кислой среде при нагревании или при нормальных условиях под действием специфических ферментов. Гидролизуются как восстанавливающие, так и невосстанавливающие дисахариды с образованием моносахаридов, из которых они построены.

Кислотный гидролиз целлобиозы:



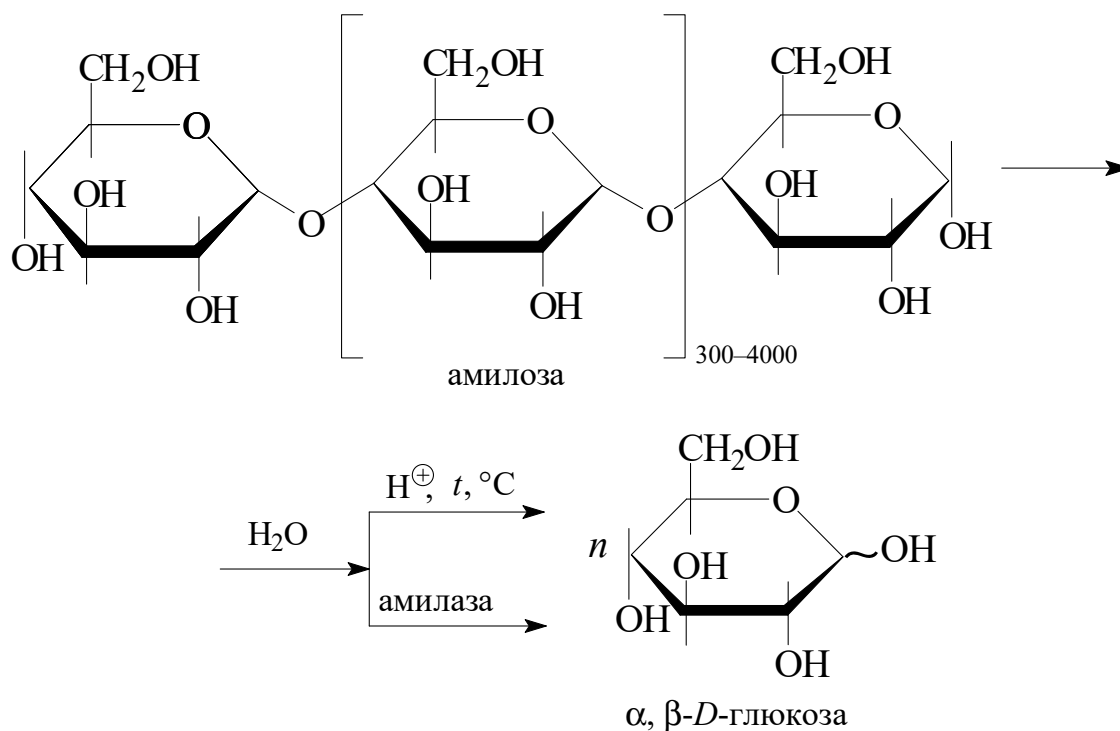
Гидролиз сахарозы под действием фермента *сахаразы*:





гидролиз полисахаридов протекает значительно медленнее, чем олигосахаридов. При кипячении в кислой среде или при действии специфических ферментов полисахариды расщепляются вначале на более короткие олигомерные цепочки, далее до дисахаридов и в конечном итоге образуются моносахариды.

Полный гидролиз амилозы (компонент крахмала) в кислой среде и под действием фермента *амилазы*:



Лабораторная работа 4

СВОЙСТВА УГЛЕВОДОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

Цель: исследовать физико-химические свойства моно-, ди- и полисахаридов, а также их производных; изучить качественные реакции на углеводы и их производные; идентифицировать вещество, предложенное для аналитической задачи; приобрести навыки исследовательской работы.

Задание

1. Проработать теоретический материал по теме «Углеводы». Ознакомиться с содержанием всех испытаний, в рабочей тетради дать определения понятиям «углеводы», «моносахариды», «олигосахариды», «полисахариды», «альдозы», «кетозы», «гексозы», «пентозы», «восстанавливающий дисахарид», «невосстанавливающий дисахарид», «гликозидный гидроксил». Заполнить схему растворимости, закончить некоторые уравнения реакций.

2. Получить для исследования и идентификации неизвестное вещество и проделать с ним опыты 1–9. Наблюдения и заключение по каждому опыту записывать сразу после проведения испытаний.

При проведении опытов следует учитывать следующие моменты.

Если испытуемое вещество растворяется в холодной воде, то не имеет смысла проводить испытания на полисахариды (опыт 8).

Если исследуемое неизвестное вещество плохо растворимо в воде, то оно не может быть моно- или дисахаридом.

Восстанавливающие дисахариды повторяют свойства моносахаридов (опыты 1–6). Отличить их можно в опыте 7.

Невосстанавливающие дисахариды растворяются в воде и открываются только в реакциях Молиша и Селиванова, которые идут в кислой среде, что обеспечивает их предварительный гидролиз на составные моносахариды.

Опыт 9 на производные углеводов проводят только в том случае, если по предыдущим испытаниям не удалось открыть моно-, ди- или полисахариды.

3. На основании определения растворимости и качественных реакций (опыты 1–9) установить принадлежность анализируемого вещества к определенному классу: *моносахарид (альдоза или кетоза, пентоза или гексоза), восстанавливающий (мальтоза, лактоза, целлобиоза) или невосстанавливающий (сахароза, трегалоза) дисахарид, полисахарид (амилоза, амилопектин, целлюлоза), производное углеводов (глицитол, альдаровая или альдоновая кислота, сложный эфир).*

4. После правильного определения класса неизвестного вещества получить у преподавателя его название, написать структурную формулу и уравнения положительных реакций.

5. Письменно ответить на контрольные вопросы и защитить лабораторную работу.

Экспериментальная часть

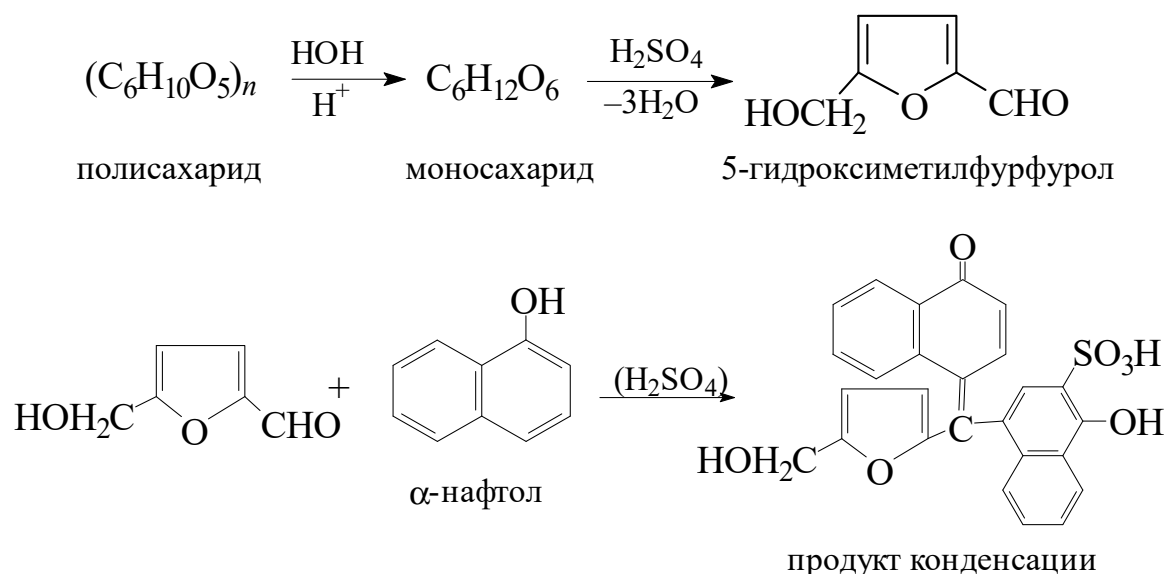
1. Определение растворимости в воде

В пробирку с 1 мл воды добавляют 0,05 г неизвестного вещества, смесь встряхивают или размешивают стеклянной палочкой. Полное исчезновение кристаллов вещества свидетельствует о его растворимости в воде, а образование мутного или коллоидного раствора – о нерастворимости в воде.

Хорошо растворяются в воде моно- и дисахариды, многоатомные спирты (глицитолы), альдаровые и некоторые альдоновые кислоты. Плохо растворимы полисахариды, эфиры углеводов и некоторые альдоновые кислоты.

2. Открытие углеводов реакцией Молиша

Эта реакция очень чувствительна и обусловлена расщеплением молекулы углевода под действием концентрированной H_2SO_4 до фурфуурола или 5-оксиметилфурфуурола, который затем реагирует с α -нафтолом с образованием окрашенных продуктов конденсации:



В пробирку с 1 мл воды вносят несколько крупинок неизвестного вещества, перемешивают и затем добавляют одну каплю 10%-ного раствора α -нафтола (37), встряхивают. После этого осторожно по стенке наклоненной пробирки добавляют пипеткой 1,0–1,5 мл концентрированной серной кислоты так, чтобы на дне пробирки образовался кислотный слой. Пробирку аккуратно переводят в вертикальное положение (не встряхивать и не перемешивать!) и внимательно анализируют ее содержимое. При наличии углевода на границе раздела слоев образуется фиолетовое кольцо.

Следует иметь в виду, что даже незначительные примеси углевода в исследуемом веществе, например в их производных, могут привести к положительному результату. Поэтому при дальнейших отрицательных опытах 3–5 делают вывод, что неизвестное вещество – производное углевода.

3. Открытие моносахаридов и восстанавливающих дисахаридов реакцией с КОН

Под действием концентрированной щелочи моносахариды и восстанавливающие дисахариды подобно альдегидам и кетонам конденсируются с образованием смеси смолоподобных темноокрашенных веществ с характерным запахом.

К раствору 0,1 г вещества в 1 мл воды добавляют 0,5 мл 10%-ного раствора КОН (22) и «кипятильный камешек». Смесь нагревают и осторожно кипятят 1–2 мин. При положительной реакции содержимое пробирки вначале желтеет, затем становится коричневым и появляется запах жженого сахара (карамели).

4. Открытие карбонильной группы реакцией Троммера

Реакция Троммера – мягкое окисление моносахаридов и восстанавливающих дисахаридов медь(II)-гидроксидом в избытке NaOH при нагревании. При комнатной температуре в реакцию с $\text{Cu}(\text{OH})_2$ вначале вступает α -гликольная группировка с образованием комплекса темно-синего цвета (см. подраздел 4.3, 2в). При последующем нагревании идет окисление альдегидной группы с образованием альдоновых кислот. Двухвалентная медь при этом восстанавливается:



В случае кетозы в щелочной среде вначале происходит эпимеризация, и в реакцию окисления вступают две эпимерные альдозы (см. подраздел 4.3, 1в).

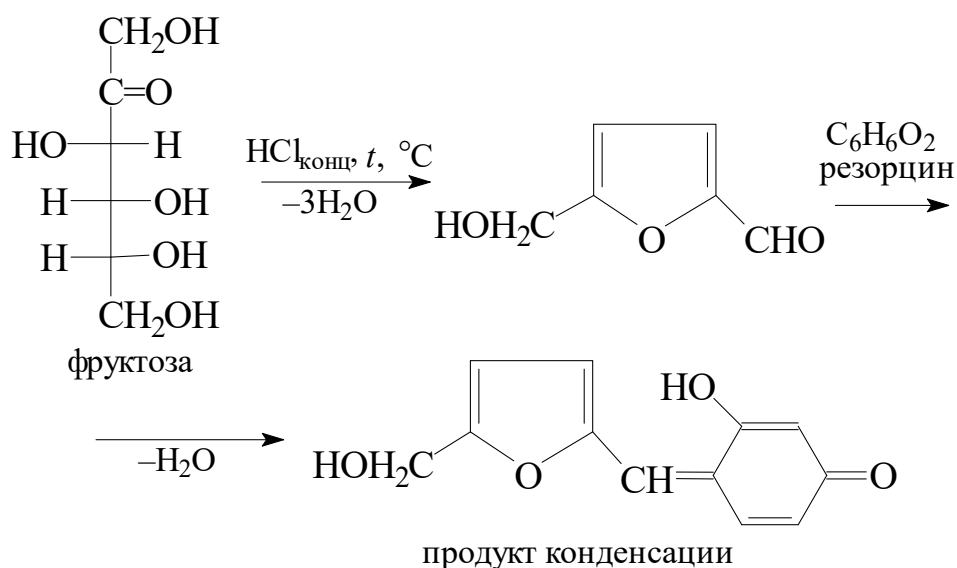
В пробирке смешивают 0,5 мл раствора NaOH (6) и 2 капли раствора CuSO_4 (7). Образуется голубой осадок $\text{Cu}(\text{OH})_2$, к которому приливают раствор 0,05 г исследуемого вещества в 1 мл воды. При встряхивании голубой осадок растворяется и образуется прозрачный темно-синий раствор, что свидетельствует о наличии двух и более гидроксильных групп у соседних атомов углерода. Постоянно встряхивая, пробирку нагревают в пламени горелки до кипения. Если присутствует карбонильная группа, то углевод окисляется, а смесь окрашивается в оранжевый цвет.

Невосстанавливающие дисахариды, глицитолы и альдаровые кислоты при комнатной температуре растворяют $\text{Cu}(\text{OH})_2$, но далее при нагревании реакция не идет.

5. Открытие кетозы реакцией Селиванова

Реакция позволяет отличить между собой кетозы и альдозы. При нагревании кетозы с соляной кислотой в результате дегидратации образуется фурфурол (из кетопентозы) или 5-гидроксиметилфурфурол (из кетогексозы), которые далее с резорцином дают продукты конденсации, окрашенные в красный цвет. Альдозы в условиях опыта реагируют в 20 раз медленнее, поэтому дают только слабую желтую окраску. Дисахарид сахара состоит из остатков глюкозы и фруктозы и при нагревании в кислой среде гидролизует с образованием альдозы (глюкоза) и кетозы (фруктоза). Последняя с резорцином и дает красную окраску.

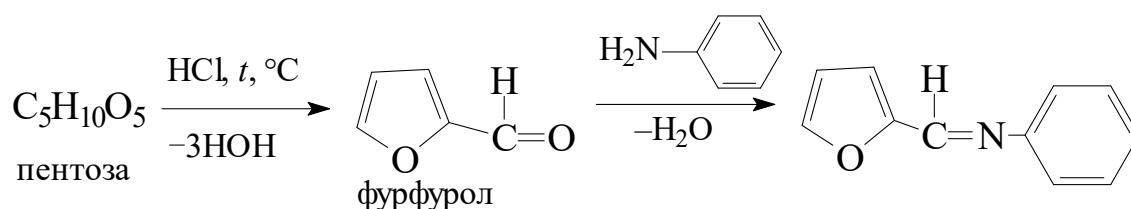
В пробирку вносят кристаллик резорцина (45) и 4 капли концентрированной HCl (в вытяжном шкафу). Добавляют 5 капель водного раствора исследуемого вещества и нагревают в пламени горелки до начала кипения. Оценивают цвет реакционной смеси:



6. Открытие пентозы

Реакция позволяет отличить между собой пентозы и гексозы. Все пентозы при дегидратации под действием концентрированных минеральных кислот образуют устойчивый гетероциклический альдегид фурфурол, который с анилином дает продукт малинового цвета. Гексозы в отличие от пентоз при дегидратации образуют неустойчивый 5-гидроксиметилфурфурол, который сразу распадается.

На узкую полоску фильтровальной бумаги наносят 2 капли анилина (36), 2 капли воды (1) и одну каплю этановой кислоты (16). В пробирку с 1 мл раствора исследуемого вещества добавляют 1 мл концентрированной HCl и вносят подготовленную полоску бумаги таким образом, чтобы она не касалась жидкости. Смесь нагревают до кипения. При наличии пентозы образующиеся пары окрашивают фильтровальную бумагу в малиновый цвет:



7. Открытие восстанавливающих дисахаридов реакцией с аммиаком NH₃

Для отличия восстанавливающих дисахаридов от моносахаридов проводят пробу с аммиаком. В пробирку с 1 мл раствора анализируемого вещества добавляют 0,5 мл раствора аммиака (35). Смесь перемешивают и ставят в кипящую водяную баню на 10 мин. При наличии восстанавливающего дисахаарида (мальтозы, целлобиозы, лактозы) смесь приобретает розовато-желтый оттенок. Моносахариды в этой реакции образуют неокрашенный имин, а невосстанавливающие дисахариды вообще не реагируют, так как не образуют карбонильную группу.

8. Открытие полисахаридов

Если анализируемое вещество не растворяется в воде и дает положительную реакцию Молиша, то его можно отнести к классу полисахаридов: крахмалу (амилоза, амилопектин) или целлюлозе:

а) *открытие компонентов крахмала.* В пробирку с 1 мл воды вносят 0,05 г неизвестного вещества, смесь взбалтывают и слегка нагревают. Дают содержимому отстояться, сливают в другую пробирку 5 капель водного раствора и после охлаждения приливают 1 каплю раствора йода (9). При наличии компонентов крахмала появляется темно-синяя окраска за счет образования *соединений включения*.

Амилоза – компонент растительного крахмала (15–25%), имеет линейное строение, которое обеспечивает макромолекулам форму нитей, закрученных в спираль. Степень поликонденсации составляет 300–4000 мономерных единиц (α -D-глюкозы), поэтому амилоза растворяется в горячей воде. Под действием фермента α -амилазы,

содержащемся в слюне, амилоза быстро расщепляется на глюкозу и мальтозу, которые уже не дают темно-синюю окраску с йодом.

Для подтверждения проводят ферментативный гидролиз компонента крахмала. Помещают в пробирку 5 капель раствора анализируемого полисахарида, добавляют равное количество слюны, перемешивают стеклянной палочкой и оставляют на 2 мин. Затем пипеткой наносят 3 капли смеси на предметное стекло и добавляют одну каплю раствора йода (9). Отсутствие темно-синей окраски показывает, что анализируемый компонент крахмала – амилоза, которая быстро гидролизовалась до глюкозы. Для контроля добавляют на стекло одну каплю исходного раствора амилозы – должна мгновенно появиться окраска.

Амилопектин – компонент растительного крахмала (75–85%), имеет сильно разветвленное строение, которое обеспечивает макромолекулам сферическую форму. Степень поликонденсации достигает 36 000 мономерных единиц (α -D-глюкозы), поэтому амилопектин в горячей воде образует клейстер (гель). Ферментативный гидролиз амилопектина идет медленно с образованием декстринов, которые также дают темную окраску с йодом.

Для подтверждения присутствия амилопектина проводят опыт. В пробирку вносят 0,05 г компонента крахмала, 0,5 мл воды и тщательно перемешивают палочкой. К полученной суспензии приливают еще 2 мл закипевшей воды, снова перемешивают, чтобы не было комков и осторожно подогревают до образования клейстера (геля). К охлажденному гелю добавляют одну каплю 2%-ного раствора йода (9), перемешивают стеклянной палочкой до однородной окраски. Окрашенную смесь нагревают в пламени горелки. Окраска исчезает, но снова появляется после полного охлаждения. Это объясняется тем, что при высокой температуре сферические макромолекулы амилопектина раскручиваются и комплекс с йодом разрушается. При охлаждении восстанавливается его исходная структура и смесь снова приобретает темно-синий цвет;

б) *открытие целлюлозы.*

Целлюлоза – основной структурный полисахарид клеточных стенок растений, не растворяется в воде и органических растворителях. Макромолекулы целлюлозы нитевидны, не имеют разветвлений, не спирализуются и имеют строго линейное строение. Степень поликонденсации 1000–3000 мономерных единиц (β -D-глюкозы). Не дает реакции на компоненты крахмала. При кислотном гидролизе образует глюкозу, что доказывают с помощью реакции Троммера.

В пробирку вносят небольшое количество целлюлозы, добавляют 3 капли концентрированной H_2SO_4 и перемешивают стеклянной палочкой до образования однородной массы. Затем приливают 10 капель воды (1) и ставят пробирку в кипящую водяную баню на 15 мин. Раствор охлаждают и добавляют 3–5 мл щелочи (23) до $\text{pH} > 7$ (контроль по индикаторной бумажке). К полученному раствору добавляют 2 капли CuSO_4 (7), перемешивают до образования синего раствора и нагревают до кипения. Образование желто-красного осадка доказывает образование глюкозы при гидролизе целлюлозы.

Целлюлоза техническая содержит примесь лигнина (2–5%) – полимера фенольной природы. Лигнин обнаруживают с помощью цветной реакции с анилином. К 1 мл воды добавляют 3 капли концентрированной HCl и одну каплю анилина (36). Полученным раствором смачивают исследуемую целлюлозу. При наличии лигнина появляется ярко-желтое окрашивание;

9. Открытие производных углеводов

Производные углеводов (многоатомные спирты, альдоновые и альдаровые кислоты, гликозиды (простые и сложные эфиры и др.) не вступают в реакции Молиша и с KOH :

а) *открытие многоатомных спиртов (глицитолов)*. Продукты восстановления моносахаридов – многоатомные спирты – в опыте 4 при комнатной температуре образуют с $\text{Cu}(\text{OH})_2$ комплекс ярко-синего цвета. Дальнейшее нагревание смеси не приводит к образованию Cu_2O , так как отсутствует карбонильная группа.

При нагревании с бромной водой глицитолы снова окисляются в моносахариды, что подтверждают далее реакцией Троммера.

В пробирку I добавляют 1 мл раствора анализируемого вещества, 3 мл бромной воды (2) и нагревают в пламени горелки до полного исчезновения желтой окраски (при необходимости периодически добавляют кристаллики исследуемого вещества). В пробирке II смешивают 2 мл раствора NaOH (6), 2 капли раствора CuSO_4 (7) и 1 мл холодного обесцвеченного раствора из пробирки I. Пробирку II нагревают до кипения. Образование желтого или оранжевого осадка свидетельствует об образовании моносахарида при окислении соответствующего глицитола;

б) *открытие кислот*. Альдоновые и альдаровые кислоты являются продуктами мягкого и жесткого окисления моносахаридов соответственно. Наличие карбоксильных групп подтверждают

взаимодействием с индикаторами и с раствором NaHCO_3 (см. лабораторную работу 3, опыт 1);

в) *открытие сложных эфиров углеводов*. Пентаацетилглюкоза (гликозид) – продукт исчерпывающего ацилирования глюкозы уксусным ангидридом. В отличие от моносахаридов не растворяется в воде, не имеет свободных ОН-групп, поэтому при комнатной температуре не растворяет $\text{Cu}(\text{OH})_2$ с образованием темно-синего раствора (опыт 4). Однако при дальнейшем нагревании в щелочной среде подвергается гидролизу с образованием глюкозы, которая окисляется и дает оранжевый осадок Cu_2O . Для подтверждения пентаацетилглюкозы проводят реакцию на сложные эфиры (лабораторная работа 3, опыт 6).

Контрольные вопросы

1. Как по растворимости в воде можно различить моно-, олиго-, полисахариды и их производные?
2. С помощью какой реакции можно различить углеводы и их производные?
3. Из-за чего производные углеводов могут иногда давать положительную реакцию Молиша?
4. Почему дисахариды мальтоза и лактоза дают реакцию на моносахариды с KOH , а сахароза и трегалоза – нет?
5. По какой причине кетозы дают качественную реакцию на альдегидную группу с $\text{Cu}(\text{OH})_2$ при нагревании в щелочной среде? Приведите соответствующее уравнение реакции на примере D-тагатозы.
6. По какой причине водные растворы некоторых углеводов и их производных способны растворять нерастворимое в воде основание $\text{Cu}(\text{OH})_2$ с образованием темно-синего раствора?
7. Какие из названных углеводов и почему окисляются в реакции Троммера: сахароза, целлобиоза, пентаацетилглюкоза, трегалоза, сорбит? Приведите уравнения положительных реакций.
8. Как с помощью реакции Селиванова можно различить альдозы и кетозы? Почему они дают различную окраску?
9. Какими реакциями можно различить между собой гексозы и пентозы? Что образуется при кипячении с кислотой гексозы и пентозы?
10. Какую окраску в реакции Селиванова дает сахароза и почему?
11. Какой пробой различают между собой компоненты крахмала и целлюлозу?

12. Каким образом различают между собой амилозу и амилопектин? Как объяснить наблюдаемые различия в свойствах этих веществ?

13. Чем отличается чистая целлюлоза от технической? С помощью какой реакции можно определить степень чистоты целлюлозы?

14. Почему продукты взаимодействия глицитолов с бромной водой дают реакцию Троммера? Проиллюстрируйте ответ на примере ксилита.

15. Являются ли углеводами глюконовая и глюкуроновая кислоты? Почему? С помощью какой реакции можно показать кислотный характер этих соединений? Приведите соответствующие уравнения реакций.

16.* С помощью каких качественных реакций можно различить между собой глюконовую и глюкуроновую кислоты? Приведите уравнение реакции.

17. Почему гликозид пентаацетилглюкоза дает при нагревании в щелочной среде положительную реакцию Троммера? Приведите соответствующее уравнение реакции.

АМИНЫ, АМИНОКИСЛОТЫ, ПЕПТИДЫ И БЕЛКИ

5.1. Амины

Амины – производные аммиака (NH_3), в котором атомы водорода замещены углеводородными заместителями. В зависимости от степени замещенности аммиака амины подразделяют на *первичные* (R-NH_2), *вторичные* (R-NH-R) и *третичные* (R_3N).

Амины получают гидрированием (восстановлением) азотсодержащих органических веществ: нитросоединений, нитрилов, оксимов; алкилированием аммиака по реакции Гофмана и декарбоксилированием аминокислот.

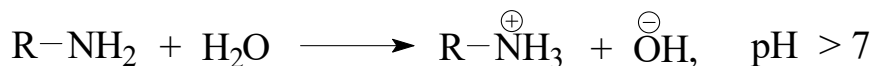
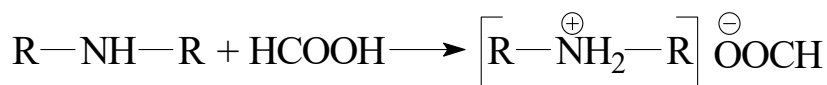
Амины, которые образуются в организмах растений и животных в результате биохимического распада аминокислот под действием ферментов декарбоксилаз, называются биогенными и обладают высокой биологической активностью. К биогенным аминам относятся *дофамин, адреналин, серотонин, гистамин* и многие др. Многие из природных биологически активных аминов ядовиты. Психоактивные амины (*мескалин, эфедрин* и др.) найдены в мухоморе, спорынье, мимозе, дурмане, белене, чилибухе, тропических растениях. В малых дозах такие вещества вызывают галлюцинации, изменяют тонус сердечной мышцы и сосудов у человека и животных. В растениях органические вещества, содержащие аминогруппы, могут являться средствами защиты от вредных внешних воздействий (паразитов, грибков, насекомых), а также регуляторами роста.

1. Основные свойства

Амины, подобно аммиаку, проявляют основные свойства, что обусловлено наличием у атома азота неподеленной электронной пары. Благодаря основным свойствам амины образуют соли с кислотами. Чем ниже основность амина, тем с более сильной кислотой он способен образовать соль:

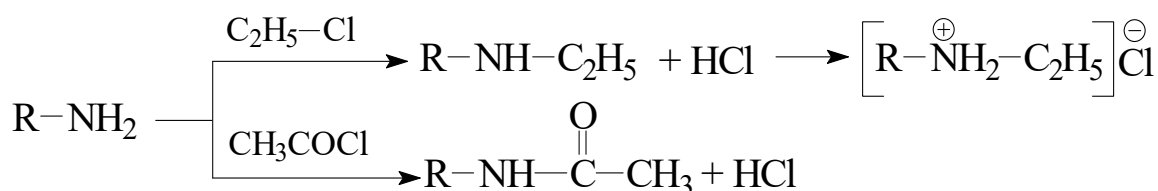


Амины с высокой основностью образуют соли даже с низшими монокарбоновыми кислотами и способны присоединять протон молекулы воды, поэтому водные растворы таких аминов имеют $pH > 7$:



2. Замещение водорода в аминогруппе

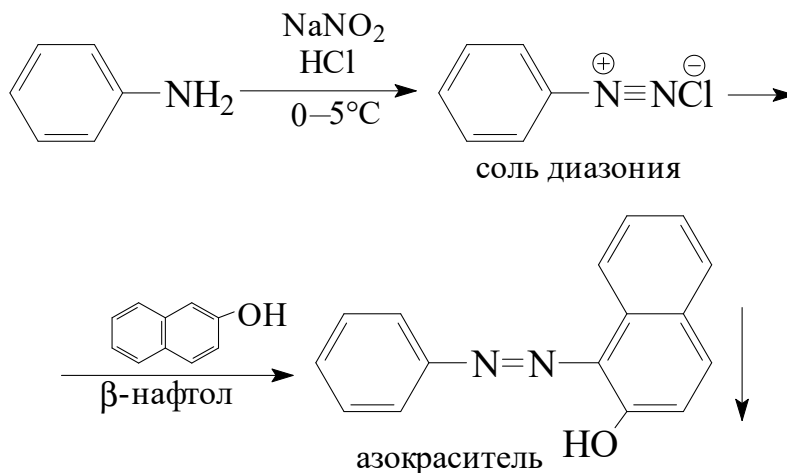
Благодаря наличию в аминогруппе подвижного Н-атома амины могут алкилироваться и ацилироваться, т. е. вступать в реакции замещения атома водорода аминогруппы на алкильную (-R) или ацильную (-C(O)R) группировку соответственно. Алкилирующими агентами являются галогеналканы или спирты, а ацилирующими – ангидриды или галогенангидриды карбоновых кислот:



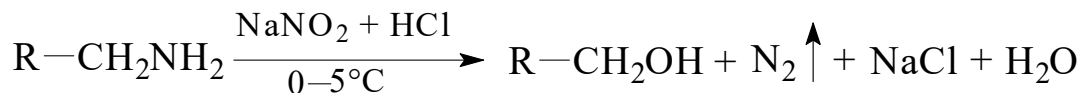
3. Реакции с азотистой кислотой [HNO₂]

Реакция с азотистой кислотой позволяет различить между собой первичную, вторичную и третичную аминогруппы, так как образуются различные продукты реакций. Эти реакции являются *качественными* на определение различных по замещенности аминогрупп:

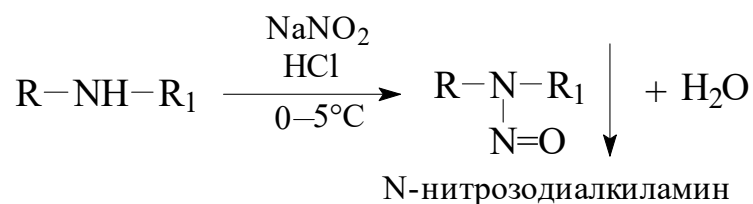
а) *первичные ароматические аминогруппы* при взаимодействии с [HNO₂] при 0–5°C образуют соли диазония, которые при добавлении β-нафтола образуют красно-оранжевый азокраситель:



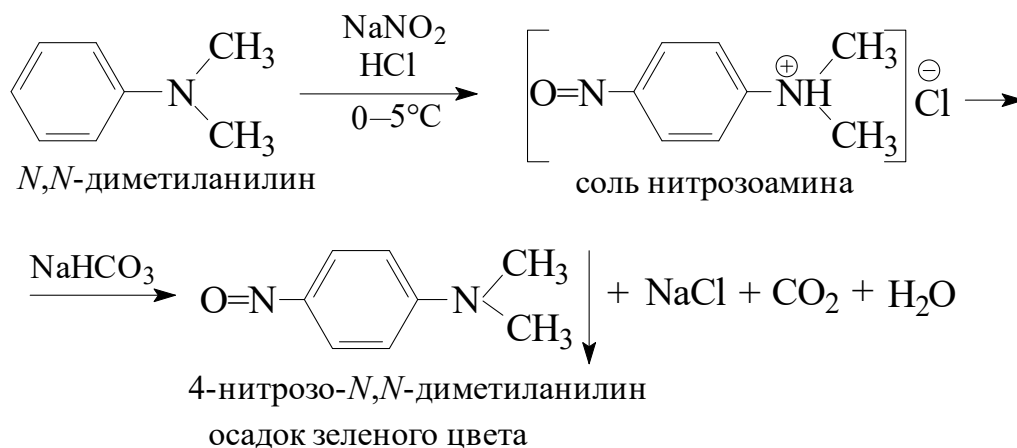
б) *первичные алифатические аминогруппы* при взаимодействии с $[\text{HNO}_2]$ образуют молекулярный азот, при этом группа $-\text{NH}_2$ замещается на $-\text{OH}$. Реакция сопровождается «моментальным закипанием» реакционной смеси:



в) *вторичные амины* при взаимодействии с $[\text{HNO}_2]$ образуют N-нитрозосоединения, которые выпадают в виде желтых осадков или тяжелых маслянистых жидкостей:



г) *третичные амины* в $[\text{HNO}_2]$ только растворяются с образованием солей. Исключение составляют третичные диалкилариламины со свободным *para*-положением. Такие амины нитрозируются по бензольному циклу с образованием *para*-нитрозопроизводных, которые выделяются в виде зеленого осадка:

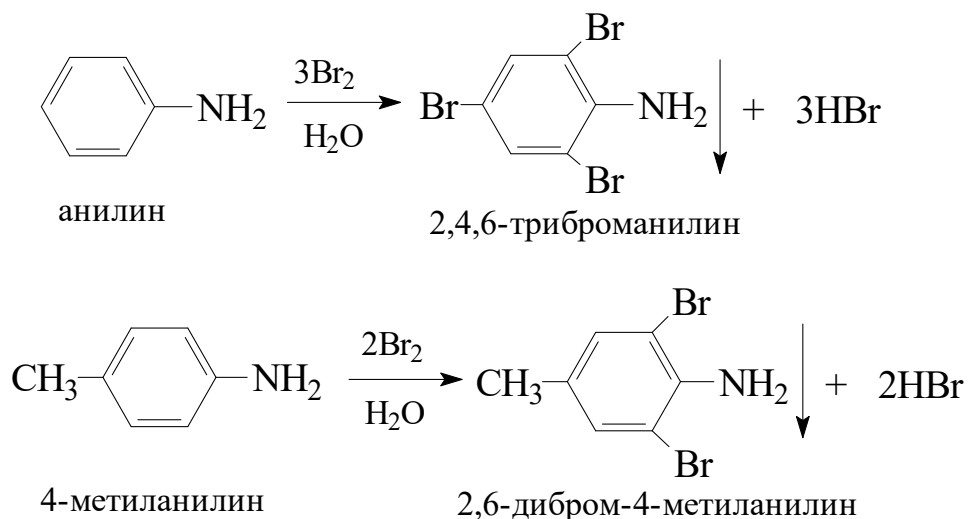


4. Реакции замещения в бензольном цикле

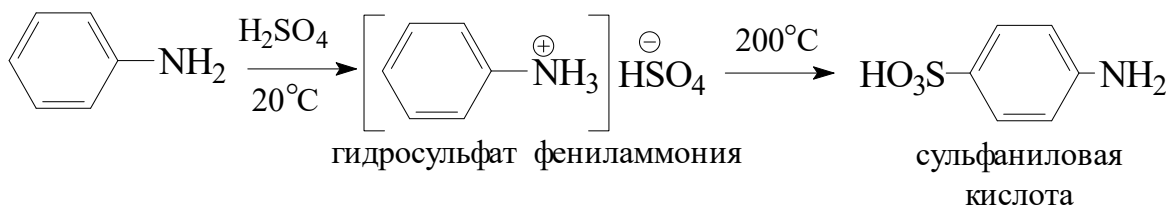
Все аминогруппы $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$, $-\text{NR}_2$ являются заместителями I рода, поэтому реакции замещения водорода в бензольном цикле протекают в *орто*- и *para*-положениях по отношению к аминогруппе:

а) *галогенирование*. Ароматические амины легко в отсутствие катализаторов и при комнатной температуре реагируют с хлором и бромом, образуя полигалогенопроизводные. Реакция взаимодействия с бромной водой является качественной на ароматический амин.

Внешним признаком протекания реакции считается исчезновение окраски брома и выпадение светлого осадка 2,4,6-трибромамина. Если некоторые из *орто*- и *пара*-положений заняты другими заместителями, то реакция идет только по оставшимся свободным:



б) *сульфирование*. В процессе смешения амина с серной кислотой при комнатной температуре образуется его соль – гидросульфат ариламмония. При последующем нагревании твердой соли до 200°C сульфогруппа перемещается в *пара*-положение бензольного кольца с образованием сульфаниловой кислоты (*пара*-аминобензолсульфонокислоты):



5.2. Аминокислоты

Аминокислоты (аминокарбоновые кислоты) – органические соединения, в молекуле которых одновременно содержатся кислотные карбоксильные (–COOH) и основные аминные (–NH₂) группы.

Аминокислоты в растениях образуются в результате фотосинтеза и затем участвуют во многих биохимических процессах, помогая культурам нормально расти и развиваться: способствуют синтезу хлорофилла, повышают устойчивость в условиях засухи, оптимизируют процесс водного обмена, принимают участие в азотном обмене

и синтезе белка, стимулируют прорастание семян, оказывают положительное влияние на процесс опыления и формирования плодов и многое др. В момент стресса (экстремальные погодные условия, неблагоприятный состав почв, наличие болезней и вредителей, воздействие химически активных веществ) растения накапливают большое количество свободных аминокислот, не связанных в пептиды и белки, которые выступают в роли защитного механизма и включаются в процессы метаболизма.

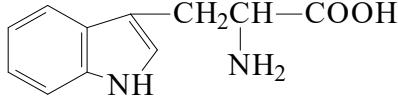
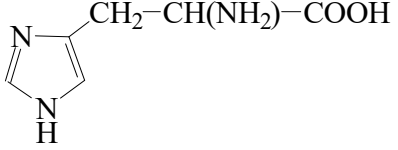
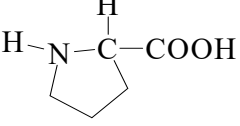
По взаимному расположению NH_2 и COOH групп аминокислоты подразделяются на α -, β -, γ -, δ -, ϵ - и т. д. Атом углерода, находящийся по соседству с группой COOH , обозначается греческой буквой α , следующий – β и т. д. Поэтому аминокислоты, у которых COOH и NH_2 группы связаны с одним и тем же С-атомом, называются α -аминокислотами. Те из них, которые входят в состав белков, называются *протеиногенные*. α -Аминокислоты, которые синтезируются в человеческом организме, называются *заменимыми*, а α -аминокислоты, которые необходимы для синтеза белков, но не синтезируются в организме, – *незаменимыми*. Незаменимые аминокислоты должны поступать в живой организм с белковой пищей.

Все природные α -аминокислоты имеют тривиальные названия и международное трехбуквенное обозначение (табл. 14). Символом pI обозначается *изоэлектрическая точка* – значение pH среды, при котором заряд аминокислоты равен 0. В изоэлектрической точке растворимость аминокислоты в воде минимальна, не наблюдается движения ионов к аноду или катоду. Если pH среды ниже pI – заряд аминокислоты становится положительным, если pH выше – отрицательным.

Таблица 14

Основные природные протеиногенные α -аминокислоты

Тривиальное название	Обозначение; pI	Формула
Глицин	Gly; 6,0	$\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{--COOH}$
Аланин	Ala; 6,0	$\text{CH}_3\text{--CH}(\text{NH}_2)\text{--COOH}$
Валин*	Val; 6,0	$(\text{CH}_3)_2\text{CH--CH}(\text{NH}_2)\text{--COOH}$
Лейцин*	Leu; 6,0	$(\text{CH}_3)_2\text{CH--CH}_2\text{--CH}(\text{NH}_2)\text{--COOH}$
Изолейцин*	Ile; 6,0	$\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{CH--CH}(\text{NH}_2)\text{--COOH}$
Аспарагиновая кислота	Asp; 3,0	$\text{HOOC--CH}_2\text{--CH}(\text{NH}_2)\text{--COOH}$
Глутаминовая кислота	Glu; 3,2	$\text{HOOC--CH}_2\text{CH}_2\text{--CH}(\text{NH}_2)\text{--COOH}$
Аспарагин	Asn; 5,4	$\text{NH}_2\text{OC--CH}_2\text{--CH}(\text{NH}_2)\text{--COOH}$

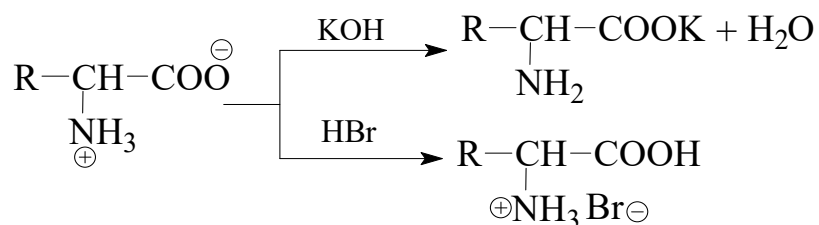
Тривиальное название	Обозначение; pI	Формула
Глютамин	Gln; 5,7	$\text{NH}_2\text{OC}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$
Лизин*	Lys; 9,7	$\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$
Аргинин**	Arg; (10,8)	$\text{NH}_2-\underset{\text{NH}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$
Цистеин**	Cys; 5,0	$\text{SH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$
Метионин*	Met; 5,7	$\text{H}_3\text{CS}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$
Серин	Ser; 5,7	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$
Треонин*	Thr; 5,6	$\text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$
Фенилаланин*	Phe; 5,5	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$
Тирозин**	Tyr; 5,7	$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$
Триптофан*	Trp; 5,9	
Гистидин**	His; (7,6)	
Пролин	Pro; (6,3)	

* Незаменимые аминокислоты.

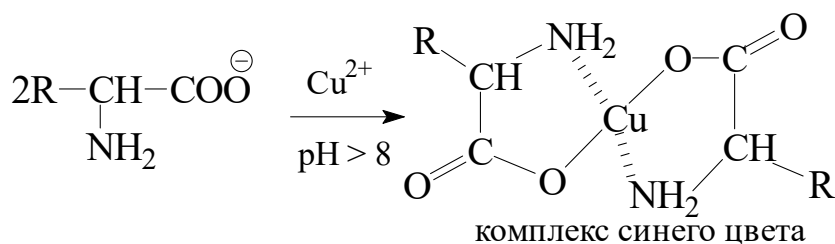
** Частично заменимые аминокислоты.

1. Кисотно-основные свойства

Аминокислоты – это амфотерные соединения, поэтому они способны образовывать соли как с кислотами, так и с основаниями:



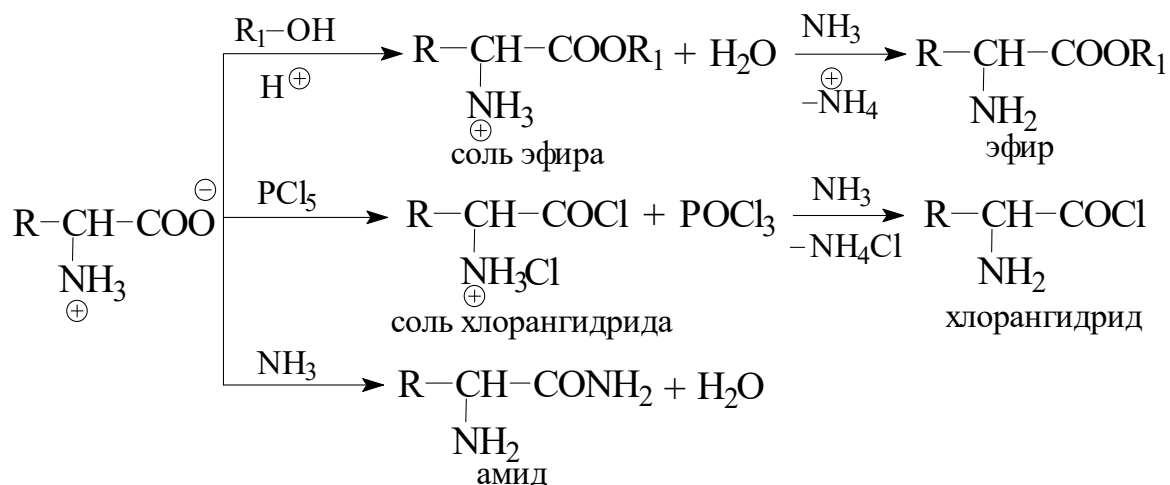
α -Аминокислоты могут образовывать труднорастворимые комплексные соли с ионами тяжелых металлов, в частности с Cu^{2+} . При добавлении к щелочному раствору α -аминокислоты $\text{Cu}(\text{OH})_2$ или CuO выпадает осадок синего цвета – это *качественная реакция на α -аминокислоты*:



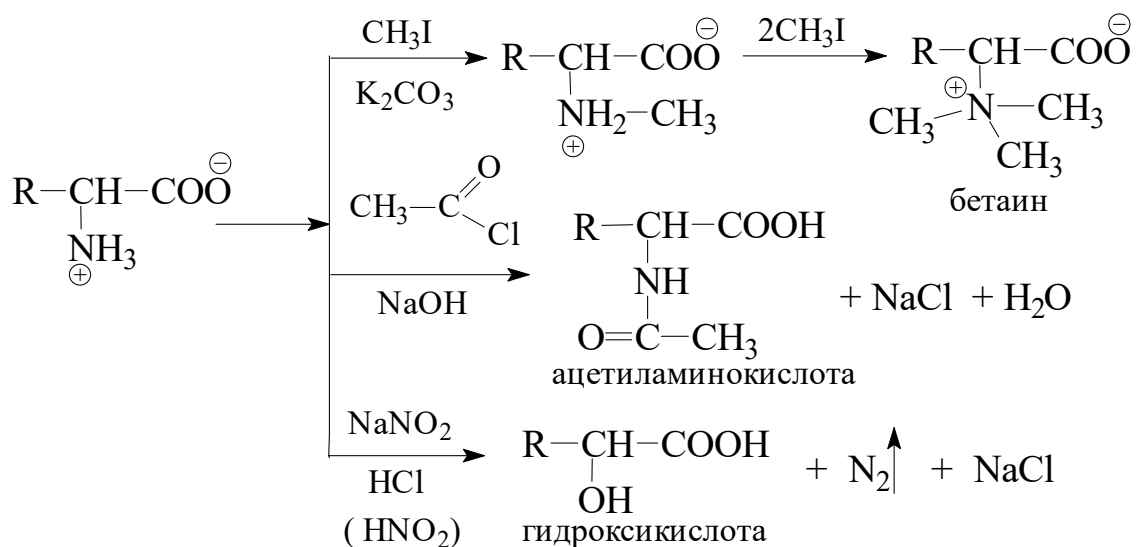
2. Образование производных

В аминокислотах присутствуют различные функциональные группы, поэтому производные могут образовываться как по аминогруппе (подобно аминам), так и по карбоксильной группе (подобно карбоновым кислотам):

а) *реакции по карбоксильной группе.* Аминокислоты подобно карбоновым кислотам образуют галогенангидриды, амиды и сложные эфиры:



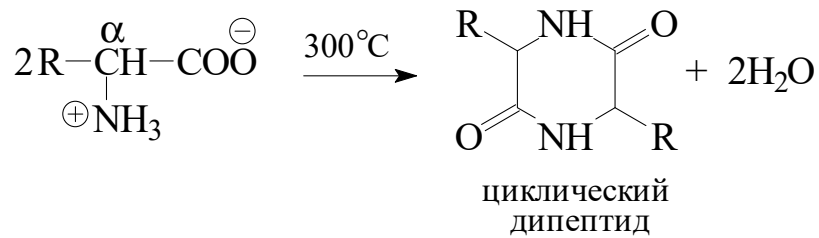
б) *реакции по аминогруппе.* Подобно аминам аминокислоты вступают в реакции алкилирования с галогеналканами, ацилирования с галогенангидридами или ангидридами кислот и дезаминирования с азотистой кислотой:



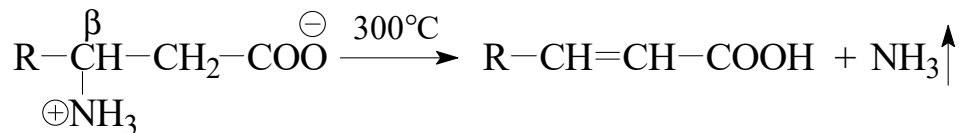
3. Превращения аминокислот при нагревании

Особое свойство аминокислот – это превращения под действием температур выше их температуры плавления ($T > T_{пл}$). В зависимости от взаимного расположения карбоксильной и аминогруппы при нагревании могут образовываться различные продукты:

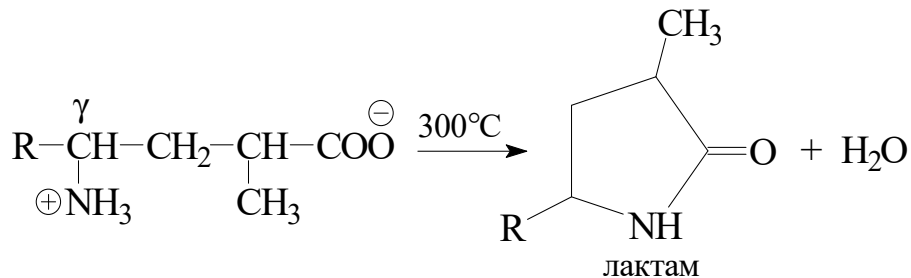
а) α -аминокислоты отщепляют две молекулы воды с образованием циклического дипептида – дикетопиперазина:



б) β -аминокислоты дезаминируются с выделением аммиака и образованием непредельной кислоты:



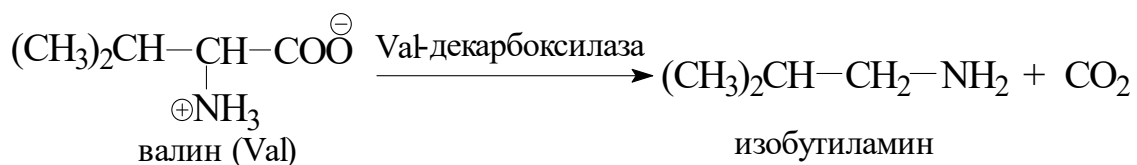
в) γ - и δ -аминокислоты претерпевают внутримолекулярную дегидратацию с образованием циклического внутреннего амида – лактама:



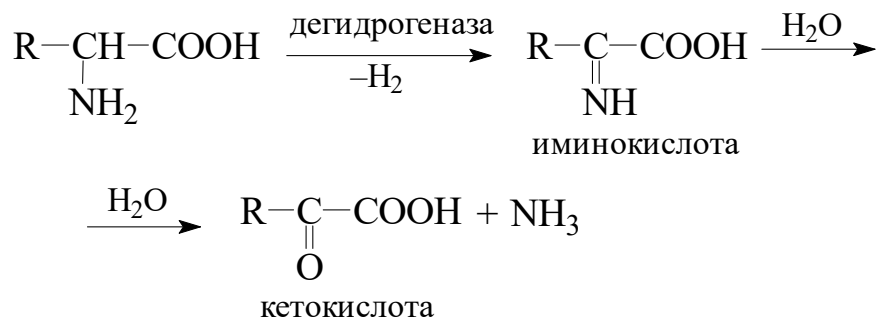
4. Превращения аминокислот под действием ферментов

Под действием ферментов – биокатализаторов – в живых клетках происходят биохимические реакции, которые являются отдельными стадиями сложных процессов метаболизма и жизнедеятельности организма:

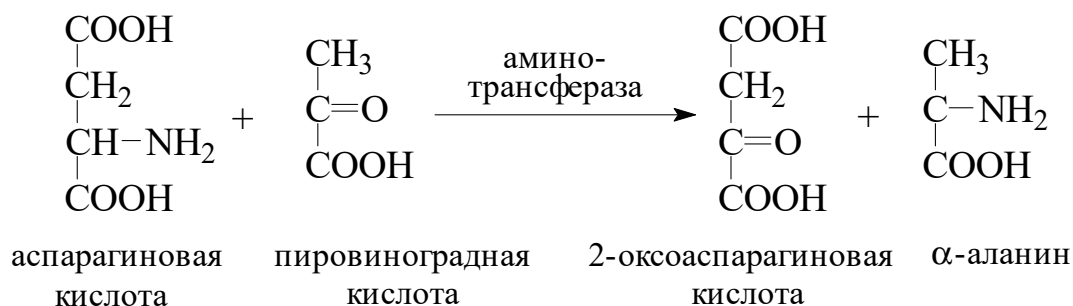
а) *декарбоксилирование* – отщепление карбоксильной группы в виде молекулы CO_2 – происходит под действием ферментов *декарбоксилаз*, которые специфичны для каждой конкретной аминокислоты:



б) *дезаминирование* – распад аминокислот на аммиак и кетокислоту – происходит в клетках под действием фермента *дегидрогеназы*. Вначале аминокислота окисляется до иминокислоты, а затем последняя гидролизуется с образованием карбонильной группы:

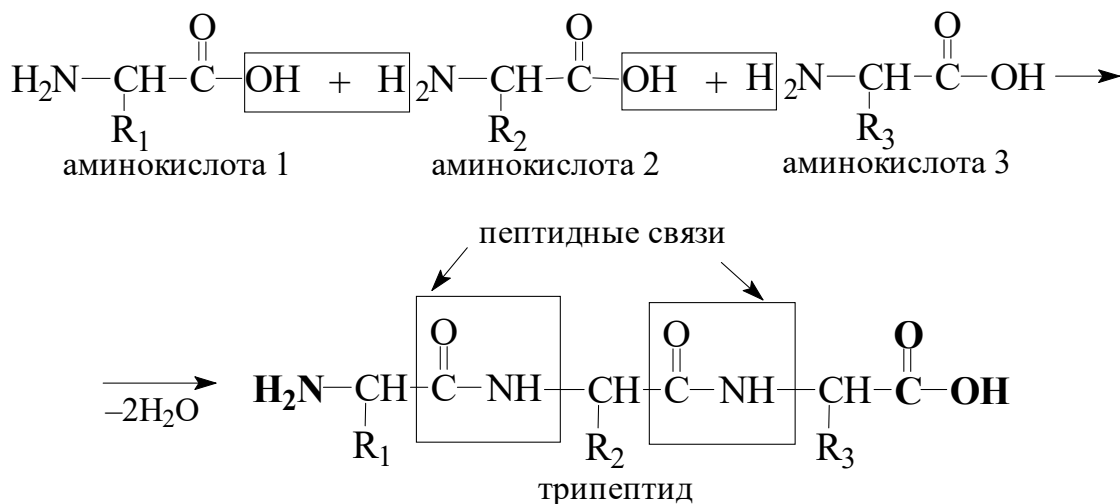


в) *переаминирование* – перенос аминогруппы от аминокислоты на кетокислоту с образованием новых amino- и кетокислот – происходит под действием ферментов *аминотрансфераз*:



5.3. Пептиды и белки

Пептиды и белки – высокомолекулярные соединения, построенные из остатков аминокислот, соединенных пептидной связью:



Количество аминокислот в пептидах варьируется от двух (ди-пептиды) до ста (полипептиды). В отличие от белков многие природные пептиды содержат непротеиногенные аминокислоты, которые не встречаются в белках.

Белки (протеины) – макромолекулы, в состав которых входят свыше 100 остатков аминокислот. Молекулярная масса белковых молекул колеблется от 10 тыс. до нескольких миллионов и построены они из 20 основных протеиногенных α -L-аминокислот (табл. 14).

По происхождению белки подразделяются на *животные, растительные* и *бактериальные*.

По аминокислотному составу в зависимости от пищевой ценности белки подразделяются на *полноценные* и *неполноценные*.

Полноценные белки содержат все восемь незаменимых аминокислот. Это главным образом белки животного происхождения.

Неполноценные белки не имеют в своем составе отдельных незаменимых аминокислот. Неполноценными является большинство растительных белков.

По растворимости белки условно подразделяются на пять групп: растворимые в воде – *альбумины* (яичный белок, кровь, молоко, стручковые растения); растворимые в растворах нейтральных солей – *глобулины* (сыворотка крови, *легумин* гороха, *фазеолин* фасоли, *глицинин* сои, *эдестин* конопли); растворимые в 70%-ном этаноле – *проламины* (*глиадин* пшеницы и ржи, *гордеин* ячменя, *зеин* кукурузы); растворимые в растворах щелочей – *глутелины* – составляют половину белков клейковины (в семенах злаков до 40% *глутенина*, в рисе до 70% *оризенина*); нерастворимые – *склеропротеины* – содержатся в опорных и покровных тканях; устойчивы к гидролизу ферментами (*кератин* шерсти, волос и перьев, *фиброин* шелка и паутины).

По общему типу строения белки можно разбить на три группы (рис. 6).

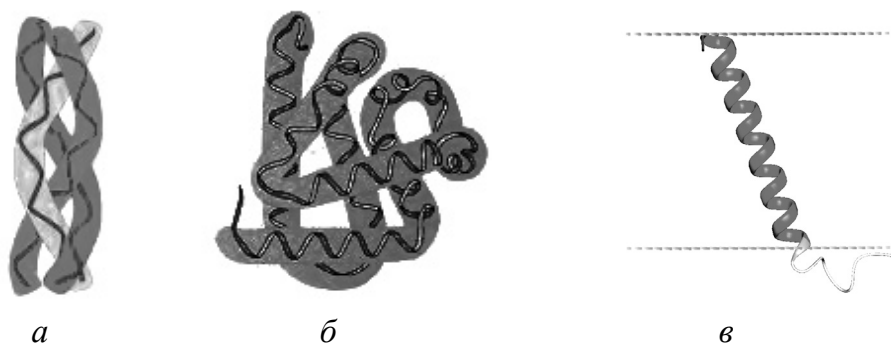


Рис. 6. Типы надмолекулярного строения белков:
a – фибриллярный; *б* – глобулярный; *в* – мембранный (фрагмент)

По химическому составу все белки делятся на простые – *протеины* и сложные – *протеиды*.

Протеины состоят только из α -L-аминокислот.

Протеиды состоят из белковой и небелковой частей. Небелковая часть называется *простетической группой*. При гидролизе сложных белков, кроме аминокислот, освобождается небелковая часть или продукты ее распада.

В зависимости от химической природы простетической группы среди сложных белков выделяют следующие классы (табл. 15).

Таблица 15

Классификация протеидов

Класс	Простетическая группа	Примеры протеидов	Содержание
Гликопротеиды	Углеводы	Вицилин, Рицин Иммуноглобулин	Бобовые Клещевина Кровь
Липопротеиды	Липиды	α -Липопротеиды	Клеточные мембраны, плазма
Нуклеопротеиды	Нуклеиновые кислоты	Хроматин	Хромосомы
Фосфопротеиды	Остатки фосфорной кислоты	Казеин Вителлин	Молоко Яичный желток
Хромопротеиды	Красители	Гемоглобин Хлорофил	Кровь Листья растений
Металлопротеиды	Ионы металлов	Ферредоксин	Хлоропласты

В растениях белковые вещества содержатся в меньшем количестве, чем углеводы, но играют тоже значительную роль в построении живой материи и в осуществлении процессов жизнедеятельности. В каждой растительной клетке одновременно функционируют несколько тысяч различных белков. Почти все реакции в клетке протекают с участием белков. С ними связаны все процессы роста и развития растений. Протоплазменные белки составляют основную массу протоплазмы живых клеток. Структурные белки входят в состав цитоплазмы и различных органоидов клетки, вместе с липидами участвуют в построении клеточных мембран, осуществляют транспорт веществ через биологические мембраны. Запасные белки откладываются в семенах растений, а белки-антитела распознают и расщепляют вредные вещества, попадающие в клетку, защищают растительные организмы от патогенов.

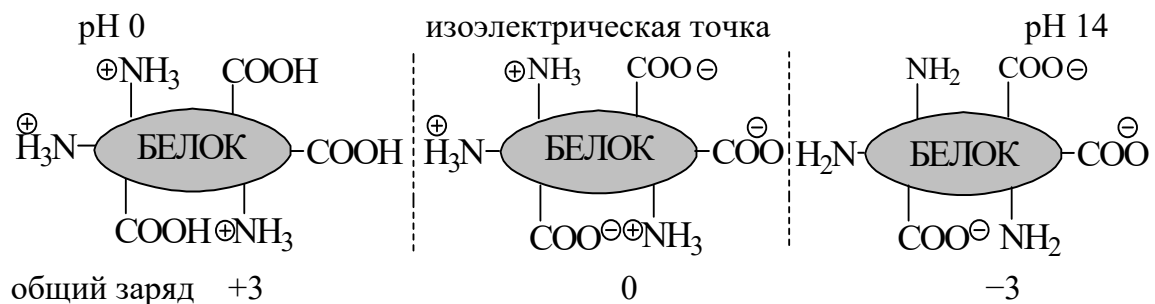
Химические свойства пептидов и белков

1. Гидролиз

В результате гидролиза пептиды и простые белки превращаются в аминокислоты. Гидролиз может проводиться в кислой или щелочной средах, а также под действием ферментов. В результате образуется смесь протеиногенных α -аминокислот (табл. 14). Ферментативный гидролиз идет в живых клетках растений или в желудочном соке при помощи специфического набора ферментов – *гидролаз*. К растительным гидролазам относятся белки-ферменты *папаун*, *фицин*; к животным – *пепсин*, *трипсин*, *плазмин*.

2. Амфотерность

Пептиды и белки содержат в молекуле как основные ($-\text{NH}_2$, $-\text{COO}^-$), так и кислотные ($-\text{NH}_3^+$, $-\text{COOH}$) группы, которые расположены на концах полипептидных цепей или включены в полифункциональные аминокислоты (лизин, аспарагиновая и глутаминовая кислоты). Поэтому белки могут образовывать соли как со щелочами, так и с кислотами. Общий заряд на молекуле белка как и в случае аминокислот зависит от pH среды. Значение pH, при котором суммарный заряд белковой макромолекулы равен нулю, является его *изоэлектрической точкой* (pI). Значение pI большинства белков 4,6–5,3. Величина pI зависит от соотношения кислых и основных аминокислотных остатков в белке. Например, у кислотного белка *пепсина* pI = 2,8, а у основного белка *глобина* pI = 8,1.



3. Денатурация

Разрыв большого количества слабых связей (водородных, дисульфидных, ионных, комплексных и др.) в молекуле белка приводит к разрушению его нативной (природной) макроструктуры. Это может происходить под действием высоких или низких температур, облучения, ультразвука, химических реагентов, механических нагрузок и т. п. Потеря четвертичной, третичной или вторичной структуры сопровождается утратой белком своих специфических

биологических функций. Этот процесс носит название *денатурации белков*. При денатурации белков не происходит разрыва пептидных связей, т. е. первичная структура белка не нарушается.

Денатурация белка может быть полной или частичной, обратимой или необратимой.

4. Цветные реакции белков

Белки могут быть открыты с помощью ряда цветных реакций. Наиболее важные качественные реакции белков рассмотрены в табл. 16.

Таблица 16

Цветные реакции на белки

Название реакции	Реагент	Окраска	Химические группировки, вступающие в реакцию
Биуретовая реакция	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	Сине-фиолетовая	Пептидная связь $-\text{CO}-\text{NH}-$ образует комплексные соединения с медью
Нингидриновая реакция	Нингидрин	Розовая, переходящая в синюю	Продукт конденсации нингидрина с другой молекулой нингидрина, восстановленного $\alpha\text{-NH}_2$ -группой
Ксантопротеиновая реакция	а) HNO_3 (конц.) б) NaOH или NH_3	а) Желтая б) оранжевая	Продукт нитрования ароматических фрагментов белка или свободных аминокислот
Реакция Фоля на серу	а) NaOH б) $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	Черная	При кипячении щелочного раствора белка, который содержит S (цистеин, метионин), с ацетатом свинца образуется черный осадок PbS
Реакция Миллона на тирозин	HgSO_4 , HNO_3 , HNO_2	Красно-бурая	При нагревании образуется ртутная соль тирозина по фенольной OH -группе
Реакция Адамкевича на триптофан	а) CH_3COOH б) H_2SO_4	Красно-фиолетовая	В кислой среде триптофан взаимодействует с глиоксиловой кислотой (присутствует в ледяной уксусной кислоте) с образованием окрашенных продуктов конденсации

Следует отметить, что все без исключения белки дают биуретовую и нингидриновую реакции. Все остальные цветные реакции открывают конкретные аминокислотные остатки или структурные фрагменты, входящие в состав белка.

Лабораторная работа 5

СВОЙСТВА АМИНОВ, АМИНОКИСЛОТ И БЕЛКОВ

Цель: исследовать физико-химические свойства аминов, аминокислот и белков; изучить качественные реакции на различные аминогруппы, α -аминокислоты и цветные реакции на белки; идентифицировать вещество, предложенное для аналитической задачи; приобрести навыки исследовательской работы.

Задание

1. Проработать теоретический материал по теме «Амины, аминокислоты, пептиды и белки». Ознакомиться с содержанием всех испытаний, в рабочей тетради дать определения понятиям «первичные, вторичные, третичные амины», «аминокислоты», « α -аминокислоты», «пептиды», «белки». Написать для всех опытов соответствующие уравнения реакций.

2. Получить для исследования вещество и с помощью определения растворимости, кислотно-основных свойств и качественных реакций установить принадлежность анализируемого вещества к определенному классу: *первичный, вторичный или третичный алифатический амин; первичный, вторичный или третичный ароматический амин; алифатическая или ароматическая аминокислота; белок.*

При проведении опытов следует учитывать следующие моменты.

Если вещество проявляет только выраженные основные свойства (опыт 2) и не проявляет кислотные (опыт 3), то не имеет смысла проводить испытания на аминокислоты и белки (опыты 6–11). В этом случае требуется установить природу аминогруппы (опыт 4) и сделать реакцию на ароматические амины (опыт 5).

Если неизвестное вещество проявило кислотные или амфотерные свойства и было отнесено к классу аминокислот или белков, то также следует установить природу аминогруппы (опыт 4), а затем провести необходимые реакции на аминокислоты и белки (опыты 6–11). Белки от α -аминокислот можно отличить в опытах 6 и 7. Далее в опытах 8 и 9 проверяют наличие серы и ароматических фрагментов в анализируемой аминокислоте или белке. В случае положительной ксантопротеиновой реакции (опыт 9) проводят качественные реакции на конкретные ароматические α -аминокислоты тирозин (опыт 10) и триптофан (опыт 11).

3. На основании результатов исследования установить неизвестное вещество, выбрав подходящий вариант из табл. 17, и проверить ответ у преподавателя. Написать структурную формулу и уравнения положительных реакций. В случае белков изображается фрагмент структуры в виде трипептида, с которым и записываются указанные преподавателем уравнения реакций.

4. Письменно ответить на контрольные вопросы и защитить лабораторную работу.

Экспериментальная часть

1. Определение растворимости

Проверяют растворимость неизвестного вещества в воде (1), растворе NaHCO_3 (5), 2М HCl (29) и концентрированной HCl (находится в вытяжном шкафу). Если вещество растворилось в воде, то оно будет растворяться и во всех остальных растворителях. Если вещество нигде не растворилось (мало растворилось), то проверяют растворимость в концентрированной H_2SO_4 . Чем ниже основность амина, тем в более сильной кислоте он способен растворяться. Нерастворимые в воде аминокислоты, как правило, медленно растворяются в растворе NaHCO_3 (возможно выделение пузырьков газа) и хорошо растворяются в кислотах.

В пробирку помещают 2–3 капли или 0,05 г исследуемого вещества и порциями приливают 2 мл растворителя. Смесь перемешивают стеклянной палочкой на протяжении 1–2 мин. При необходимости смесь можно слегка подогреть.

Раствор в воде или в соответствующей кислоте оставляют для проведения следующего опыта.

2. Определение основности

Растворимые в воде вещества исследуются следующим образом: водный раствор из опыта 1 проверяется на рН среды с помощью универсальной индикаторной бумажки. При наличии растворимого амина наблюдается синяя окраска (определить рН). Большинство аминокислот имеют практически нейтральную реакцию, за исключением *основных* (лизин, $\text{pH} \geq 9$) и *кислотных* (аспарагиновая и глутаминовая, $\text{pH} \leq 4$) аминокислот.

Нерастворимые в воде вещества исследуют на основность следующим образом: к 1 мл раствора анализируемого вещества в кислоте из опыта 1 добавляют 1–2 мл раствора NaOH (6) до полной нейтрализации кислоты ($\text{pH} > 7$, контроль по индикатору). Помутнение или

выделение осадка после нейтрализации свидетельствует об основных свойствах неизвестного вещества, что позволяет отнести его к классу аминов.

3. Определение кислотности

Нейтральные аминокислоты и белки обладают амфотерными свойствами, их кислотность поэтому невозможно выявить с помощью индикаторов. Кислотные свойства могут быть подтверждены в опыте 1 при растворении вещества в 5%-ном растворе NaHCO_3 . Для надежности проводят следующий опыт.

В пробирку с 10 мл воды добавляют 2 капли 5%-ного раствора NaOH (6), 2 капли фенолфталеина (49) и тщательно перемешивают – раствор становится малиновым. В другой пробирке растворяют 0,05 г неизвестного вещества в 1 мл воды (при необходимости смесь можно подогреть) и добавляют пипеткой 1–2 капли окрашенного раствора NaOH . Если при встряхивании малиновый цвет исчезает (идет нейтрализация щелочи карбоксильной группой), то это свидетельствует о наличии аминокислоты или белка.

4. Установление природы аминогруппы с азотистой кислотой $[\text{HNO}_2]$

Реакция с азотистой кислотой ($\text{NaNO}_2 + \text{HCl} = [\text{HNO}_2] + \text{NaCl}$) позволяет отличить друг от друга вещества, содержащие различные по природе аминогруппы, так как процессы сопровождаются разными внешними признаками протекания взаимодействий (см. подраздел 5.1, 3):

а) *первичная алифатическая аминогруппа* при взаимодействии с азотистой кислотой моментально разлагается с выделением *газообразного азота*;

б) *первичная ароматическая аминогруппа* при взаимодействии с азотистой кислотой образует соль диазония, которая далее при быстром добавлении β -нафтола превращается в *азокраситель красно-оранжевого цвета*;

в) *вторичная аминогруппа* при взаимодействии с азотистой кислотой образует N-нитрозамин, который выделяется в виде *желтоватого масла или кристаллов*;

г) *третичные алифатические амины* практически не реагируют с азотистой кислотой. Исключение составляют диалкилариламины, которые взаимодействуют с $[\text{HNO}_2]$ по бензольному циклу с образованием желтых солей *пара*-нитрозопроизводных. При добавлении к желтому продукту реакции избытка NaHCO_3 (5) возникает зеленое окрашивание.

Реакции с неустойчивой $[\text{HNO}_2]$ очень чувствительны к температуре, поэтому опыт надо проводить быстро и осознанно. В пробирке растворяют 3 капли (или 0,05 г) исследуемого вещества в 2 мл HCl (29). Пробирку 30–40 с охлаждают в стакане со льдом, быстро прибавляют 3–5 капель раствора NaNO_2 (24) и интенсивно встряхивают.

Моментальное «закипание» реакционной смеси свидетельствует о выделении газообразного азота – качественная реакция на первичную алифатическую аминогруппу. Ароматические первичные аминогруппы в данных условиях образуют соль диазония, которая лишь через минуту начинает разлагаться с выделением азота.

Если газ сразу не выделяется, в эту же пробирку вносят 5 капель раствора β -нафтола (38) и снова встряхивают. Образование красно-оранжевого азокрасителя указывает на наличие первичной аминогруппы в бензольном кольце.

Если после добавления раствора NaNO_2 (24) образуется желтое масло или кристаллы, то это может указывать на вторичную или третичную аминогруппу. В этом случае в желтую смесь добавляют 1–2 мл раствора соды NaHCO_3 (5) и оценивают цвет. Если смесь осталась желтой, то присутствует вторичная аминогруппа, если приобретает зеленый оттенок – третичный диалкилариламин.

5. Реакция ароматических аминов с бромной водой

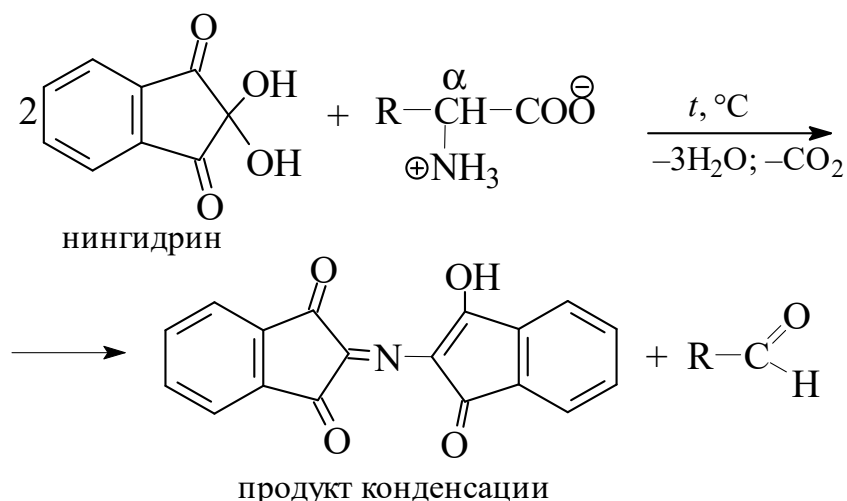
Ароматические амины типа Ar-NH_2 , Ar-NH-R , Ar-N(R)_2 (где Ar – ароматический радикал; R – алифатический радикал) легко реагируют с бромной водой по бензольному циклу с образованием в конечном итоге полибромпроизводных, которые выпадают в виде светлых осадков (см. подраздел 5.1, 4а).

В 0,5 мл воды добавляют 2 капли (или 0,05 г) амина и вносят 1–2 капли 2М HCl (29) до образования прозрачного раствора. К полученному раствору приливают по каплям бромную воду (2). Если в растворе присутствует ароматический амин, то вначале наблюдается обесцвечивание желтой окраски бромной воды, а при добавлении избытка – помутнение и выпадение осадка.

6. Открытие α -аминокислот $\text{R-CH(NH}_2\text{)-COOH}$ и белков нингидриновой реакцией

Под действием нингидрина происходит окислительное дезаминирование свободных или связанных в белковые макромолекулы α -аминокислот с последующей конденсацией и окрашиванием раствора.

В 1 мл воды растворяют 0,05 г или 3–4 капли исследуемого вещества, добавляют 10 капель раствора нингидрина (40). В смесь добавляют кипяточный камешек, нагревают в пламени до кипения и осторожно кипятят 30 с. В присутствии свободных α -аминокислот наблюдается темно-фиолетовая окраска; в присутствии белка возникает розоватое окрашивание, постепенно переходящее в синее:



7. Открытие α -аминокислот $\text{R-CH(NH}_2\text{)-COOH}$ и белков биуретовой реакцией

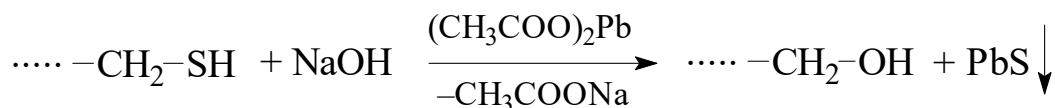
Белки и α -аминокислоты в реакции с солями меди в щелочной среде образуют окрашенные медные комплексы с участием пептидных связей.

К 1 мл водного раствора анализируемого вещества добавляют 1 мл 20%-ного раствора натрий-гидроксида (23) и одну каплю (не больше!) 5%-ного раствора CuSO_4 (7) и встряхивают. Если смесь окрашивается в фиолетовый цвет, то это свидетельствует о присутствии белка. α -Аминокислоты в этих условиях образуют трудно растворимые комплексные соли меди синего цвета (см. подраздел 5.2, 1).

8. Открытие серосодержащих аминокислот и белков реакцией Фоля

При нагревании с натрий-гидроксидом аминокислот или белков, содержащих в своем составе атомы серы, выделяется натрий-сульфид Na_2S , который затем с плюмбум-ацетатом образует осадок черного цвета PbS . Реакция Фоля позволяет открыть в белке или пептиде аминокислоту *цистеин*, содержащий слабосвязанную сульфгидрильную группу ($-\text{SH}$). Метионин хотя и является серосодержащей аминокислотой, но в отличие от цистеина этой реакции не дает, так как сера в нем связана прочно ($-\text{S}-\text{CH}_3$).

В пробирку вносят 1 мл раствора (суспензии) исследуемого вещества, 2 мл 20%-ного раствора NaOH (23) и кипятят смесь 2 мин. Затем приливают 5 капель раствора $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$ (26) и снова кипятят. После охлаждения реакционной смеси при наличии в веществе серы образуется черный или бурый осадок:

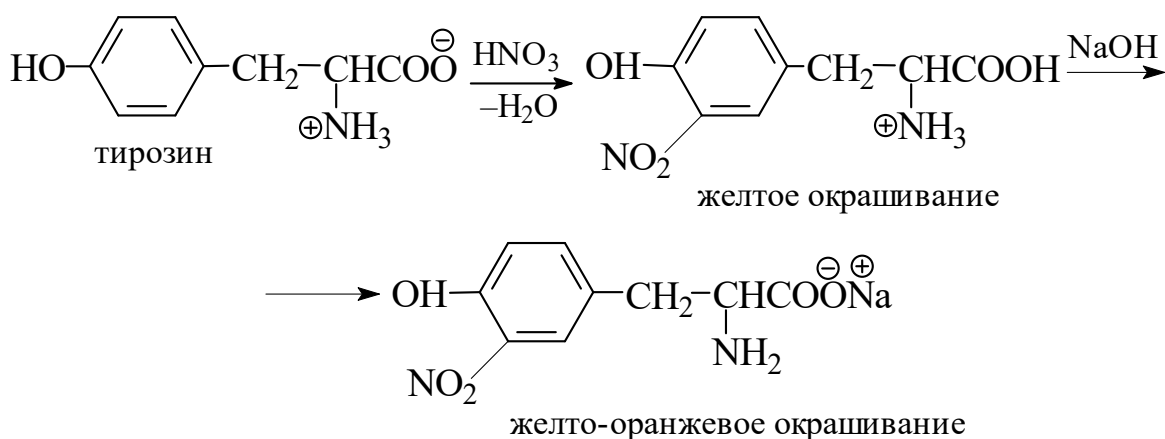


9. Открытие ароматических аминокислот и белков ксантопротеиновой реакцией

В результате нитрования ароматического кольца свободных аминокислот или аминокислотных остатков, входящих в состав белка, образуются нитропроизводные желтого цвета, которые в щелочной среде приобретают более насыщенную желто-оранжевую окраску.

К 1 мл водного раствора или суспензии исследуемого вещества добавляют 10 капель концентрированной HNO_3 (в вытяжном шкафу), кипяточный камушек и осторожно нагревают в пламени горелки на протяжении 1–2 мин, постоянно встряхивая. После охлаждения приливают по стенке 2 мл раствора NaOH (23).

При наличии ароматических аминокислот (фенилаланина, тирозина, триптофана, гистидина, 2- или 4-аминобензойной кислоты) или белков, содержащих ароматические фрагменты, наблюдается желто-оранжевая окраска раствора:

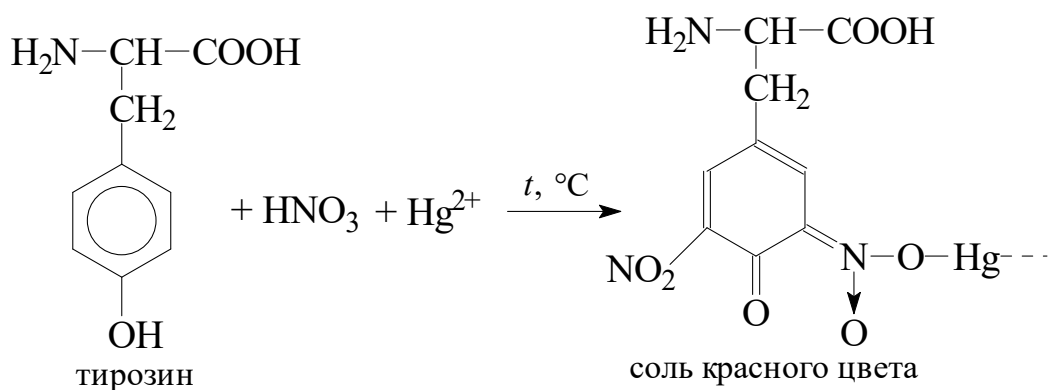


10. Реакция Миллона на тирозин

Реакция Миллона является качественной на α -аминокислоту тирозин и белки, в состав которых входит эта аминокислота. При добавлении к раствору белка ртутьсодержащего реактива Миллона белок выпадает в осадок, который при нагревании приобретает

красный цвет. Реакция доказывает наличие в радикале тирозина фенольного кольца, способного образовывать ртутную соль динитротирозина.

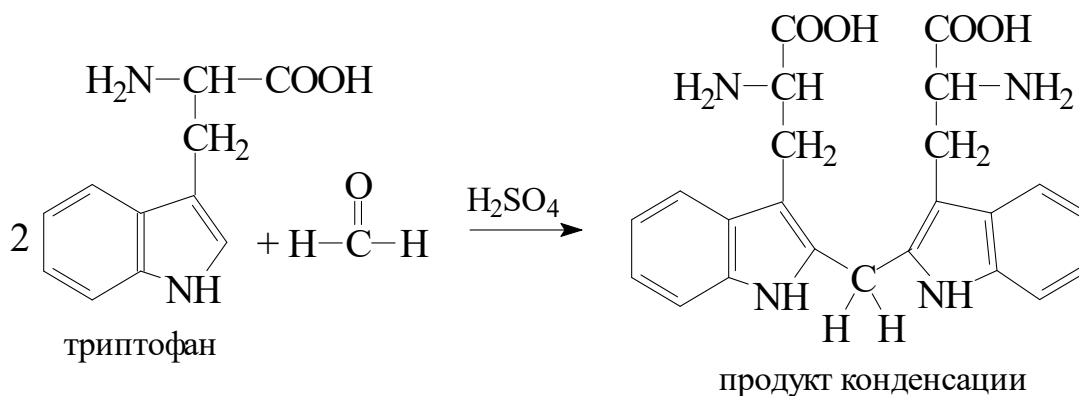
Опыт выполняется в вытяжном шкафу! К 1 мл водной суспензии тирозина или к 1 мл раствора белка добавляют 0,5 мл реактива Миллона, тщательно перемешивают и осторожно нагревают. Через 3–5 мин раствор окрашивается в красный цвет:



11. Реакция Адамкевича на триптофан

Реакция Адамкевича является специфической реакцией на триптофан и используется также для обнаружения его в белках. Триптофан в кислой среде вступает в реакцию конденсации с альдегидами, образуя окрашенные в красно-бурый цвет продукты.

К 0,5 мл водного раствора (суспензии) триптофана или белка добавляют 0,5 мл формалина (32) и хорошо перемешивают. Полученную смесь вначале нагревают, а затем охлаждают и осторожно по стенке наклоненной пробирки, чтобы жидкости не смешивались, добавляют пипеткой 1 мл концентрированной серной кислоты (в вытяжном шкафу). Через 10 мин на границе раздела двух слоев наблюдается образование окрашенного кольца. Для ускорения реакции пробирку с реакционной смесью можно нагреть на водяной бане:



Вещества аналитической задачи

Название	$T_{пл}$	$T_{кип}$	d_{20}^A	n_D^{20}
<i>Амины</i>				
Этандиамин	8,5	117	0,9	1,4568
Гексаметилендиамин	42,0	205	–	–
Дигексиламин	–	236	0,78	1,4345
Триэтиламин	–114,0	89	0,72	1,4010
Анилин	–6,0	184	1,02	1,5863
<i>Орто</i> -толуидин	–14,0	200	0,99	1,5727
<i>Пара</i> -толуидин	44,0	200	–	–
N-этиланилин	–64,0	205	0,96	1,5539
Дифениламин	54,0	302	–	–
3-Нитроанилин	114,0	284	–	–
N,N-диметиламин	2,5	194	0,95	1,5577
<i>Аминокислоты</i>				
Название	Краткая характеристика			
Глицин	Нейтральные алифатические α -аминокислоты			
Валин				
Изолейцин				
Глутаминовая кислота	Кислотные алифатические α -аминокислоты			
Аспарагиновая кислота				
Лизин	Основная алифатическая α -аминокислота			
Цистеин	Серосодержащая алифатическая α -аминокислота			
β -Аланин	Непротеиногенная алифатическая β -аминокислота			
2-Аминобензойная кислота	Ароматические аминокислоты с первичной ароматической аминогруппой			
4-Аминобензойная кислота				
Фенилаланин	Протеиногенные ароматические α -аминокислоты			
Тирозин				
Триптофан				
Гистидин				
<i>Белки</i>				
Овальбумин	Полноценный белок яичного белка, содержит все протеиногенные аминокислоты			
Желатин	Неполноценный животный белок соединительных тканей; не содержит ароматических и серосодержащих аминокислот			
Коллаген	Фибриллярный белок межклеточного матрикса; не содержит цистеин и триптофан, а гистидин, метионин и тирозин в очень небольшом количестве			
Зеин	Белок-проламин кукурузы. Не содержит глицина, лизина, гистидина и триптофана			
Белок рапса	Растительный белок; не содержит глицина, серина, цистеина и тирозина			

Контрольные вопросы

1. Дайте определение понятиям «кислотность» и «основность» органических соединений с точки зрения передачи протона. Какие вещества способны проявлять основные свойства?

2. Почему наблюдается помутнение раствора амина в кислоте при добавлении натрий-гидроксида? Приведите уравнение реакции хлорида пропилфениламмония с натрий гидроксидом.

3. Какие свойства называются амфотерными? Какие из исследуемых веществ проявляют амфотерные свойства? Проиллюстрируйте амфотерные свойства выбранного вами соединения.

4. Почему малиновая окраска фенолфталеина исчезает только при добавлении аминокислот или белков и не исчезает при добавлении аминов?

5. Что означают термины «кислотная», «нейтральная» и «основная» аминокислота? Какой рН среды и почему будут иметь бутиламин, глицин, лизин и глутаминовая кислота?

6. Для чего используется реакция с азотистой кислотой? Какие внешние признаки протекания реакции будут наблюдаться при добавлении $\text{NaNO}_2 + \text{HCl}$ при $0-5^\circ\text{C}$ к α -аланину, диэтилфениламину, 4-броманилину и пропилизопропиламину? Напишите соответствующие уравнения реакций.

7. Какие из названных веществ будут образовывать осадок с избытком бромной воды: желатин, бутиламин, 3-аминобензойная кислота, N-метиланилин, тирозин? Напишите положительные уравнения реакций.

8. Почему 2- и 4-аминобензойные кислоты не вступают в нингидриновую и биуретовую реакции, но дают положительный результат в ксантопротеиновой реакции?

9. Как и почему можно отличить цистеин от других аминокислот, исследуемых в лабораторной работе? Напишите уравнение соответствующей реакции.

10. Какие качественные реакции могут давать все без исключения белки и почему?

11. Какими реакциями можно различить между собой белки овальбумин и желатин?

ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

Задача 1

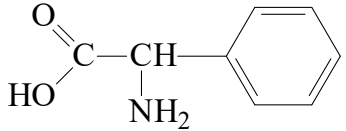
1. Построить структурную формулу соединения **A** (таблица). Рассчитать его брутто-формулу; определить, к какому классу органических веществ оно относится; изобразить формулы трех различных по типу структурных изомеров соединения **A** и дать им названия. Какой вид пространственной изомерии возможен для **A**, приведите формулы пространственных изомеров.

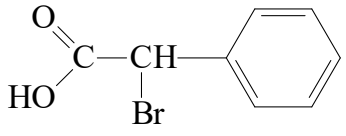
2. Дать название соединению **B** по систематической и рациональной номенклатурам. Построить и назвать по номенклатуре IUPAC ближайший гомолог соединения **B**, который задан в вашем варианте.

3. В соединении **B** определить старшую функциональную группу, установить, к какому классу органических веществ оно относится, дать ему название в соответствии с правилами номенклатуры IUPAC.

Вариант	Соединения		
	A	Б	B
1	3,4-Диметилпент-1-ен	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{OH} \end{array} \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2 \end{array}$ <p>Низший гомолог с двумя третичными C-атомами</p>	$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{C}-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{H} \end{array} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$
2	4-Метилгексан-3-он	$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ <p>Высший гомолог с четвертичным C-атомом</p>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3-\text{CH}-\text{C}-\text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{OH} \end{array} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$
3	3,4-Диметилпентаналь	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ <p>Высший гомолог с разветвленной углеродной цепью</p>	$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$

Вариант	Соединения		
	А	Б	В
4	2,2,3-Триметилгексан-3-ол	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{O} \\ \quad \parallel \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ <p>Низший гомолог с неразветвленной углеродной цепью</p>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH} - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{array} \\ \\ \text{NO}_2 \end{array}$
5	3,3-Диметил-2-хлоргептан	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ <p>Высший гомолог с неразветвленной углеродной цепью</p>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{O} \\ \quad \parallel \\ \text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C} - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{array} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_3 \end{array}$
6	4-Метилгекс-2-ин	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{O} \\ \quad \parallel \\ \text{CH}_3 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 - \text{C} - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{array} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{CH}_2 \end{array}$ <p>Низший гомолог с двумя третичными С-атомами</p>	$\text{H}_2\text{N} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{OH}$
7	2,4-Диметилгекса-2,4-диен	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{O} \\ \quad \parallel \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{H} \end{array} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ <p>Высший гомолог с тремя третичными С-атомами</p>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{C} \begin{array}{l} \parallel \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{array} \end{array}$
8	2-Метил-2-трет-бутилпентаналь	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$ <p>Высший гомолог с четвертичным С-атомом</p>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} - \text{C} \begin{array}{l} \parallel \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{array} \end{array}$
9	3-Метилгексан-3-ол	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ <p>Низший гомолог с двумя третичными С-атомами</p>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{C} \begin{array}{l} \parallel \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{array} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$
10	2,2,4-Триметилгексан-3-он	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C} \begin{array}{l} \parallel \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{array}$ <p>Высший гомолог с двумя третичными С-атомами</p>	$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{O} = \text{C} - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH}_2 \\ \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$
11	2,3,4,4-Тетраметилгексан	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array}$ <p>Низший гомолог с четвертичным С-атомом</p>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} \\ \\ \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{C} \begin{array}{l} \parallel \text{O} \\ \searrow \text{H} \end{array} \end{array}$

Вариант	Соединения		
	А	Б	В
12	3,4-Диметилгекс-3-ен	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{C} - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{H} \end{array} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$ <p>Низший гомолог с тремя третичными С-атомами</p>	$\text{H}_2\text{N} - \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{OH}$
13	Втор-бутилбензол	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{C} - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{array} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$ <p>Низший гомолог неразветвленного строения</p>	$\begin{array}{c} \text{OH} \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \parallel \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH}_2 \\ \quad \quad \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$
14	4-Метилгептан-3-он	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_3$ <p>Высший гомолог разветвленного строения</p>	
15	2,5-Диметилгексан-3-ол	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 = \text{C} - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH} = \text{CH}_2 \end{array}$ <p>Низший гомолог неразветвленного строения</p>	$\begin{array}{c} \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \parallel \\ \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH} - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{H} \end{array} \\ \quad \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$
16	2-Изопропил-4-метилпентаналь	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH} - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \quad \quad \quad \quad \\ \quad \quad \text{OH} \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$ <p>Высший гомолог без четвертичных С-атомов</p>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2 = \text{CH} - \text{C} - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{array} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
17	3-Этилгекс-1-ин	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{OH} \end{array} \end{array}$ <p>Высший гомолог с четвертичным С-атомом</p>	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH} - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{H} \end{array} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$
18	5-Метилгексан-2-амин	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \quad \text{O} \\ \quad \quad \parallel \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH}_3 \end{array}$ <p>Высший гомолог с неразветвленной углеродной цепью</p>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH} = \text{C} - \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{O} \\ \searrow \text{H} \end{array} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$

Вариант	Соединения		
	А	Б	В
19	2,5-Диметил-3-этилгексан	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{OH} \end{array}$ <p>Низший гомолог с третичным С-атомом</p>	
20	2,5-Диметилгекс-3-ен	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{C} - \text{C} = \text{O} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 - \text{CH}_2 \quad \text{H} \end{array}$ <p>Низший гомолог неразветвленного строения</p>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{C} - \text{C} = \text{O} \\ \quad \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$
21	2-Проилпента-1,3-диен	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH} - \text{C} = \text{O} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{OH} \end{array}$ <p>Высший гомолог с одним третичным С-атомом</p>	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CBr}_3 - \text{C} - \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
22	2,2,5-Триэтилгептан-4-он	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \end{array}$ <p>Высший гомолог с четырьмя третичными С-атомами</p>	$\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{NO}_2$
23	5-Метилгексан-2-ол	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ <p>Высший гомолог с четвертичным С-атомом</p>	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{C} = \text{CH} - \text{COOH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
24	3,4,4-Триметилгепт-1-ин	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{HC} - \text{C} = \text{O} \\ \quad \\ \text{CH}_2 - \text{CH}_3 \end{array}$ <p>Низший гомолог неразветвленного строения</p>	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{C} = \text{O} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{H} \end{array}$
25	2,3,5-Триметилгексаналь	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \quad \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH} - \text{C} - \text{CH}_3 \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}$ <p>Низший гомолог с тремя третичными С-атомами</p>	$\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{OH}$

Задача 2

Выполнить схему превращений (таблица), назвать образующиеся на каждой стадии органические продукты реакций.

Вариант	Схемы превращений
1	$\text{Na-соль бутановой кислоты} \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{электролиз}} \text{А} \xrightarrow{\text{Br}_2, h\nu, t, ^\circ\text{C}} \text{Б} \xrightarrow{2\text{Na}} \text{В} \xrightarrow[140^\circ\text{C}, p]{\text{HNO}_3_{\text{разб}}} \text{Г}$
2	$\text{Бут-1-ен} \xrightarrow{\text{H}_2, \text{Ni}} \text{А} \xrightarrow{\text{Br}_2, h\nu, t, ^\circ\text{C}} \text{Б} \xrightarrow{2\text{Na}} \text{В} \xrightarrow{\text{Cl}_2, h\nu} \text{Г}$
3	$\text{Циклопропан} \xrightarrow{\text{HI}} \text{А} \xrightarrow{2\text{Na}} \text{Б} \xrightarrow[h\nu, t, ^\circ\text{C}]{\text{Br}_2} \text{В} \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{KOH}} \text{Г}$
4	$\text{А} \xrightarrow[\text{сплавл.}]{\text{NaOH}} \text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_3 \xrightarrow[t, ^\circ\text{C}]{\text{Br}_2, h\nu} \text{Б} \xrightarrow{2\text{Na}} \text{В} \xrightarrow[140^\circ\text{C}, p]{\text{HNO}_3_{\text{разб}}} \text{Г}$
5	$\text{2-Йодбутан} \xrightarrow{\text{HI}} \text{А} \xrightarrow{\text{Br}_2, h\nu} \text{Б} \xrightarrow{2\text{Na}} \text{В} \xrightarrow{\text{крекинг}} \text{Г}$
6	$\text{Na-соль 2,2-диметилбутановой кислоты} \xrightarrow{\text{NaOH, сплавл.}} \text{А} \xrightarrow{\text{Br}_2, h\nu, t, ^\circ\text{C}} \text{Б} \xrightarrow{2\text{Na}} \text{В} \xrightarrow{\text{Cl}_2, h\nu} \text{Г}$
7	$\text{Пент-1-ен} \xrightarrow{\text{H}_2, \text{Ni}} \text{А} \xrightarrow{?} \text{CH}_3\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \xrightarrow{2\text{Na}} \text{Б} \xrightarrow[t, ^\circ\text{C}]{\text{Br}_2, h\nu} \text{В}$
8	$\text{2-Метилбут-1-ен} \xrightarrow[\text{Ni}]{\text{H}_2} \text{А} \xrightarrow{\text{Br}_2, h\nu, t, ^\circ\text{C}} \text{Б} \xrightarrow{2\text{Na}} \text{В} \xrightarrow{\text{Cl}_2, h\nu} \text{Г}$
9	$\text{А} \xrightarrow{\text{H}_2, \text{Ni}} \text{2-метилпропан} \xrightarrow{\text{Br}_2, h\nu, t, ^\circ\text{C}} \text{Б} \xrightarrow{2\text{Na}} \text{В} \xrightarrow{\text{Cl}_2, h\nu} \text{Г}$
10	$\text{А} \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{электролиз}} \text{этан} \xrightarrow{\text{Cl}_2, h\nu} \text{Б} \xrightarrow{2\text{Na}} \text{В} \xrightarrow[140^\circ\text{C}, p]{\text{HNO}_3_{\text{разб}}} \text{Г}$
11	$\text{А} \xrightarrow{\text{NaOH, сплавл.}} \text{2-метилпропан} \xrightarrow{\text{Br}_2, h\nu, t, ^\circ\text{C}} \text{Б} \xrightarrow{2\text{Na}} \text{В} \xrightarrow{\text{Cl}_2, h\nu} \text{Г}$
12	$\text{CH}_3\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{-CH}_2\text{-COONa} \xrightarrow{\text{NaOH, сплавл.}} \text{А} \xrightarrow[t, ^\circ\text{C}]{\text{Br}_2, h\nu} \text{Б} \xrightarrow{2\text{Na}} \text{В} \xrightarrow{\text{Cl}_2, h\nu} \text{Г}$
13	$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}\text{-CH}_3 \xrightarrow{\text{H}_2, \text{Ni}} \text{А} \xrightarrow{\text{Br}_2, h\nu, t, ^\circ\text{C}} \text{Б} \xrightarrow{2\text{Na}} \text{В} \xrightarrow{\text{Cl}_2, h\nu} \text{Г}$

Вариант	Схемы превращений
14	$A \xrightarrow{H_2, Ni} \text{2-метилбутан} \xrightarrow{Br_2, hv, t, ^\circ C} B \xrightarrow{2Na} V \xrightarrow{Cl_2, hv} \Gamma$
15	$A \xrightarrow{HI} \text{2-метилпропан} \xrightarrow{Br_2, hv, t, ^\circ C} B \xrightarrow{2Na} V \xrightarrow{Cl_2, hv} \Gamma$
16	$CH_3-CH_2-CH_2-COONa \xrightarrow{NaOH, \text{сплавл.}} A \xrightarrow{Cl_2, hv} B \xrightarrow{2Na} V \xrightarrow{Br_2, hv, t, ^\circ C} \Gamma$
17	$\text{2-Йодпентан} \xrightarrow{HI} A \xrightarrow{Br_2, hv, t, ^\circ C} B \xrightarrow{?} \text{4,5-диметил-октан} \xrightarrow{Cl_2, hv} V$
18	$CH_3-COONa \xrightarrow{\text{электролиз}} A \xrightarrow{Cl_2, hv} B \xrightarrow{2Na} V \xrightarrow[140^\circ C, p]{HNO_3 \text{ разб}} \Gamma$
19	$\text{1,3-Дийодпропан} \xrightarrow{2Na} A \xrightarrow{H_2, Ni} B \xrightarrow{Br_2, hv, t, ^\circ C} V$ $B \xrightarrow{KMnO_4, H_2SO_4} \Gamma$
20	$A \xrightarrow[H_2O]{\text{электролиз}} \text{бутан} \xrightarrow{Br_2, hv, t, ^\circ C} B \xrightarrow{2Na} V \xrightarrow{HNO_3 \text{ разб}, 140^\circ C, p} \Gamma$
21	$\text{1,3-Дибромпропан} \xrightarrow{2Na} A \xrightarrow{HCl} B \xrightarrow{2Na} V \xrightarrow{SO_2, Cl_2, hv} \Gamma$
22	$\text{Циклобутан} \xrightarrow[Ni]{H_2} A \xrightarrow[hv, t, ^\circ C]{Br_2} B \xrightarrow{2Na} V \xrightarrow[140^\circ C, p]{HNO_3 \text{ разб}} \Gamma$
23	$\text{Циклопропан} \xrightarrow{HCl} A \xrightarrow{2Na} B \xrightarrow[hv, t, ^\circ C]{Br_2} V \xrightarrow[H_2O]{NaOH} \Gamma$
24	$\text{1-Йодпропан} \xrightarrow{HI} A \xrightarrow[hv, t, ^\circ C]{Br_2} B \xrightarrow{2Na} V \xrightarrow{Cl_2, hv} \Gamma$
25	$\text{3-Метилпент-1-ен} \xrightarrow{H_2, Ni} A \xrightarrow{Br_2, hv, t, ^\circ C} B \xrightarrow{2Na} V \xrightarrow{Cl_2, hv} \Gamma$

Задача 3

Выполнить схему превращений (таблица), назвать образующиеся на каждой стадии органические продукты реакций.

Вариант	Схемы превращений
1	$1\text{-Бромбутан} \xrightarrow[\text{спирт, } t, ^\circ\text{C}]{\text{KOH}} \text{A} \xrightarrow{?} \text{бутан-2-ол} \xrightarrow[-\text{H}_2\text{O}]{\text{H}_2\text{SO}_4, t, ^\circ\text{C}} \text{B} \xrightarrow{\text{полимеризация}} \text{B}$
2	$1\text{-Бром-2-метилбутан} \xrightarrow{?} 2\text{-метил-бут-1-ен} \xrightarrow{\text{HBr}} \text{A} \xrightarrow[\text{спирт, } t, ^\circ\text{C}]{\text{KOH}} \text{B} \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{KMnO}_4, \text{OH}^\ominus} \text{B}$
3	$2,3\text{-Дибром-2-метилбутан} \xrightarrow{?} 2\text{-метил-бут-2-ен} \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}_2]{\text{HBr}} \text{A} \xrightarrow[\text{спирт, } t, ^\circ\text{C}]{\text{KOH}} \text{B} \xrightarrow[\text{H}_2\text{O, H}^\oplus]{} \text{B}$
4	$\text{A} \xrightarrow[\text{раствор}]{\text{HBr}} \begin{matrix} 2\text{-бром-} \\ 3\text{-метил-} \\ \text{пентан} \end{matrix} \xrightarrow[\text{спирт, } t, ^\circ\text{C}]{\text{KOH}} \text{B} \begin{cases} \xrightarrow{\text{полимеризация}} \text{B} \\ \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{KMnO}_4} \text{Г} \end{cases}$
5	$2\text{-Метил-пент-1-ен} \xrightarrow{?} 2\text{-метил-пентан} \xrightarrow[t, ^\circ\text{C}]{\text{Br}_2, h\nu} \text{A} \xrightarrow[\text{спирт, } t, ^\circ\text{C}]{\text{KOH}} \text{B} \xrightarrow[\text{H}_2\text{O, Zn}]{\text{O}_3} \text{B}$
6	$2\text{-Бром-3-метилбутан} \xrightarrow{?} \text{триметил-этилен} \xrightarrow[\text{H}_2\text{O, H}^\oplus]{} \text{A} \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{Al}_2\text{O}_3, t, ^\circ\text{C}} \text{B} \xrightarrow{\text{полимеризация}} \text{B}$
7	$\text{Пент-1-ен} \xrightarrow{?} \text{пентан} \xrightarrow[t, ^\circ\text{C}]{\text{Br}_2, h\nu} \text{A} \xrightarrow[\text{спирт, } t, ^\circ\text{C}]{\text{KOH}} \text{B} \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{KMnO}_4, \text{OH}^\ominus} \text{B}$
8	$1,2\text{-Дибром-2-метилпентан} \xrightarrow[\text{спирт, } t, ^\circ\text{C}]{\text{Zn}} \text{A} \xrightarrow[\text{H}_2\text{O, H}^\oplus]{} \text{B} \xrightarrow[-\text{H}_2\text{O}]{\text{Al}_2\text{O}_3, t, ^\circ\text{C}} \text{B} \xrightarrow[\text{OH}^\ominus, \text{H}_2\text{O}]{\text{KMnO}_4} \text{Г}$
9	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{Br} \quad \text{Br} \end{matrix} \xrightarrow[\text{спирт, } t, ^\circ\text{C}]{\text{Zn}} \text{A} \xrightarrow[\text{H}^\oplus]{\text{HOH}} \text{B} \xrightarrow[-\text{H}_2\text{O}]{\text{H}_2\text{SO}_4, t, ^\circ\text{C}} \text{B} \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{KMnO}_4, \text{OH}^\ominus} \text{Г}$
10	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2 \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}_2]{\text{HBr}} \text{A} \xrightarrow{\text{Na}} \text{B} \xrightarrow[t, ^\circ\text{C}]{\text{Br}_2, h\nu} \text{B} \xrightarrow[\text{спирт, } t, ^\circ\text{C}]{\text{KOH}} \text{Г}$
11	$\text{A} \xrightarrow[-\text{H}_2\text{O}]{\text{H}_2\text{SO}_4, t, ^\circ\text{C}} 3\text{-метил-пент-1-ен} \xrightarrow{\text{HBr, раствор}} \text{B} \xrightarrow[\text{спирт, } t, ^\circ\text{C}]{\text{KOH}} \text{B} \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{KMnO}_4} \text{Г}$
12	$\text{Пент-1-ен} \xrightarrow{?} 2\text{-бром-пентан} \xrightarrow[\text{спирт, } t, ^\circ\text{C}]{\text{KOH}} \text{A} \begin{cases} \xrightarrow{\text{полимеризация}} \text{B} \\ \xrightarrow[\text{H}_2\text{O, H}^\oplus]{} \text{B} \end{cases}$

Вариант	Схемы превращений
13	$2\text{-Этилбут-1-ен} \xrightarrow[\text{H}^{\oplus}]{\text{H}_2\text{O}} \text{А} \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4, t, ^\circ\text{C}} \text{Б} \begin{cases} \xrightarrow{\text{полимеризация}} \text{В} \\ \xrightarrow{\text{KMnO}_4} \text{Г} \\ \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{Г} \end{cases}$
14	$3,4\text{-Диметилгекс-2-ен} \xrightarrow{\text{HCl, раствор}} \text{А} \xrightarrow[\text{спирт, } t, ^\circ\text{C}]{\text{KOH}}$ $\rightarrow \text{Б} \begin{cases} \xrightarrow{\text{полимеризация}} \text{В} \\ \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{KMnO}_4, \text{OH}^-} \text{Г} \end{cases}$
15	$1\text{-Бром-пентан} \xrightarrow[\text{спирт, } t, ^\circ\text{C}]{\text{KOH}} \text{А} \xrightarrow{?} \text{пентан-2-ол} \xrightarrow[-\text{H}_2\text{O}]{\text{H}_2\text{SO}_4, t, ^\circ\text{C}} \text{Б} \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{Br}_2} \text{В}$
16	$2\text{-Метилпент-1-ен} \xrightarrow{\text{HBr, раствор}} \text{А} \xrightarrow[\text{спирт, } t, ^\circ\text{C}]{\text{KOH}} \text{Б} \begin{cases} \xrightarrow[\text{H}_2\text{O, H}^{\oplus}]{\text{H}_2\text{O, H}^{\oplus}} \text{В} \\ \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{KMnO}_4} \text{Г} \end{cases}$
17	$\text{А} \xrightarrow[-\text{H}_2\text{O}]{\text{H}_2\text{SO}_4, t, ^\circ\text{C}} 2\text{-метил-гекс-1-ен} \xrightarrow{\text{HCl, раствор}} \text{Б} \xrightarrow[\text{спирт, } t, ^\circ\text{C}]{\text{KOH}} \text{В} \xrightarrow[\text{H}_2\text{O, Zn}]{\text{O}_3} \text{Г}$
18	$2,3\text{-Диметилбут-1-ен} \xrightarrow{\text{HCl, раствор}} \text{А} \xrightarrow[\text{спирт, } t, ^\circ\text{C}]{\text{KOH}} \text{Б} \begin{cases} \xrightarrow{\text{полимеризация}} \text{В} \\ \xrightarrow[\text{H}_2\text{O, Zn}]{\text{O}_3} \text{Г} \end{cases}$
19	$\text{А} \xrightarrow{\text{Zn, спирт, } t, ^\circ\text{C}} \text{пент-1-ен} \xrightarrow[\text{H}^{\oplus}]{\text{H}_2\text{O}} \text{Б} \xrightarrow[-\text{H}_2\text{O}]{\text{Al}_2\text{O}_3, t, ^\circ\text{C}} \text{В} \xrightarrow{\text{полимеризация}} \text{Г}$
20	$\text{А} \xrightarrow{\text{HBr, раствор}} 2\text{-бром-3-метилгексан} \xrightarrow[t, ^\circ\text{C}]{\text{KOH, спирт}} \text{Б} \begin{cases} \xrightarrow{\text{полимеризация}} \text{В} \\ \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{KMnO}_4} \text{Г} \end{cases}$
21	$\text{А} \xrightarrow[\text{спирт, } t, ^\circ\text{C}]{\text{KOH}} 2\text{-метил-пент-1-ен} \xrightarrow[\text{H}^{\oplus}]{\text{H}_2\text{O}} \text{Б} \xrightarrow{\text{Al}_2\text{O}_3, t, ^\circ\text{C}} \text{В} \xrightarrow[\text{Zn, H}_2\text{O}]{\text{O}_3} \text{Г}$
22	$3\text{-Метилпент-1-ен} \xrightarrow{\text{HCl, раствор}} \text{А} \xrightarrow[\text{спирт, } t, ^\circ\text{C}]{\text{KOH}} \text{Б} \begin{cases} \xrightarrow[\text{H}_2\text{O, H}^{\oplus}]{\text{H}_2\text{O, H}^{\oplus}} \text{В} \\ \xrightarrow[\text{NaHCO}_3]{\text{KMnO}_4} \text{Г} \end{cases}$

Вариант	Схемы превращений
23	$1,2\text{-Дибром-пентан} \xrightarrow[t, \text{ }^\circ\text{C}]{\text{Zn, спирт}} \text{А} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O, H}^+} \text{Б} \xrightarrow[-\text{H}_2\text{O}]{\text{Al}_2\text{O}_3, t, \text{ }^\circ\text{C}} \text{В} \xrightarrow[\text{H}_2\text{O, Zn}]{\text{O}_3} \text{Г}$
24	$2\text{-Метилгекс-1-ен} \xrightarrow{\text{HBr, раствор}} \text{А} \xrightarrow[\text{спирт, } t, \text{ }^\circ\text{C}]{\text{KOH}} \text{Б} \begin{cases} \xrightarrow{\text{полимеризация}} \text{В} \\ \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{KMnO}_4, \text{OH}^-} \text{Г} \end{cases}$
25	$4\text{-Метилпент-1-ен} \xrightarrow[\text{Ni}]{\text{H}_2} \text{А} \xrightarrow[h\nu, t, \text{ }^\circ\text{C}]{\text{Br}_2} \text{Б} \xrightarrow[\text{спирт, } t, \text{ }^\circ\text{C}]{\text{KOH}} \text{В} \xrightarrow[\text{H}_2\text{O, Zn}]{\text{O}_3} \text{Г}$

Задача 4

Выполнить схему превращений (таблица), назвать образующиеся на каждой стадии органические продукты реакций.

Вариант	Схемы превращений
1	$2,3\text{-Дибром-2-метилбутан} \xrightarrow[\text{спирт}]{\text{Zn}} \text{А} \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{KMnO}_4, \text{OH}^-} \text{Б} \xrightarrow[-2\text{H}_2\text{O}]{\text{Al}_2\text{O}_3, t, \text{ }^\circ\text{C}} \text{В} \xrightarrow{\text{полимеризация}} \text{Г}$
2	$\text{Пропен} \xrightarrow{\text{Br}_2, \text{CCl}_4} \text{А} \xrightarrow[\text{спирт, } t, \text{ }^\circ\text{C}]{\text{KOH}_{\text{изб}}} \text{Б} \xrightarrow[\text{NH}_3]{\text{NaNH}_2} \text{В} \xrightarrow{\text{C}_3\text{H}_7\text{I}} \text{Г}$
3	$2\text{-Метил-3-хлорпентан} \xrightarrow[t, \text{ }^\circ\text{C}]{\text{KOH, спирт}} \text{А} \xrightarrow{\text{Br}_2, \text{H}_2\text{O}} \text{Б} \xrightarrow[t, \text{ }^\circ\text{C}]{\text{KOH}_{\text{изб, спирт}}} \text{В} \xrightarrow[1,2\text{-прис.}]{\text{HCl}} \text{Г}$
4	$\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{CNa} \xrightarrow{\text{CH}_3\text{-Br}} \text{А} \xrightarrow[1 \text{ моль}]{\text{H}_2, \text{Ni}} \text{Б} \xrightarrow[\text{раствор}]{\text{HBr}} \text{В} \xrightarrow{\text{NH}_3 \text{ изб}} \text{Г}$
5	$2\text{-Бром-2-метилбутан} \xrightarrow[\text{спирт, } t, \text{ }^\circ\text{C}]{\text{KOH}} \text{А} \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{KMnO}_4, \text{OH}^-} \text{Б} \xrightarrow[-2\text{H}_2\text{O}]{\text{Al}_2\text{O}_3, t, \text{ }^\circ\text{C}} \text{В} \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{KMnO}_4} \text{Г}$
6	$2\text{-Бром-2-метилбутан} \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{KOH}} \text{А} \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{150^\circ\text{C}} \text{Б} \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}_2]{\text{HBr}} \text{В} \xrightarrow{\text{NaNO}_2} \text{Г}$

Вариант	Схемы превращений
7	Изопропил-ацетилен $\xrightarrow[\text{NH}_3]{\text{NaNH}_2}$ А $\xrightarrow{\text{CH}_3\text{Br}}$ Б $\begin{cases} \xrightarrow{2\text{HBr}} \text{В} \\ \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{H}_2\text{O, HgSO}_4} \text{Г} \end{cases}$
8	2-Метил-3-хлорбутан $\xrightarrow[t, ^\circ\text{C}]{\text{KOH, спирт}}$ А $\xrightarrow{\text{Br}_2, \text{H}_2\text{O}}$ Б $\xrightarrow[t, ^\circ\text{C}]{\text{KOH}_{\text{изб}}, \text{спирт}}$ В $\xrightarrow{\text{1,4-поли-меризация}}$ Г
9	1,1-Дихлор-бутан $\xrightarrow{?}$ бут-1-ин $\xrightarrow{\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}}$ А $\xrightarrow{\text{CH}_3\text{Br}}$ Б $\xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{KMnO}_4, \text{OH}^\ominus}$ В
10	$\text{HC}\equiv\text{CH} \xrightarrow{2\text{NaNH}_2}$ А $\xrightarrow{2\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}}$ Б $\xrightarrow[\text{Pt}]{1 \text{ моль } \text{H}_2}$ В $\xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{KMnO}_4}$ Г
11	2-Йодгексан $\xrightarrow[t, ^\circ\text{C}]{\text{KOH, спирт}}$ А $\xrightarrow{\text{Br}_2, \text{H}_2\text{O}}$ Б $\xrightarrow[t, ^\circ\text{C}]{\text{KOH}_{\text{изб}}, \text{спирт}}$ В $\xrightarrow[\text{H}_2\text{O, Zn}]{\text{O}_3}$ Г
12	$\text{HC}\equiv\text{CH} \xrightarrow{\text{NaNH}_2}$ А $\xrightarrow{\text{CH}_3\text{Br}}$ Б $\xrightarrow[\text{OH}^\ominus]{\text{CH}_3\text{OH}}$ В $\xrightarrow{\text{полимеризация}}$ Г
13	2-Бром-2-метил-пропан $\xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{KOH}}$ А $\xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{150^\circ\text{C}}$ Б $\xrightarrow[\text{H}_2\text{O}_2]{\text{HBr}}$ В $\xrightarrow{\text{CH}_3\text{NH}_2}$ Г
14	1,1-Дибром-этан $\xrightarrow[\text{спирт, } t, ^\circ\text{C}]{\text{KOH}_{\text{изб}}}$ А $\xrightarrow[\text{NH}_3]{\text{NaNH}_2}$ Б $\xrightarrow{\text{CH}_3-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{H}-\text{Br}}$ В $\xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{H}_2\text{O, HgSO}_4}$ Г
15	Пент-1-ен $\xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{Br}_2}$ А $\xrightarrow[\text{спирт, } t, ^\circ\text{C}]{\text{KOH}_{\text{изб}}}$ Б $\xrightarrow{2\text{HCl}}$ В $\xrightarrow[\text{спирт, } t, ^\circ\text{C}]{\text{KOH}_{\text{изб}}}$ Г
16	2-Бром-3-метил-пентан $\xrightarrow[\text{спирт, } t, ^\circ\text{C}]{\text{KOH}}$ А $\xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{KMnO}_4, \text{OH}^\ominus}$ Б $\xrightarrow[-2\text{H}_2\text{O}]{\text{H}_2\text{SO}_4, t, ^\circ\text{C}}$ В $\xrightarrow[1,4\text{-прис.}]{\text{HCl}}$ Г
17	Бут-1-ен $\xrightarrow{\text{Br}_2}$ А $\xrightarrow[\text{спирт, } t, ^\circ\text{C}]{\text{KOH}_{\text{изб}}}$ Б $\xrightarrow{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}}$ В $\xrightarrow{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}}$ Г
18	А $\xrightarrow[\text{спирт, } t, ^\circ\text{C}]{\text{KOH}_{\text{изб}}}$ изопропил-ацетилен $\xrightarrow{\text{Na}}$ Б $\xrightarrow{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}}$ В $\xrightarrow[\text{H}_3\text{PO}_4]{\text{CH}_3\text{COOH}}$ Г

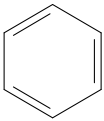
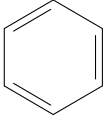
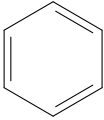
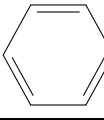
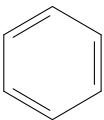
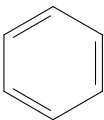
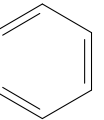
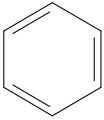
Вариант	Схемы превращений
19	$\text{4-Метил-пент-2-ин} \xrightarrow[\text{Pd}]{\text{1 моль H}_2} \text{А} \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{KMnO}_4, \text{OH}^\ominus} \text{Б} \xrightarrow[\text{-2H}_2\text{O}]{\text{H}_2\text{SO}_4, t, ^\circ\text{C}} \text{В} \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{KMnO}_4} \text{Г}$
20	$\text{1-Бром-бутан} \xrightarrow[\text{спирт, } t, ^\circ\text{C}]{\text{KOH}} \text{А} \xrightarrow{\text{Br}_2} \text{Б} \xrightarrow[\text{спирт, } t, ^\circ\text{C}]{\text{KOH}_{\text{изб}}} \text{В} \xrightarrow{\text{Ag(NH}_3)_2\text{OH}} \text{Г}$
21	$\text{2-Иод-3-метил-бутан} \xrightarrow[\text{спирт, } t, ^\circ\text{C}]{\text{KOH}} \text{А} \xrightarrow[\text{раствор}]{\text{HBr}} \text{Б} \xrightarrow{\text{HC}\equiv\text{CNa}} \text{В} \xrightarrow[\text{CuCN}]{\text{HCN}} \text{Г}$
22	$\text{2,3-Дибром-2-метилбутан} \xrightarrow{\text{Zn, спирт}} \text{А} \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{KMnO}_4, \text{OH}^\ominus} \text{Б} \xrightarrow[\text{-2H}_2\text{O}]{\text{Al}_2\text{O}_3, t, ^\circ\text{C}} \text{В} \rightarrow$ $\text{1,4-полимеризация} \rightarrow \text{Г}$
23	$\text{HC}\equiv\text{CNa} \xrightarrow{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-Br}} \text{А} \xrightarrow[\text{1 моль}]{\text{H}_2, \text{Ni}} \text{Б} \xrightarrow[\text{раствор}]{\text{HBr}} \text{В} \xrightarrow{\text{CH}_3\text{NH}_2} \text{Г}$
24	$\text{2-Метил-3-хлорпентан} \xrightarrow[\text{спирт, } t, ^\circ\text{C}]{\text{KOH}} \text{А} \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{Br}_2} \text{Б} \xrightarrow[\text{спирт, } t, ^\circ\text{C}]{\text{KOH}_{\text{изб}}} \text{В} \xrightarrow[\text{1,4-прис.}]{\text{H}_2\text{O, H}^\oplus} \text{Г}$
25	$\text{2-Бром-3-метил-бутан} \xrightarrow[\text{спирт, } t, ^\circ\text{C}]{\text{KOH}} \text{А} \xrightarrow[\text{раствор}]{\text{HCl}} \text{Б} \xrightarrow{\text{H}_3\text{CC}\equiv\text{CNa}} \text{В} \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4, t, ^\circ\text{C}]{\text{H}_2\text{O, Hg}^{2+}} \text{Г}$

Задача 5

Выполнить схему превращений, назвать образующиеся на каждой стадии органические продукты реакций (таблица).

Вариант	Схемы превращений
1	$\text{CH}_3\text{-CH=CH}_2 \xrightarrow{\text{HCl}} \text{А} \xrightarrow[\text{AlCl}_3]{\text{бензол}} \text{Б} \xrightarrow[\text{FeBr}_3]{\text{Br}_2} \text{В} \xrightarrow{\text{Cl}_2, h\nu} \text{Г}$

Вариант	Схемы превращений
2	$\text{CH}_3-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-\text{CH}_3 \xrightarrow[\text{AlCl}_3]{\text{бензол}} \text{А} \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4, t, ^\circ\text{C}]{\text{HNO}_3} \text{Б} \xrightarrow[\text{спирт}, t, ^\circ\text{C}]{\text{Br}_2, h\nu, t, ^\circ\text{C}} \text{В} \xrightarrow{\text{KOH}} \text{Г}$
3	$\text{C}_6\text{H}_6 \xrightarrow{?} \text{хлор-бензол} \xrightarrow[2\text{Na}]{\text{1-хлор-пропан}} \text{А} \xrightarrow{\text{Br}_2, \text{AlBr}_3} \text{Б} \xrightarrow{\text{Cl}_2, h\nu} \text{В}$
4	$\text{C}_6\text{H}_6 \xrightarrow[\text{AlBr}_3]{\text{Br}_2} \text{А} \xrightarrow[2\text{Na}]{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}} \text{Б} \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4, t, ^\circ\text{C}]{\text{HNO}_3} \text{В} \xrightarrow{\text{Cl}_2, h\nu} \text{Г}$
5	$\text{C}_6\text{H}_6 \xrightarrow{?} \text{хлор-бензол} \xrightarrow[2\text{Na}]{\text{CH}_3\text{Cl}} \text{А} \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4, t, ^\circ\text{C}]{3\text{Br}_2, h\nu, t, ^\circ\text{C}} \text{Б} \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4, t, ^\circ\text{C}} \text{В}$
6	$\text{C}_6\text{H}_6 \xrightarrow[\text{AlBr}_3]{\text{Br}_2} \text{А} \xrightarrow[2\text{Na}]{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}} \text{Б} \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4, t, ^\circ\text{C}]{\text{HNO}_3} \text{В} \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4, t, ^\circ\text{C}]{\text{KMnO}_4} \text{Г}$
7	$\text{C}_6\text{H}_6 \xrightarrow[\text{AlBr}_3]{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}} \text{А} \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4, t, ^\circ\text{C}]{\text{HNO}_3} \text{Б} \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4, t, ^\circ\text{C}]{\text{KMnO}_4} \text{В} \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4, t, ^\circ\text{C}]{\text{KNO}_3} \text{Г}$
8	$\text{C}_6\text{H}_6 \xrightarrow[\text{AlCl}_3]{\text{хлорэтан}} \text{А} \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4, t, ^\circ\text{C}]{\text{HNO}_3} \text{Б} \xrightarrow{\text{Br}_2, \text{AlBr}_3} \text{В} \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4, t, ^\circ\text{C}]{\text{KMnO}_4} \text{Г}$
9	$\text{C}_6\text{H}_6 \xrightarrow[\text{H}^+]{\text{пропен}} \text{А} \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4, t, ^\circ\text{C}]{\text{KMnO}_4} \text{Б} \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4, t, ^\circ\text{C}]{\text{HNO}_3} \text{В} \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4, t, ^\circ\text{C}]{\text{KNO}_3} \text{Г}$
10	$\text{Бром-бензол} \xrightarrow[2\text{Na}]{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}} \text{А} \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4, t, ^\circ\text{C}]{\text{HNO}_3} \text{Б} \xrightarrow[\text{спирт}, t, ^\circ\text{C}]{\text{Br}_2, h\nu, t, ^\circ\text{C}} \text{В} \xrightarrow{\text{KOH}} \text{Г}$
11	$\text{C}_6\text{H}_6 \xrightarrow[\text{AlBr}_3]{\text{Br}_2} \text{А} \xrightarrow[2\text{Na}]{\text{CH}_3\text{Br}} \text{Б} \xrightarrow{3\text{Cl}_2, h\nu} \text{В} \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4, t, ^\circ\text{C}]{\text{KNO}_3} \text{Г}$
12	$3\text{HC}\equiv\text{CH} \xrightarrow[\text{уголь}, t, ^\circ\text{C}]{\text{активир.}} \text{А} \xrightarrow{\text{Br}_2, \text{AlBr}_3} \text{Б} \xrightarrow[2\text{Na}]{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}} \text{В} \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{Г}$
13	$\text{C}_6\text{H}_6 \xrightarrow[\text{AlCl}_3]{\text{этилхлорид}} \text{А} \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{HNO}_3} \text{Б} \xrightarrow[\text{спирт}, t, ^\circ\text{C}]{2\text{Br}_2, h\nu, t, ^\circ\text{C}} \text{В} \xrightarrow[\text{спирт}, t, ^\circ\text{C}]{\text{KOH}_{\text{изб}}} \text{Г}$

Вариант	Схемы превращений
14	 $\xrightarrow[\text{H}^+]{\text{пропен}}$ А $\xrightarrow{\text{Cl}_2, \text{AlCl}_3}$ Б $\xrightarrow{\text{Br}_2, h\nu, t, ^\circ\text{C}}$ В $\xrightarrow[\text{спирт, } t, ^\circ\text{C}]{\text{KOH}}$ Г
15	 $\xrightarrow[\text{H}^+]{\text{бут-1-ен}}$ А $\xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4, t, ^\circ\text{C}]{\text{HNO}_3}$ Б $\xrightarrow{\text{Br}_2, \text{AlBr}_3}$ В $\xrightarrow{\text{Cl}_2, h\nu}$ Г
16	Хлор-бензол $\xrightarrow[\text{FeBr}_3]{\text{CH}_3\text{Br}}$ А $\xrightarrow[\text{Na}]{\text{хлорэтан}}$ Б $\xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4, t, ^\circ\text{C}]{\text{KMnO}_4}$ В $\xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4, t, ^\circ\text{C}]{\text{HNO}_3}$ Г
17	 $\xrightarrow[\text{AlBr}_3]{\text{Br}_2}$ А $\xrightarrow[2\text{Na}]{\text{CH}_3\text{Br}}$ Б $\xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4, t, ^\circ\text{C}}$ В $\xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4, t, ^\circ\text{C}]{\text{KNO}_3}$ Г
18	 $\xrightarrow[t, ^\circ\text{C}]{\text{NaOH}}$ А $\xrightarrow[\text{AlBr}_3]{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}}$ Б $\xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4, t, ^\circ\text{C}]{\text{KMnO}_4}$ В $\xrightarrow{\text{Br}_2, \text{AlBr}_3}$ Г
19	На-соль бензойной кислоты $\xrightarrow[t, ^\circ\text{C}]{\text{NaOH}_{\text{тв}}}$ А $\xrightarrow[\text{AlBr}_3]{\text{Br}_2}$ Б $\xrightarrow[2\text{Na}]{\text{1-бромпропан}}$ В $\xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4, t, ^\circ\text{C}}$ Г
20	 $\xrightarrow[\text{AlBr}_3]{\text{Br}_2}$ А $\xrightarrow[2\text{Na}]{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}}$ Б $\xrightarrow[\text{FeBr}_3]{\text{2-бромпропан}}$ В $\xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4, t, ^\circ\text{C}]{\text{KMnO}_4}$ Г
21	$3\text{HC}\equiv\text{CH} \xrightarrow[t, ^\circ\text{C}]{\text{активир. уголь}}$ А $\xrightarrow{\text{Cl}_2, \text{AlCl}_3}$ Б $\xrightarrow[2\text{Na}]{\text{вторбутилхлорид}}$ В $\xrightarrow[\text{H}^+]{\text{пропен}}$ Г
22	Пропен $\xrightarrow{?}$ изопропил-бензол $\xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4, t, ^\circ\text{C}]{\text{HNO}_3}$ А $\xrightarrow[\text{AlBr}_3]{\text{Br}_2}$ Б $\xrightarrow[140^\circ\text{C}, p]{\text{HNO}_3 \text{ разб}}$ В
23	 $\xrightarrow[\text{H}^+]{\text{бут-1-ен}}$ А $\xrightarrow[\text{AlBr}_3]{\text{Br}_2}$ Б $\xrightarrow{\text{Cl}_2, h\nu}$ В $\xrightarrow[\text{спирт, } t, ^\circ\text{C}]{\text{KOH}}$ Г
24	 $\xrightarrow[\text{AlCl}_3]{\text{хлорэтан}}$ А $\xrightarrow{\text{Br}_2, \text{AlBr}_3}$ Б $\xrightarrow{\text{2Br}_2, h\nu, t, ^\circ\text{C}}$ В $\xrightarrow[\text{спирт, } t, ^\circ\text{C}]{\text{2KOH}}$ Г
25	 $\xrightarrow[\text{AlCl}_3]{\text{Cl}_2}$ А $\xrightarrow{?}$ изопропил-бензол $\xrightarrow[\text{AlBr}_3]{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}}$ Б $\xrightarrow[t, ^\circ\text{C}, p]{\text{2HNO}_3 \text{ разб}}$

Задача 6

Написать уравнения реакций субстратов **A**, **Б** и **В** с соответствующими реагентами (таблица). Назвать по возможности конечные органические продукты реакций.

Вариант	Субстраты	Реагенты
1	A) 3-метоксифенол Б) этандиол В) бутан-1-ол	a) HI, 100°C; б) NaOH; в) Br ₂ , H ₂ O a) 2PCl ₅ ; б) Cu(OH) ₂ ; в) 2HNO ₃ a) HCl; б) H ₂ SO ₄ , 150°C; в) CH ₃ COOH, H ⁺
2	A) дипропиловый эфир Б) 4-метилфенол В) 2-метилпропан-2-ол	a) Na, 100°C; б) HCl, 0°C; в) HI, 100°C a) H ₂ SO ₄ ; б) C ₂ H ₅ I, NaOH; в) Br ₂ , H ₂ O a) PCl ₅ ; б) H ₂ SO ₄ , 150°C; в) NaNH ₂
3	A) 2-бромфенол Б) 2-метилпропан-2-ол В) пентан-2,3-диол	a) H ₂ SO ₄ , 100°C; б) C ₂ H ₅ Cl, NaOH; в) FeCl ₃ a) PBr ₃ ; б) H ₂ SO ₄ , 0°C; в) H ₂ SO ₄ , 150°C a) H ₂ SO ₄ , 150°C; б) 2SOCl ₂ ; в) Cu(OH) ₂
4	A) 2-хлорфенол Б) 2-метилпропан-1-ол В) бутилметилловый эфир	a) Br ₂ , H ₂ O; б) HCOCl, NaOH; в) HNO ₃ _{3разб} a) Cu, 630°C; б) HBr; в) CH ₃ COOH, H ⁺ a) HI, 100°C; б) H ₂ SO ₄ , 0°C; в) O ₂ , hν
5	A) <i>пара</i> -метилфенол Б) глицерин В) бензиловый спирт	a) CH ₃ COCl, KOH; б) C ₂ H ₅ I, NaOH; в) HNO ₃ _{3разб} a) Cu(OH) ₂ ; б) 3HNO ₃ ; в) 3Na a) C ₃ H ₇ COCl; б) H ₂ SO ₄ , 0°C; в) Cu, 630°C
6	A) 2-метоксипропан Б) 4-нитрофенол В) пентан-2-ол	a) Na, 100°C; б) H ₂ SO ₄ , 0°C; в) HI, 100°C a) HNO ₃ _{3разб} ; б) NaOH; в) Br ₂ , H ₂ O a) H ₂ SO ₄ , 150°C; б) CH ₃ COOH, H ⁺ ; в) Cu, 630°C
7	A) 2,4-динитрофенол Б) 4-метилпентан-1-ол В) пропан-1,2-диол	a) Na ₂ CO ₃ ; б) FeCl ₃ ; в) CH ₃ Br, KOH a) CH ₃ (CH ₂) ₃ COOH, H ⁺ ; б) H ₂ SO ₄ , 0°C; в) HBr a) Cu(OH) ₂ ; б) 2SOCl ₂ ; в) H ₂ SO ₄ , 150°C
8	A) пропан-1-ол Б) <i>орто</i> -метилфенол В) метилэтиловый эфир	a) HCl, ZnCl ₂ ; б) C ₄ H ₉ COCl; в) NaNH ₂ a) FeCl ₃ ; б) HCOH, H ⁺ ; в) CH ₃ I, NaOH a) H ₂ SO ₄ , 0°C; б) HI, 100°C; в) Na, 100°C
9	A) 3-бромфенол Б) пропан-1,2-диол В) бутан-2-ол	a) CH ₃ Br, KOH; б) CH ₃ COCl, NaOH; в) HNO ₃ a) 2HNO ₃ ; б) Cu(OH) ₂ ; в) 2PBr ₃ a) H ₂ SO ₄ , 150°C; б) HBr; в) C ₂ H ₅ MgCl
10	A) 3-метилфенол Б) бутан-1-ол В) дипропиловый эфир	a) CH ₃ Br, NaOH; б) HNO ₃ (20%); в) Br ₂ , H ₂ O a) H ₂ SO ₄ , 130°C; б) HBr; в) HCOOH, H ⁺ a) HI, 100°C; б) H ₂ SO ₄ , 0°C; в) O ₂ , hν
11	A) 2-нитрофенол Б) изопропилкарбинол В) этан-1,2-диол	a) NaOH; б) FeCl ₃ ; в) Br ₂ , H ₂ O a) H ₂ SO ₄ , 0°C; б) CH ₃ COCl; в) PBr ₅ a) 2H ₂ SO ₄ , 100 °C; б) 2Na; в) Cu(OH) ₂
12	A) проп-2-ен-1-ол Б) 2,4,6-триметилфенол В) диметиловый эфир	a) PCl ₅ ; б) KMnO ₄ , NaHCO ₃ ; в) полимеризация a) NaOH; б) FeCl ₃ ; в) C ₂ H ₅ I, NaOH a) H ₂ SO ₄ , 0°C; б) HI, 100°C; в) Na, 100°C

Вариант	Субстраты	Реагенты
13	А) 4-этоксифенол Б) бутан-1,4-диол В) 2-метилбутан-2-ол	a) HCOCl , KOH ; б) H_2SO_4 , 100°C ; в) HI , 100°C a) HBr ; б) H_2SO_4 , 150°C ; в) 2HCOOH , H^+ a) H_2SO_4 , 150°C ; б) PBr_3 ; в) K
14	А) фенол Б) 3-метилпентан-1-ол В) диэтиловый эфир	a) H_2SO_4 , 20°C ; б) CH_3Cl , NaOH ; в) $\text{HNO}_3(20\%)$; a) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, H_2SO_4 ; б) HCl , 0°C ; в) PBr_3 a) H_2SO_4 , 0°C ; б) HI , 100°C ; в) Na , 100°C
15	А) метоксибензол Б) бут-3-ен-1-ол В) 4-метилфенол	a) Br_2 , FeBr_3 ; б) HI , 100°C ; в) Na , 100°C a) KMnO_4 , H_2O ; б) H_2SO_4 , 150°C ; в) 2HCl a) H_2SO_4 , 20°C ; б) $\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl}$, NaOH ; в) FeCl_3
16	А) 4-изопропилфенол Б) 2-метилпропан-2-ол В) пропилфениловый эфир	a) CH_3Br , NaOH ; б) Br_2 , H_2O ; в) $\text{HNO}_3(20\%)$ a) H_2SO_4 , 150°C ; б) HCl , 0°C ; в) SOCl_2 a) Cl_2 , AlCl_3 ; б) HI , 100°C ; в) Na , 100°C
17	А) 4-метилгексан-1-ол Б) <i>мета</i> -этилфенол В) 2-метилпентан-2,3-диол	a) NaNH_2 ; б) CH_3COOH , H^+ ; в) PBr_3 a) $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$, NaOH ; б) $\text{HNO}_3(20\%)$; в) Br_2 , H_2O a) 2HNO_3 ; б) $\text{Cu}(\text{OH})_2$; в) H_2SO_4 , 150°C
18	А) 4-нитрофенол Б) 2-метилпропан-1-ол В) этилфениловый эфир	a) $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$, NaOH ; б) CH_3Cl , KOH ; в) HNO_3 a) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, H_2SO_4 ; б) HCl , 0°C ; в) PBr_3 a) Cl_2 , AlCl_3 ; б) HI , 100°C ; в) Na , 100°C
19	А) 2,4,6-трихлорфенол Б) 2-фенилэтанол В) бутан-1,3-диол	a) NaHCO_3 ; б) CH_3COCl , NaOH ; в) FeCl_3 a) HBr ; б) CH_3COOH , H^+ ; в) H_2SO_4 , 0°C a) H_2SO_4 , 150°C ; б) 2PCl_5 ; в) 2Na
20	А) 4-бромфенол Б) пентилловый спирт В) метилбензиловый эфир	a) $\text{HNO}_3(20\%)$; б) CH_3OK ; в) NaOH a) $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$, H^+ ; б) H_2SO_4 , 130°C ; в) PCl_5 ; a) H_2SO_4 , 0°C ; б) HI , 100°C ; в) Na , 100°C
21	А) пропан-1,2-диол Б) 3-метилпентан-1-ол В) 2-метоксифенол	a) $\text{Cu}(\text{OH})_2$; б) H_2SO_4 , 150°C ; в) 2PCl_5 a) H_2SO_4 , 150°C ; б) SOCl_2 ; в) $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ a) Br_2 , H_2O ; б) CH_3Cl , KOH ; в) HI , 100°C
22	А) этанол Б) 1,3-дигидроксибензол В) диметиловый эфир	a) CH_3COOH , H^+ ; б) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, H_2SO_4 ; в) PCl_5 a) $\text{HNO}_3(20\%)$; б) KOH ; в) HCOH , H^+ a) H_2SO_4 , 0°C ; б) HI , 100°C ; в) Na , 100°C
23	А) 2-бром-4-метилфенол Б) проп-2-ин-1-ол В) глицерин	a) FeCl_3 ; б) Br_2 , H_2O ; в) HCOCl , KOH a) PBr_3 ; б) $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}$; в) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, H_2SO_4 a) $\text{Cu}(\text{OH})_2$; б) $3\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$, H^+ ; в) 3HNO_3
24	А) 2-хлорфенол Б) пентан-3-ол В) метилфениловый эфир	a) HCOCl , NaOH ; б) H_2SO_4 , 100°C ; в) Br_2 , H_2O a) Cu , 630°C ; б) HNO_3 ; в) H_2SO_4 , 0°C a) HI , 100°C ; б) HNO_3 , H_2SO_4 ; в) Na , 100°C
25	А) пентан-1,4-диол Б) этилбензиловый эфир В) 2,4,6-трибромфенол	a) 2KNH_2 ; б) H_2SO_4 , 150°C ; в) 2HNO_2 a) HI , 100°C ; б) H_2SO_4 , 0°C ; в) Br_2 , FeBr_3 a) CH_3COCl , NaOH ; б) CH_3I , KOH ; в) NaHCO_3

Задача 7

Заполнить схемы превращений, назвать промежуточные и конечные продукты (таблица).

Вариант	Схема превращений
1	$\text{Бутан-1-ол} \xrightarrow[-\text{H}_2\text{O}]{\text{H}_2\text{SO}_4, t, ^\circ\text{C}} \text{А} \xrightarrow[\text{H}^\oplus]{\text{H}_2\text{O}} \text{Б} \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \text{В} \xrightarrow[\text{HCN}]{\text{NaHSO}_3} \text{Г}$ $\text{В} \xrightarrow{\text{HCN}} \text{Д}$
2	$\text{1-Бромпентан} \xrightarrow[\text{спирт, } t, ^\circ\text{C}]{\text{KOH}} \text{А} \xrightarrow[\text{H}^\oplus]{\text{H}_2\text{O}} \text{Б} \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \text{В} \xrightarrow[\text{NaHSO}_3]{\text{HCN}} \text{Г}$ $\text{В} \xrightarrow{\text{NaHSO}_3} \text{Д}$
3	$\text{Пропан-2-ол} \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \text{А} \xrightarrow{\text{PCl}_5} \text{Б} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{В} \xrightarrow[\text{NH}_2\text{OH}]{\text{NaHSO}_3} \text{Г}$ $\text{В} \xrightarrow{\text{NH}_2\text{OH}} \text{Д}$
4	$\text{Этанол} \xrightarrow[630^\circ\text{C}]{\text{Cu}} \text{А} \xrightarrow[\text{2C}_2\text{H}_5\text{OH, H}^\oplus]{\text{C}_2\text{H}_5\text{-MgCl}} \text{Б} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{В} \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{KMnO}_4} \text{Г}$ $\text{А} \xrightarrow[\text{2C}_2\text{H}_5\text{OH, H}^\oplus]{\text{C}_2\text{H}_5\text{-MgCl}} \text{Д}$
5	$\text{Метокси-бензол} \xrightarrow[\text{AlCl}_3]{\text{CH}_3\text{Cl}} \text{А} \xrightarrow[h\nu]{2\text{Cl}_2} \text{Б} \xrightarrow[\text{-H}_2\text{O}]{2\text{NaOH}} \text{В} \xrightarrow[\text{KOH}_{\text{конц}}]{\text{NH}_2\text{OH}} \text{Г}$ $\text{В} \xrightarrow{\text{KOH}_{\text{конц}}} \text{Д}$
6	$\text{Пропановая кислота} \xrightarrow{\text{Ba(OH)}_2} \text{А} \xrightarrow[\text{-BaCO}_3]{300^\circ\text{C}} \text{Б} \xrightarrow[\text{NH}_2\text{NHC}_6\text{H}_5]{\text{C}_2\text{H}_5\text{MgCl}} \text{В} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{Г}$ $\text{Б} \xrightarrow{\text{NH}_2\text{NHC}_6\text{H}_5} \text{Д}$
7	$\text{Пропан-2-ол} \xrightarrow[\text{H}^\oplus]{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \text{А} \xrightarrow[\text{I}_2, \text{NaOH}]{\text{PCl}_5} \text{Б} \xrightarrow[\text{спирт}]{2\text{KOH, } t, ^\circ\text{C}} \text{В} \xrightarrow[\text{HgSO}_4]{\text{H}_2\text{O}} \text{Г}$ $\text{А} \xrightarrow[\text{I}_2, \text{NaOH}]{\text{PCl}_5} \text{Д}$
8	$\text{2-Хлорпропан} \xrightarrow[\text{спирт, } t, ^\circ\text{C}]{\text{KOH}} \text{А} \xrightarrow[\text{H}^\oplus]{\text{H}_2\text{O}} \text{Б} \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{KMnO}_4} \text{В} \xrightarrow[\text{NH}_2\text{OH}]{\text{NaHSO}_3} \text{Г}$ $\text{В} \xrightarrow{\text{NH}_2\text{OH}} \text{Д}$
9	$\text{1,1-Дибром-пропан} \xrightarrow[\text{спирт, } t, ^\circ\text{C}]{2\text{KOH}} \text{А} \xrightarrow{2\text{HBr}} \text{Б} \xrightarrow[\text{-H}_2\text{O}]{2\text{NaOH}} \text{В} \xrightarrow[\text{HO}^\ominus]{\text{HCN}} \text{Г}$ $\text{В} \xrightarrow[\text{I}_2, \text{NaOH}]{\text{HO}^\ominus} \text{Д}$

Вариант	Схема превращений
10	$1\text{-Фенилэтанол} \xrightarrow[630^\circ\text{C}]{\text{Cu}} \text{А} \xrightarrow[\text{FeBr}_3]{\text{Br}_2} \text{Б} \xrightarrow[\text{NH}_2\text{NHC}_6\text{H}_5]{\text{CH}_3\text{MgBr}} \text{В} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{Г}$
11	$\text{Толуол} \xrightarrow[h\nu]{2\text{Cl}_2} \text{А} \xrightarrow[-\text{H}_2\text{O}]{2\text{NaOH}} \text{Б} \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{KNO}_3} \text{В} \xrightarrow[t, ^\circ\text{C}]{\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}} \text{Г}$ $\text{В} \xrightarrow{2\text{CH}_3\text{OH}, \text{H}^\oplus} \text{Д}$
12	$\text{Муравьиная кислота} \xrightarrow{\text{Ca}(\text{OH})_2} \text{А} \xrightarrow[-\text{CaCO}_3]{300^\circ\text{C}} \text{Б} \xrightarrow[t, ^\circ\text{C}]{\text{Cu}(\text{OH})_2} \text{В} \xrightarrow{\text{CH}_3\text{OH}, \text{H}} \text{Г}$ $\text{Б} \xrightarrow{\text{NH}_2\text{OH}} \text{Д}$
13	$\text{Бутан-1-ол} \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} \text{А} \xrightarrow{\text{PCl}_5} \text{Б} \xrightarrow[\text{спирт}]{2\text{KOH}, t, ^\circ\text{C}} \text{В} \xrightarrow[\text{HgSO}_4, \text{H}^\oplus]{\text{H}_2\text{O}} \text{Г}$ $\text{А} \xrightarrow[t, ^\circ\text{C}]{\text{Ag}(\text{NH}_3)_3\text{OH}} \text{Д}$
14	$\text{Этен} \xrightarrow[\text{H}^\oplus]{\text{H}_2\text{O}} \text{А} \xrightarrow[630^\circ\text{C}]{\text{Cu}} \text{Б} \xrightarrow[\text{NaOH}, \text{H}_2\text{O}]{\text{CH}_3\text{MgCl}} \text{В} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{Г}$
15	$\text{Этен} \xrightarrow[\text{Co}, t, ^\circ\text{C}]{\text{CO}, \text{H}_2} \text{А} \xrightarrow{\text{PCl}_5} \text{Б} \xrightarrow[\text{спирт}]{2\text{KOH}, t, ^\circ\text{C}} \text{В} \xrightarrow[\text{HgSO}_4, \text{H}^\oplus]{\text{H}_2\text{O}} \text{Г}$ $\text{А} \xrightarrow{\text{NH}_2\text{OH}} \text{Д}$
16	$\text{Пропан} \xrightarrow[h\nu]{2\text{Br}_2} \text{А} \xrightarrow[-\text{H}_2\text{O}]{2\text{NaOH}} \text{Б} \xrightarrow{\text{NH}_2\text{OH}} \text{Д}$ $\text{Б} \xrightarrow{\text{NaHSO}_3} \text{Г}$ $\text{Б} \xrightarrow{2\text{CH}_3\text{OH}, \text{H}^\oplus} \text{В}$
17	$\text{Бут-2-ен} \xrightarrow[\text{H}^\oplus]{\text{H}_2\text{O}} \text{А} \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{KMnO}_4} \text{Б} \xrightarrow[\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_5]{\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}} \text{В} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{Г}$ $\text{Б} \xrightarrow{\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_5} \text{Д}$
18	$\text{Метил-бензол} \xrightarrow[h\nu]{2\text{Br}_2} \text{А} \xrightarrow[-\text{H}_2\text{O}]{2\text{NaOH}} \text{Б} \xrightarrow[\text{FeBr}_3]{\text{Br}_2} \text{В} \xrightarrow{\text{KOH}_{\text{конц}}} \text{Г}$ $\text{Б} \xrightarrow{\text{NH}_2\text{NHC}_6\text{H}_5} \text{Д}$
19	$\text{Бензиловый спирт} \xrightarrow[630^\circ\text{C}]{\text{Cu}} \text{А} \xrightarrow[\text{AlCl}_3]{\text{Cl}_2} \text{Б} \xrightarrow{\text{NH}_2\text{NH}_2} \text{Д}$ $\text{Б} \xrightarrow{\text{HCN}, \text{HO}^\ominus} \text{Г}$ $\text{Б} \xrightarrow{2\text{CH}_3\text{OH}, \text{H}^\oplus} \text{В}$

Вариант	Схема превращений
20	$\text{Гекс-3-ен} \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{KMnO}_4} \text{А} \xrightarrow{\text{Ca(OH)}_2} \text{Б} \xrightarrow[\text{-CaCO}_3]{300^\circ\text{C}} \text{В} \xrightarrow[\text{HO}^\ominus]{\text{HCN}} \text{Г}$ $\text{В} \xrightarrow{\text{NH}_2\text{NH}_2} \text{Д}$
21	$2,2\text{-Дихлорбутан} \xrightarrow[\text{спирт}]{2\text{KOH}, t, ^\circ\text{C}} \text{А} \xrightarrow[\text{HgSO}_4]{\text{H}_2\text{O}} \text{Б} \xrightarrow{\text{CH}_3\text{MgI}} \text{В} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{Г}$ $\text{Б} \xrightarrow{\text{NH}_2\text{OH}} \text{Д}$
22	$\text{Бут-2-ен} \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{KMnO}_4} \text{А} \xrightarrow{\text{Ca(OH)}_2} \text{Б} \xrightarrow[\text{-CaCO}_3]{300^\circ\text{C}} \text{В} \xrightarrow{\text{NaHSO}_3} \text{Г}$ $\text{В} \xrightarrow{\text{I}_2, \text{NaOH}} \text{Д}$
23	$\text{Фенилметанол} \xrightarrow[630^\circ\text{C}]{\text{Cu}} \text{А} \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{KNO}_3} \text{Б} \xrightarrow{\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}} \text{В} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{Г}$ $\text{Б} \xrightarrow{\text{KOH}_{\text{конц}}} \text{Д}$
24	$\text{Пропил-бензол} \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{HNO}_3} \text{А} \xrightarrow[h\nu]{2\text{Cl}_2} \text{Б} \xrightarrow[\text{-H}_2\text{O}]{2\text{NaOH}} \text{В} \xrightarrow{\text{NaBH}_4} \text{Г}$ $\text{В} \xrightarrow{\text{NH}_2\text{NHC}_6\text{H}_5} \text{Д}$
25	$\text{А} \xrightarrow[\text{H}^\oplus]{\text{H}_2\text{O}} \text{бутан-2-ол} \xrightarrow[630^\circ\text{C}]{\text{Cu}} \text{Б} \xrightarrow{\text{CH}_3\text{MgI}} \text{В} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{Г} \xrightarrow{\text{HNO}_3} \text{Д}$

Задача 8

Написать уравнения реакций соединения **А** с реагентами, приведенными в столбце **Б** (таблица). Назвать полученные соединения.

Вариант	Соединение А	Реагенты Б
1	Пропановая кислота	а) $\text{CH}_3\text{OH}, \text{H}^+$; б) KOH ; в) NH_2CH_3
2	Фенилэтановая кислота	а) NaHCO_3 ; б) $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}, \text{H}^+$; в) PCl_3
3	Муравьиная кислота	а) PCl_5 ; б) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}, \text{H}^+$; в) $\text{NH}_3, 100^\circ\text{C}$
4	Бензойная кислота	а) P_2O_5 ; б) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, \text{H}^+$; в) $\text{KNO}_3, \text{H}_2\text{SO}_4$
5	Метилбензоат	а) $\text{H}_2\text{O}, \text{H}^+$; б) NaOH ; в) $\text{Br}_2, \text{FeBr}_3$
6	2-Метилбутановая кислота	а) Ca(OH)_2 ; б) SOCl_2 ; в) $\text{Br}_2, \text{P}, h\nu$
7	Этилацетат	а) NaOH ; б) $\text{H}_2\text{O}, \text{H}^+$, затем PCl_5

Вариант	Соединение А	Реагенты Б
8	Этановый ангидрид	а) NH ₃ ; б) C ₃ H ₇ OH; в) C ₆ H ₅ ONa
9	Ацетилхлорид	а) C ₆ H ₅ ONa; б) NH ₃ ; в) H ₂ O
10	Масляная кислота	а) NaHCO ₃ ; б) CH ₃ OH, H ⁺ ; в) NH ₂ C ₂ H ₅
11	Пропилацетат	а) NaOH; б) H ₂ O, H ⁺ , затем PCl ₅
12	Щавелевая кислота	а) 200°C; б) 2NaOH; в) C ₃ H ₇ OH, H ⁺
13	Валериановая кислота	а) CH ₃ OH, H ⁺ ; б) KOH; в) SOCl ₂
14	Бензоилхлорид	а) C ₆ H ₅ ONa; б) KNO ₃ , H ₂ SO ₄ ; в) H ₂ O
15	Пропановый ангидрид	а) NH ₃ , б) H ₂ O; в) C ₆ H ₅ ONa
16	Бензамид	а) P ₂ O ₅ ; б) NaOH; в) H ₂ O, H ⁺
17	Пропеновая (акриловая) кислота	а) Br ₂ , H ₂ O; б) NaHCO ₃ ; в) полимеризация
18	Ацетамид	а) P ₂ O ₅ ; б) NaOH; в) H ₂ O, H ⁺
19	Янтарная кислота	а) 300°C; б) 2PBr ₅ ; в) NaHCO ₃
20	Фталевая кислота	а) 230°C; б) 2CH ₃ OH, H ⁺ ; в) Br ₂ , FeBr ₃
21	3-Метилбутановая кислота	а) CaCO ₃ ; б) C ₃ H ₇ OH, H ⁺ ; в) NH ₃
22	Этилбензоат	а) NaOH; б) H ₂ O, H ⁺ , затем PCl ₅
23	Бутанамид	а) P ₂ O ₅ ; б) NaOH; в) H ₂ O, H ⁺
24	Бензойный ангидрид	а) NH ₃ ; б) H ₂ O; в) C ₆ H ₅ ONa
25	Изобутилацетат	а) H ₂ O, H ⁺ ; б) NaOH, затем CH ₃ Br

Задача 9

1. Назвать соединение А (таблица) в соответствии с классификацией углеводов (например, *кетопентоза*). Построить для него циклические формулы Хеуорса, указать гликозидный гидроксил, посчитать число стереоизомеров для оксо- и циклической форм.

2. Привести для соединения А формулы энантиомера, диастереомера, эпимера и написать уравнения реакций с реагентами, приведенными в колонке Б.

3. Из двух молекул углевода А построить восстанавливающий и невосстанавливающий дисахариды. Какой из дисахаридов реагирует с Cu(OH)₂ при нагревании? Привести уравнение реакции.

Вариант	Соединение А	Реагенты Б
1	<i>D</i> -Аллоза	а) Br ₂ , H ₂ O; б) NH ₂ OH; в) CH ₃ CH ₂ I, Ag ₂ O
2	<i>D</i> -Тагатоza	а) HCN, OH ⁻ ; б) CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH, H ⁺ ; в) мутаротация
3	<i>D</i> -Альтроза	а) NaBH ₄ ; б) Ag(NH ₃) ₂ OH; в) CH ₃ C(O)Cl

Вариант	Соединение А	Реагенты Б
4	<i>D</i> -Идоза	а) $\text{Cu}(\text{OH})_2, t, ^\circ\text{C}$; б) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2$; в) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}, \text{H}^+$
5	<i>D</i> -Сорбоза	а) NaBH_4 ; б) NH_2NH_2 ; в) $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Br}$
6	<i>D</i> -Манноза	а) $\text{HNO}_3_{\text{конц}}$; б) $\text{H}_2\text{SO}_4, t, ^\circ\text{C}$; в) $\text{CH}_3\text{I}, \text{Ag}_2\text{O}$
7	<i>D</i> -Талоза	а) HCN, OH^- ; б) $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$; в) $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{O}$
8	<i>D</i> -Галактоза	а) $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}, \text{H}^+$; б) $\text{H}_2\text{SO}_4, t, ^\circ\text{C}$; в) $\text{Br}_2, \text{H}_2\text{O}$
9	<i>D</i> -Фруктоза	а) $\text{CH}_3\text{I}, \text{Ag}_2\text{O}$; б) H_2, Ni ; в) NH_2CH_3
10	<i>D</i> -Ксилоза	а) мутаротация; б) HCN, OH^- ; в) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}, \text{H}^+$
11	<i>D</i> -Гулоза	а) $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$; б) NH_2NH_2 ; в) $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{O}$
12	<i>D</i> -Ликсоза	а) $\text{Br}_2, \text{H}_2\text{O}$; б) $\text{H}_2\text{SO}_4, t, ^\circ\text{C}$; в) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}, \text{Ag}_2\text{O}$
13	<i>L</i> -Глюкоза	а) мутаротация; б) $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}, \text{H}^+$; в) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$
14	<i>D</i> -Рибоза	а) Na , спирт; б) $(\text{CH}_3)_2\text{CHI}, \text{Ag}_2\text{O}$; в) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2$
15	<i>D</i> -Псилоза	а) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}, \text{H}^+$; б) HCN, OH^- ; в) $\text{Cu}(\text{OH})_2, 20^\circ\text{C}$;
16	<i>L</i> -Арабиноза	а) $\text{HNO}_3_{\text{конц}}$; б) $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}, \text{H}^+$; в) NH_2NH_2
17	<i>L</i> -Аллоза	а) $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{Br}$; б) $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$; в) H_2, Ni
18	<i>L</i> - Рибоза	а) HCN, OH^- ; б) NaBH_4 ; в) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}, \text{Ag}_2\text{O}$
19	<i>L</i> -Манноза	а) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}, \text{Ag}_2\text{O}$; б) $\text{HNO}_3_{\text{конц}}$; в) NH_2OH
20	<i>L</i> -Талоза	а) $(\text{CH}_3)_2\text{CHI}, \text{Ag}_2\text{O}$; б) $\text{Cu}(\text{OH})_2, 20^\circ\text{C}$; в) H_2, Ni
21	<i>L</i> -Галактоза	а) $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$; б) H_2, Ni ; в) CH_3I
22	<i>D</i> -Манноза	а) $\text{HNO}_3_{\text{конц}}$; б) $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{O}$; в) NaBH_4
23	<i>D</i> -Глюкоза	а) $\text{Br}_2, \text{H}_2\text{O}$; б) NH_2NH_2 ; в) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}, \text{H}^+$
24	<i>L</i> -Глюкоза	а) $\text{Cu}(\text{OH})_2, 20^\circ\text{C}$; б) HCN, OH^- ; в) мутаротация
25	<i>L</i> -Фруктоза	а) Na , спирт; б) мутаротация; в) NH_2OH

Задача 10

Написать уравнения реакций соединений А и Б с соответствующими реагентами (таблица).

Вариант	Соединения	Реагенты
1	А) пропиламин Б) тирозин	А) $\text{CH}_3\text{COCl}; \text{HNO}_2; \text{H}_2\text{O}$ Б) $T > T_{\text{пл}}; \text{PCl}_5; \text{декарбоксилаза}$
2	А) 4-метиланилин Б) β -аланин	А) $\text{HNO}_2; \text{C}_2\text{H}_5\text{I}; \text{Br}_2, \text{H}_2\text{O}$ Б) $T > T_{\text{пл}}; \text{NaHCO}_3; \text{H}_2\text{SO}_4$
3	А) <i>N,N</i> -диметиланилин Б) глицин	А) $\text{HNO}_2; \text{Br}_2, \text{H}_2\text{O}; \text{HCl}$ Б) $\text{NaOH}; \text{CH}_3\text{OH}, \text{H}^+; T > T_{\text{пл}}$
4	А) дифениламин Б) 4-аминопентановая кислота	А) $\text{CH}_3\text{COCl}; \text{H}_2\text{SO}_4; \text{CH}_3\text{I}$ Б) $T > T_{\text{пл}}; \text{HNO}_2; \text{NaOH}$
5	А) <i>трет</i> -бутиламин Б) валин	А) $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}; \text{HNO}_2; \text{H}_2\text{O}$ Б) $\text{CuO}; \text{HCl}; \text{CH}_3\text{COCl}$

Вариант	Соединения	Реагенты
6	А) 2-хлоранилин Б) цистеин	А) Br ₂ , H ₂ O; C ₃ H ₇ I; (CH ₃ CO) ₂ O Б) KOH; H ₂ SO ₄ ; HNO ₂ ;
7	А) диметиламин Б) 2-аминобензойная кислота	А) HNO ₂ ; C ₂ H ₅ I; HCl Б) HNO ₃ ; HNO ₂ + β-нафтол; NaHCO ₃
8	А) пропилфениламин Б) α-аланин	А) CH ₃ COCl; HNO ₂ ; Br ₂ , H ₂ O Б) CH ₃ OH, H ⁺ ; T > T _{пл} ; дегидрогеназа
9	А) 2-метиланилин Б) α-фенилаланин	А) HNO ₂ + β-нафтол; Br ₂ , H ₂ O; CH ₃ COCl Б) NH ₃ ; HNO ₃ ; KOH
10	А) бутиламин Б) триптофан	А) 2C ₃ H ₇ I; (CH ₃ CO) ₂ O; H ₂ SO ₄ Б) 3CH ₃ I; CH ₃ OH, H ⁺ ; NaHCO ₃
11	А) изопропиламин Б) треонин	А) HCl; HNO ₂ ; CH ₃ COCl Б) KOH; T > T _{пл} ; 2PCl ₅
12	А) N-этиланилин Б) аспарагиновая кислота	А) HNO ₂ ; C ₂ H ₅ I; Br ₂ , H ₂ O Б) α-декарбоксилаза; CH ₃ COCl; 2NaHCO ₃
13	А) метилэтиламин Б) 4-аминобензойная кислота	А) CH ₃ I; HNO ₂ ; HCl Б) HNO ₂ + β-нафтол; HNO ₃ ; C ₃ H ₇ OH, H ⁺
14	А) 4-броманилин Б) лизин	А) HNO ₂ + β-нафтол; C ₂ H ₅ I; Br ₂ , H ₂ O Б) HNO ₂ ; NaOH; (CH ₃ CO) ₂ O
15	А) втор-бутиламин Б) β-фенилаланин	А) HNO ₂ ; (CH ₃ CO) ₂ O; H ₂ SO ₄ Б) T > T _{пл} ; NH ₃ , t, °C; HCl
16	А) этиламин Б) серин	А) 3CH ₃ I; HNO ₂ ; H ₂ O Б) HNO ₂ ; PCl ₅ ; 2CH ₃ COCl
17	А) N-пропиланилин Б) δ-аминопентановая кислота	А) HNO ₂ ; Br ₂ , H ₂ O; CH ₃ COCl Б) T > T _{пл} ; HNO ₂ ; декарбоксилаза
18	А) дипропиламин Б) 3-аминобензойная кислота	А) CH ₃ COCl; HNO ₂ ; H ₂ O Б) Br ₂ , H ₂ O; HNO ₂ + β-нафтол; NH ₃ , t, °C
19	А) пентан-2-амин Б) лейцин	А) (CH ₃ CO) ₂ O; HNO ₂ ; 2CH ₃ I Б) C ₂ H ₅ OH, H ⁺ ; HCl; NaOH
20	А) 2,4,6-трихлоранилин Б) изолейцин	А) HNO ₂ + β-нафтол; H ₂ SO ₄ ; CH ₃ COCl Б) PCl ₅ ; T > T _{пл} ; 3C ₂ H ₅ I
21	А) 4-метиланилин Б) лейцин	А) HNO ₂ + β-нафтол; Br ₂ , H ₂ O; C ₂ H ₅ I Б) HNO ₂ ; PCl ₅ ; дегидрогеназа
22	А) дипропиламин Б) β-фенилаланин	А) HNO ₂ ; H ₂ SO ₄ ; CH ₃ I Б) T > T _{пл} ; HNO ₃ ; C ₄ H ₉ OH, H ⁺
23	А) N,N-диметиламин Б) β-аланин	А) HNO ₂ ; Br ₂ , H ₂ O; HCl Б) T > T _{пл} ; KOH; NH ₃ , t, °C
24	А) бутиламин Б) 4-аминобензойная кислота	А) 2CH ₃ I; HNO ₂ ; HCOOH Б) HNO ₂ ; HNO ₃ ; CH ₃ CH ₂ OH, H ⁺
25	А) N-метиланилин Б) γ-аминовалериановая кислота	А) HNO ₂ ; (CH ₃ CO) ₂ O; Br ₂ , H ₂ O Б) NaHCO ₃ ; T > T _{пл} ; 3CH ₃ I

Задача 11

Из соответствующих природных аминокислот (табл. 14) построить формулу трипептида, указанного в задании (таблица). Обозначить пептидные связи, назвать образованный трипептид. Перечислить, какие качественные реакции и почему могут протекать для полученного пептида.

Вариант	Пептид	Вариант	Пептид
1	Ala-Cys-Ser	14	Ser-Phe-Asp
2	Gly-Clu-Trp	15	Ile-Gly-Thr
3	Tyr-Val-Lys	16	Leu-Ala-Pro
4	His-Ser-Glu	17	Met-Tyr-Val
5	Gly-Tyr-Ile	18	Lys-Ser-Val
6	Ile-Met-Ser	19	Trp-Cys-Phe
7	Val-Leu-Lys	20	Ser-Leu-Gly
8	Leu-Glu-Ala	21	Trp-Ser-Glu
9	Met-Ala-Val	22	Pro-Glu-Ala
10	Gly-Phe-Thr	23	Cys-His-Asp
11	Phe-Leu-Thr	24	Tyr-Val-Cys
12	Asp-Lys-Met	25	Val-Trp-Pro
13	Val-Ala-Cys	26	Thr-Ile-Cys

ЛИТЕРАТУРА

1. Каток, Я. М. Органическая химия. Задачи и упражнения: учеб.-метод. пособие / Я. М. Каток, О. Я. Толкач. – Минск: БГТУ, 2010. – 167 с.
2. Толкач, О. Я. Органическая химия с основами биохимии. Практикум: учеб.-метод. пособие / О. Я. Толкач. – Минск: БГТУ, 2015. – 118 с.
3. Толкач, О. Я. Органическая химия с основами биохимии растений: метод. указания к выполнению лабораторных работ / О. Я. Толкач. – Минск: БГТУ, 2009. – 78 с.
4. Грандберг, И. И. Органическая химия / И. И. Грандберг. – М.: Дрофа, 2001. – 672 с.
6. Травень, В. Ф. Органическая химия: учеб. для вузов: в 2 т. / В. Ф. Травень. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. – Т. 1. – 727 с.; Т. 2. – 582 с.
7. Органическая химия / В. Л. Белобородов [и др.]. – М.: Дрофа, 2002. – 639 с.
8. Тюкавкина, Н. А. Биоорганическая химия / Н. А. Тюкавкина, Ю. И. Бауков. – М.: Дрофа, 2005. – 542 с.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ И РАБОТЫ В ЛАБОРАТОРИИ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ.....	5
Раздел 1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ	9
1.1. Способы изображения органических молекул	9
1.2. Классификация и гомология.....	11
1.3. Изомерия	15
1.4. Номенклатура органических соединений	18
<i>Лабораторная работа 1. Классификация, гомология, изомерия и номенклатура органических соединений</i>	26
Раздел 2. УГЛЕВОДОРОДЫ.....	29
2.1. Насыщенные углеводороды	29
2.2. Непредельные углеводороды	32
2.3. Ароматические углеводороды.....	35
2.4. Галогенопроизводные углеводородов	38
<i>Лабораторная работа 2. Свойства углеводородов и галогенопроизводных</i>	40
Раздел 3. КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ	49
3.1. Спирты, фенолы, простые эфиры.....	49
3.2. Альдегиды и кетоны.....	55
3.3. Карбоновые кислоты и их функциональные производные	58
<i>Лабораторная работа 3. Свойства кислородсодержащих функциональных производных углеводородов</i>	61
Раздел 4. УГЛЕВОДЫ (САХАРА)	70
4.1. Классификация и номенклатура.....	70
4.2. Стереоизомерия, циклические формулы Хеуорса.....	76
4.3. Основные химические свойства углеводов.....	80
<i>Лабораторная работа 4. Свойства углеводов и их производных</i>	87
Раздел 5. АМИНЫ, АМИНОКИСЛОТЫ, ПЕПТИДЫ И БЕЛКИ....	97
5.1. Амины.....	97
5.2. Аминокислоты	100
5.3. Пептиды и белки	105
<i>Лабораторная работа 5. Свойства аминов, аминокислот и белков</i>	110
Раздел 6. ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ	119
ЛИТЕРАТУРА.....	141

Учебное издание

Толкач Ольга Ярославовна

**ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
С ОСНОВАМИ БИОХИМИИ РАСТЕНИЙ**

Лабораторный практикум

Учебно-методическое пособие

Редактор *Е. И. Гоман*

Компьютерная верстка *Е. В. Ильченко*

Дизайн обложки *Е. В. Ильченко*

Корректор *Е. И. Гоман*

Подписано в печать 14.10.2022. Формат 60×84¹/₁₆.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать ризографическая.
Усл. печ. л. 8,3. Уч.-изд. л. 8,6.
Тираж 140 экз. Заказ .

Издатель и полиграфическое исполнение:
УО «Белорусский государственный технологический университет».
Свидетельство о государственной регистрации издателя,
изготовителя, распространителя печатных изданий
№ 1/227 от 20.03.2014.
Ул. Свердлова, 13а, 220006, г. Минск.