

МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ
БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ МЕДИЦИНСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
КАФЕДРА БИООРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

О. Н. РИНЕЙСКАЯ, Ф. Ф. ЛАХВИЧ, Г. П. ФАНДО

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Практикум
для студентов заочной формы обучения фармацевтического факультета

5-е издание



Минск БГМУ 2018

УДК 547(076.5)(075.8)
ББК 24.2я73
Р51

Рекомендовано Научно-методическим советом университета в качестве
практикума 16.05.2018 г., протокол № 9

Рецензенты: канд. хим. наук, доц. Л. Г. Петрушенко; канд. мед. наук, доц.
И. Л. Котович

Ринейская, О. Н.

Р51 Органическая химия : практикум для студентов заочной формы обучения фармацевтического факультета / О. Н. Ринейская, Ф. Ф. Лахвич, Г. П. Фандо. – 5-е изд. – Минск : БГМУ, 2018. – 116 с.

ISBN 978-985-21-0195-0.

Содержит методические рекомендации для подготовки к лабораторным занятиям по органической химии. Первое издание вышло в 2014 году.

Предназначен для студентов 2-го курса заочной формы обучения фармацевтического факультета.

УДК 547(076.5)(075.8)
ББК 24.2я73

ISBN 978-985-21-0195-0

© Ринейская О. Н., Лахвич Ф. Ф., Фандо Г. П., 2018
© УО «Белорусский государственный
медицинский университет», 2018

УЧЕБНО-УЧЕТНАЯ КАРТА

студента ____ гр. фармацевтического факультета, заочной формы обучения

_____ (Ф.И.О.)

3 семестр

№	Тема лабораторного занятия	Дата занятия	Оценка	Подпись преподавателя
1.	Строение, классификация и номенклатура органических соединений			
2.	Спектральные методы анализа. Углеводороды			
3.	Галогенопроизводные углеводов. Спирты, фенолы, простые эфиры и их тиоаналоги. Амины, азо- и diaзосоединения			
4.	Альдегиды и кетоны			
5.	Идентификация углеводов и их монофункциональных производных. УИРС-1 <i>Контрольная работа</i>			
	ЗАЧЕТ			

4 семестр

№	Тема лабораторного занятия	Дата занятия	Оценка	Подпись преподавателя
1.	Карбоновые, угольная и сульфоновые кислоты, их функциональные производные. Представление об органическом синтезе			
2.	Гетерофункциональные соединения. Методы очистки органических веществ			
3.	Углеводы. Определение температуры плавления вещества			
4.	Гетероциклические соединения. Нуклеозиды. Нуклеотиды. Алкалоиды. УИРС-2			
5.	Терпены. Терпеноиды. Стероиды. <i>Контрольная работа</i>			

3 СЕМЕСТР

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ № 1 СТРОЕНИЕ, КЛАССИФИКАЦИЯ И НОМЕНКЛАТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Цели занятия:

- 1) изучить правила безопасной работы в химической лаборатории, приемы оказания первой помощи при несчастных случаях;
- 2) изучить основные принципы классификации и номенклатуры органических соединений;
- 3) изучить особенности строения органических соединений

Вопросы для самоподготовки:

1. Техника безопасности при работе в химической лаборатории. Правила противопожарной безопасности при работе с легко воспламеняющимися и горючими жидкостями, кислотами, щелочами, металлическим натрием, бромом.
2. Оказание первой помощи при несчастных случаях.
3. Лабораторная химическая посуда. Меры безопасности при работе со стеклянной посудой.
4. Классификация органических соединений по строению углеродного скелета и по наличию в молекуле функциональных групп.
5. Общие положения заместительной номенклатуры IUPAC.
6. Сопряжение и его виды (π - π , ρ - π). Сопряженные системы с открытой и замкнутой цепью.
7. Ароматичность. Критерии ароматичности.
8. Взаимное влияние атомов в молекулах органических соединений. Электронодонорные и электроноакцепторные заместители. Индуктивный эффект. Мезомерный эффект.
9. Стереизомерия органических молекул. Конфигурационные изомеры: энантиомеры, диастереомеры (σ -, π -). Конформации ациклических и циклических систем.

В результате изучения темы студент должен знать:

- 1) правила безопасной работы с органическими растворителями, легко воспламеняющимися и горючими жидкостями, щелочными металлами, концентрированными кислотами и щелочами, бромом;
- 2) классификацию органических соединений по строению углеродного скелета и по наличию в молекуле функциональных групп;
- 3) принципы заместительной и радикально-функциональной номенклатуры IUPAC;
- 4) взаимное влияние атомов в молекулах органических соединений;
- 5) виды стереоизомерии.

В результате изучения темы студент должен уметь:

- 1) оказывать первую помощь при несчастных случаях: ожоге, поражении электрическим током, попадании агрессивных веществ на кожу и в глаза;
- 2) распознавать изученные функциональные группы в структуре органических соединений, строить названия по структурным формулам и изображать структурные формулы органических соединений по систематическим названиям;
- 3) графически показывать индуктивный и мезомерный эффекты атомов и групп атомов и определять реакционные центры в молекулах органических соединений;
- 4) изображать стереоизомеры органических соединений.

ЛИТЕРАТУРА*

- [1] С. 10–43, 46–74, 88–116; [4] С. 26–29, 68–84.

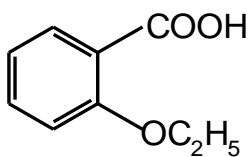
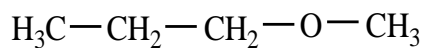
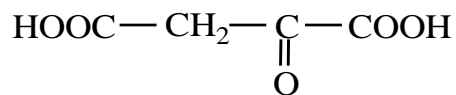
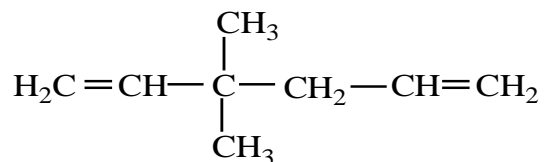
* Список рекомендуемой литературы смотри на с. 108.

Письменные задания для работы на занятии

1. Напишите структурные формулы следующих веществ:

2,3-диметилпентан	3-метил-4,4-диэтилгептан
циклопентан	2,2,5,5-тетраметилгексан
3-гидрокси-4,5-дигидроксиметил-2-метилпиридин (<i>Пиридоксин</i>)	
2-пропилпентановая кислота (вальпроевая кислота, действующее вещество препарата <i>Депакин</i> , проявляющего противосудорожное действие)	
D-2-амино-3-меркапто-3-метилмасляная кислота (<i>Пеницилламин</i>)	
2-гидразо-3-(3,4-дигидроксифенил)-2-метилпропановая кислота (<i>Карбидона</i>)	

2. Назовите соединения по заместительной номенклатуре ИЮПАК:



3. Напишите формулы соединений и укажите вид сопряжения:

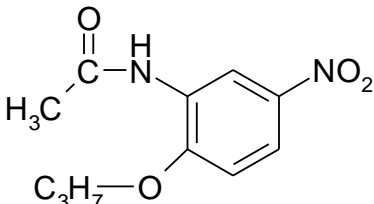
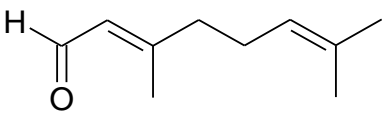
Название	Формула	Вид сопряжения
буган-1,3-диен		
винилхлорид (хлорэтен)		
фенол		
анилин		
3-гидрокси-6-метил-2-этилпиридина сукцинат (входит в состав мексидола, имеющего ангиопротекторное действие)		

4. Заполните таблицу:

Соединение	Формула	Критерии ароматичности
нафталин		
фенантрен		
пиридин		
пиррол		
тиофен		
фуран		

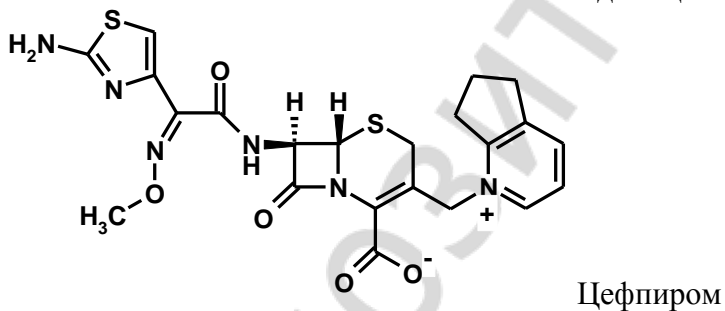
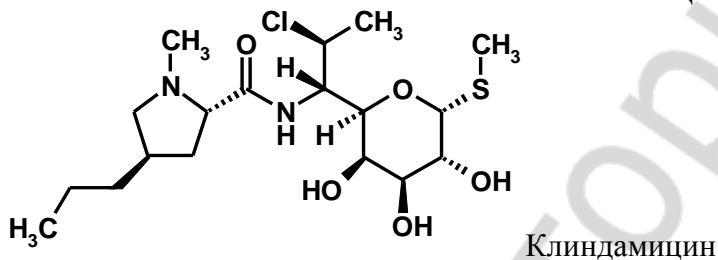
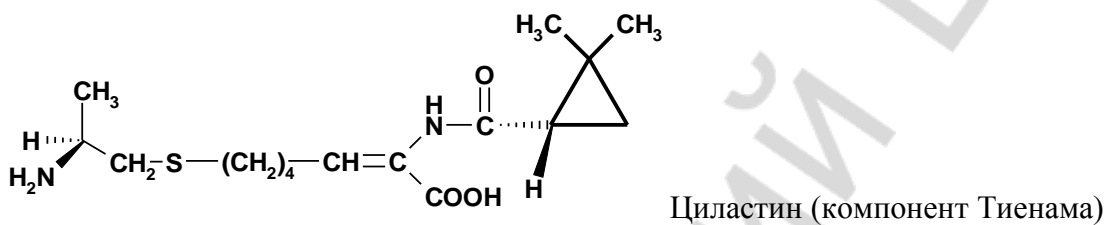
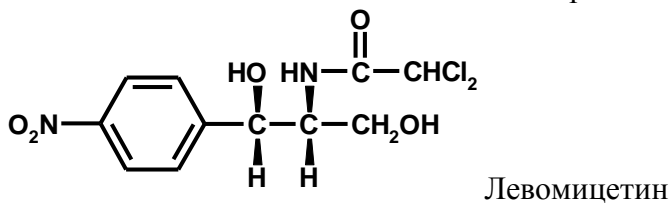
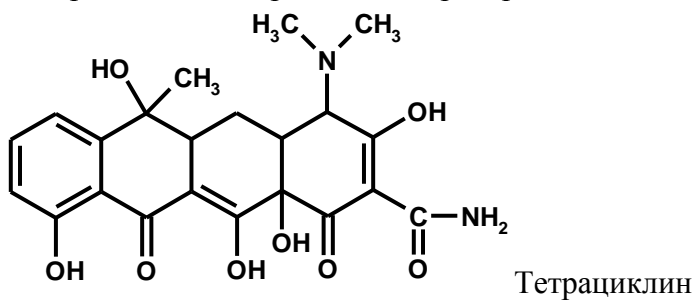
5. Укажите и покажите графически электронные эффекты функциональных групп в структурных формулах следующих соединений:

фенол	<i>n</i> -нитроанилин	<i>n</i> -аминофенол
-------	-----------------------	----------------------

<i>m</i> -гидроксibenзойная кислота	гекс-5-еновая кислота	гексан-2,4-диеновая кислота
<i>m</i> -аминобензолсульфоная кислота	<i>o</i> -гидроксibenзойная кислота	<i>m</i> -метоксинитробензол
риодоксол (2,4,6-триодрезорцин)	диэтиловый эфир	пропан-2-тиол
фалиминт 	анаприлин (1-изопропиламино-3-(1-нафтокси)пропан-2-ола гидрохлорид)	цитраль 

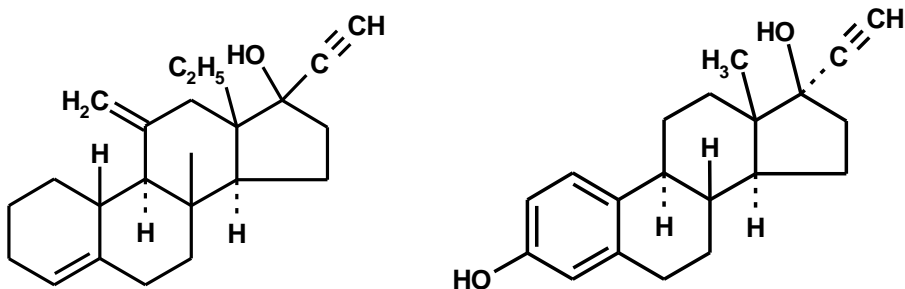
6. Кислота, впервые выделенная из незрелых яблок, известна под тривиальным названием яблочная кислота: $\text{HOOC}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{COOH}$. Назовите данное соединение по заместительной номенклатуре ИЮПАК, укажите функциональные группы и покажите графически электронные эффекты заместителей.

7. Укажите функциональные группы и хиральные центры в действующих веществах антибактериальных лекарственных препаратов.

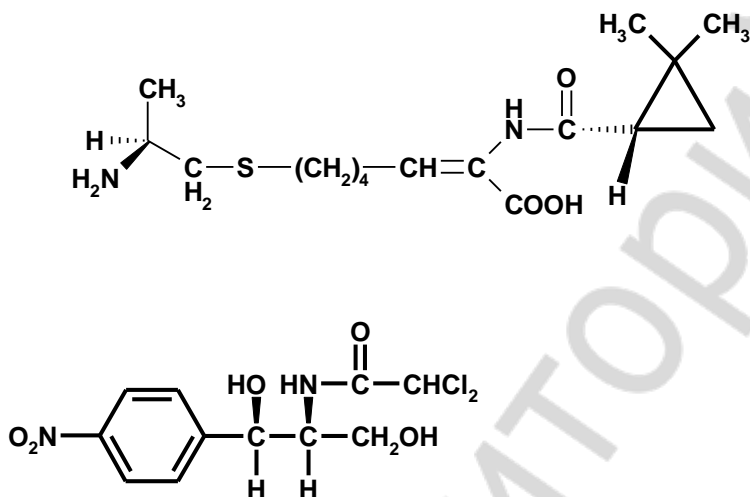


8. Укажите хиральные центры в формуле 2,4-дигидрокси-3-метилбутановой кислоты. Изобразите конфигурационные изомеры данного соединения и назовите их, используя D,L-систему обозначения конфигурации. Укажите пары энантиомеров и диастереомеров.

9. Определите хиральные центры в молекулах дезогестрела и этинилэстрадиола (входит в качестве прогестина и эстрогена в состав комбинированных оральных контрацептивов)



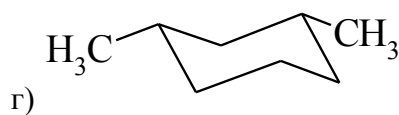
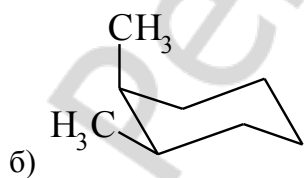
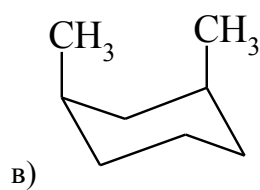
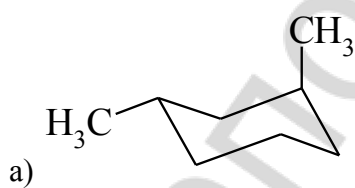
10. Определите конфигурацию хиральных центров по R,S-номенклатуре Циластина (компонента антибиотика Тиенама) и Левомецитина



11. Приведите в виде проекций Ньюмена заторможенную конформацию фторотана (2-бром-1,1,1-трифтор-2-хлорэтана), который используется для ингаляционного наркоза.

12. Приведите в виде проекций Ньюмена заторможенные и заслонённые конформации, образующиеся при вращении вокруг связи C₂-C₃ γ-аминомасляной кислоты (аминалон).

13. Выберите наиболее стабильную конформацию *транс*-1,3-диметилциклогексана:



14. Изобразите конформации *кресла* *цис*-1-метил-4-изопропилциклогексана. Укажите наиболее энергетически выгодную конформацию.

Репозиторий БГМУ

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ № 2
СПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА.
УГЛЕВОДОРОДЫ

Цели занятия:

- 1) изучить спектральные методы анализа, применяемые для идентификации органических соединений;
- 2) изучить строение и свойства углеводов.

Вопросы для самоподготовки:

1. Методы установления строения молекул.
2. Инфракрасная спектроскопия. Типы колебаний атомов в молекуле (валентные, деформационные). Характеристические частоты.
3. Ядерный магнитный резонанс. Протонный магнитный резонанс.
4. Эффект экранирования. Химический сдвиг.
5. Алканы и циклоалканы. Физические и химические свойства. Реакции радикального замещения. Идентификация алканов и циклоалканов.
6. Ненасыщенные углеводороды (алкены, алкадиены, алкины). Физические и химические свойства. Реакции электрофильного присоединения. Идентификация ненасыщенных углеводородов.
7. Ароматические углеводороды. Физические и химические свойства. Реакции электрофильного замещения. Идентификация аренов. Отдельные представители ароматических углеводородов (нафталин, антрацен, фенантрен, тетрацен, 3,4-бензопирен).

В результате изучения темы студент должен знать:

- 1) основы современных физико-химических методов определения строения органических соединений и их идентификации;
- 2) классификацию, строение, свойства углеводов (алканов, циклоалканов, алкенов, алкадиенов, алкинов, аренов).

В результате изучения темы студент должен уметь:

- 1) использовать данные электронной, ИК- и ЯМР-спектрометрии для получения информации об особенностях строения органического соединения;
- 2) проводить качественные реакции на кратную связь.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] С. 157–233, 249–297; [4] С. 101–129.

Письменные задания для работы на занятии

1. Ниже представлены спектры гексана, циклогексана и метилциклогексана. Проанализируйте область валентных колебаний связи С-Н. Объясните различия. Дайте объяснение тому факту, что в спектре гексана в области 1379 см^{-1} наблюдается полоса средней интенсивности, которая отсутствует в спектре циклогексана, но вновь появляется в спектре метилциклогексана при частоте 1376 см^{-1} .

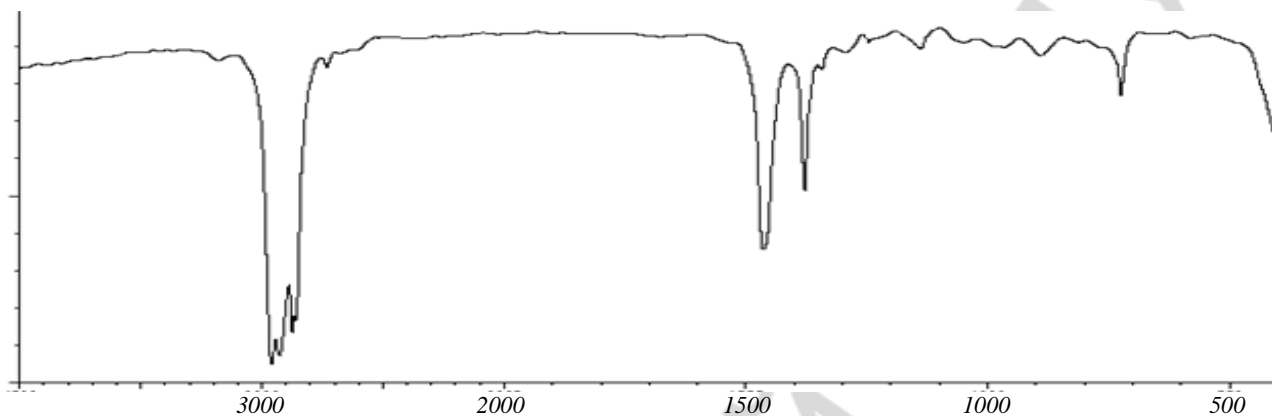


Рис. 1. ИК-спектр н-гексана 2962, 2872, 2852, 2848, 1451, 1379 см^{-1}

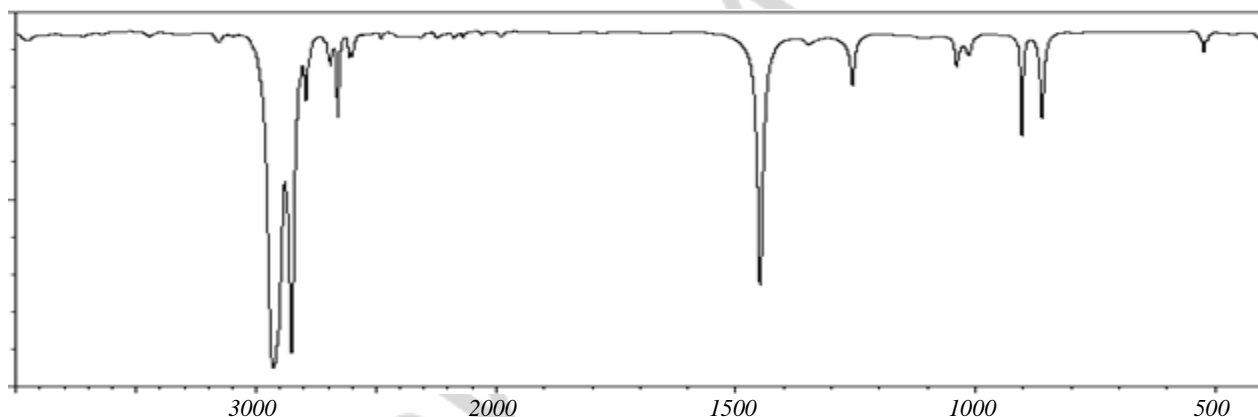


Рис. 2. ИК-спектр циклогексана 2953, 2875, 1450 см^{-1}

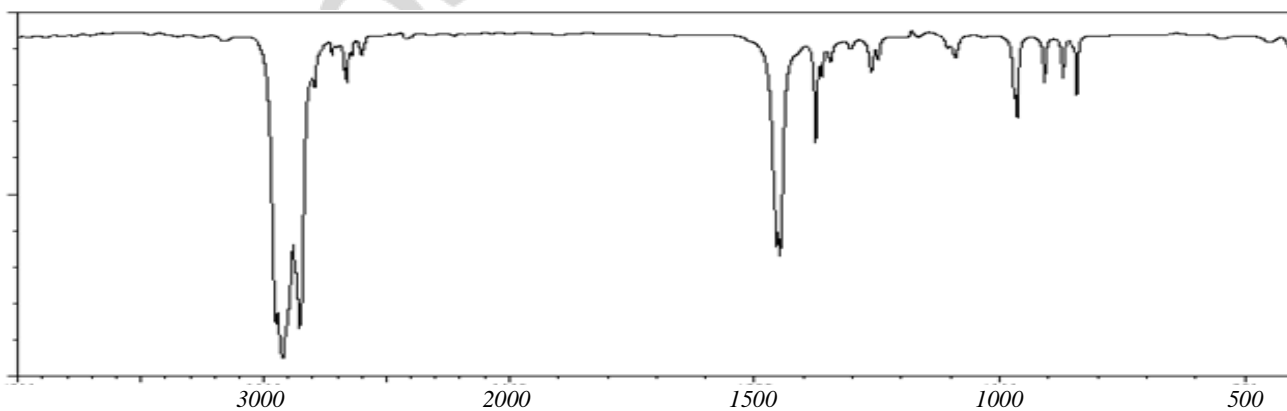
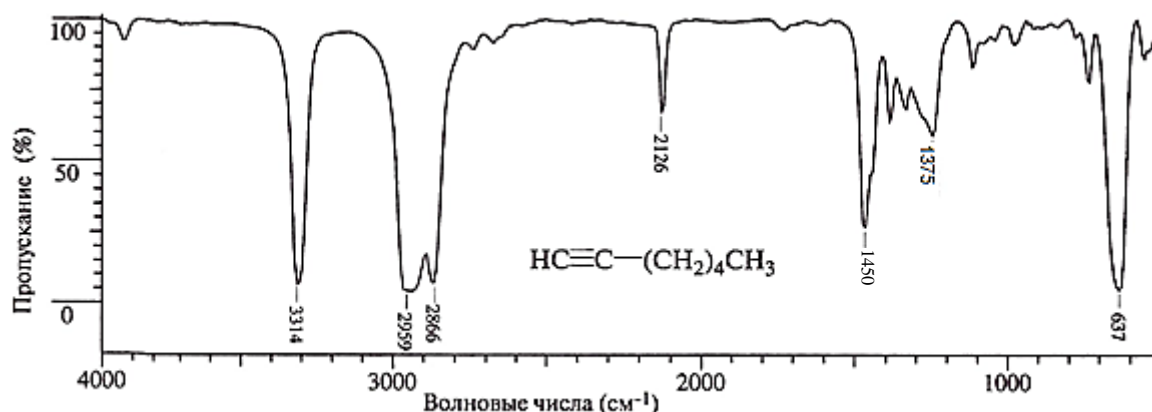


Рис. 3. ИК-спектр метилциклогексана 2922, 2883, 1449, 1376 см^{-1} .

2. ИК-спектр соединения C_7H_{12} изображен на рисунке. Определите строение соединения. Ответ поясните.



Пояснения к задаче № 2:

Правило: валентные колебания связей $C_{sp^3}-H$, как правило, наблюдаются ниже 3000 см^{-1} , в то время как валентные колебания связей $C_{sp^2}-H$ и $C_{sp}-H$ лежат выше 3000 см^{-1} .

Для расшифровки ИК-спектра органического соединения воспользуемся таблицей 5.2 (см. с. 105) и правилами интерпретации ИК-спектров (С. 108) [3]. Соотнесим с табличными данными характеристические полосы, соответствующие соединению.

Поглощение при 1375 см^{-1} ($\delta_s CH_3$), является важным критерием подтверждения строения. Оно отсутствует в спектрах соединений, не содержащих метильной группы.

Для ацетиленовой группы характерны валентные колебания связей двух типов: $C\equiv C$ и $C-H$. Для терминальных алкинов характерна также полоса поглощения деформационных колебаний $C-H$.

Валентные колебания связи $C\equiv C$ наблюдается в виде слабой полосы поглощения в области $2300-2100\text{ см}^{-1}$. Для самого ацетилена и его симметрично замещенных производных валентные колебания $C\equiv C$ не проявляются.

Валентные колебания связей $C-H$ в спектрах монозамещенных алкинов проявляются в области $3333-3267\text{ см}^{-1}$ в виде интенсивной полосы поглощения.

Деформационные колебания связи $C-H$ терминальных алкинов дают сильную широкую полосу поглощения в области $700-610\text{ см}^{-1}$.

$\nu \equiv C-H$	3314 см^{-1} ;	$\delta_{as} CH_2$ и $\delta_{as} CH_3$	1463 см^{-1}
$\nu C-H$	$2960-2860\text{ см}^{-1}$;	$\delta_{as} CH_2$ (рядом с $C\equiv C$)	1450 см^{-1}
$\nu C\equiv C$	2126 см^{-1} ;	$\delta_s CH_3$	1375 см^{-1}
		$\delta \equiv C-H$	637 см^{-1}

3. Какие характеристические частоты в ИК-спектре можно использовать для контроля за ходом реакции восстановления пропаналя до пропан-1-ола?

4. На основании химических сдвигов и характера расщепления сигналов укажите, как с помощью спектроскопии ПМР различить диэтиловый эфир и диэтилкетон.

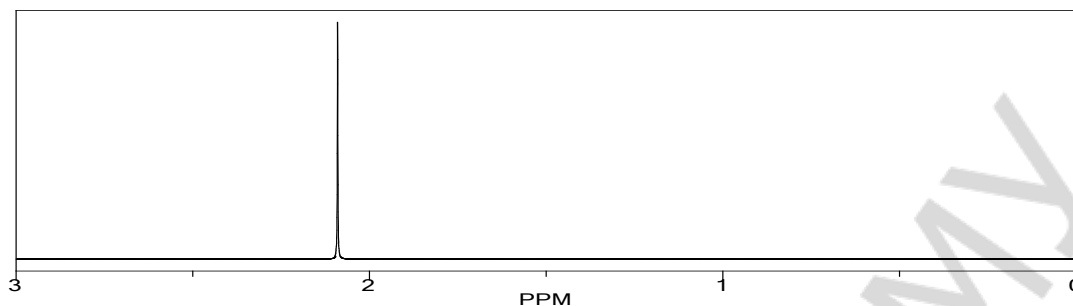


Рис. 1. ПМР спектр диметилкетона

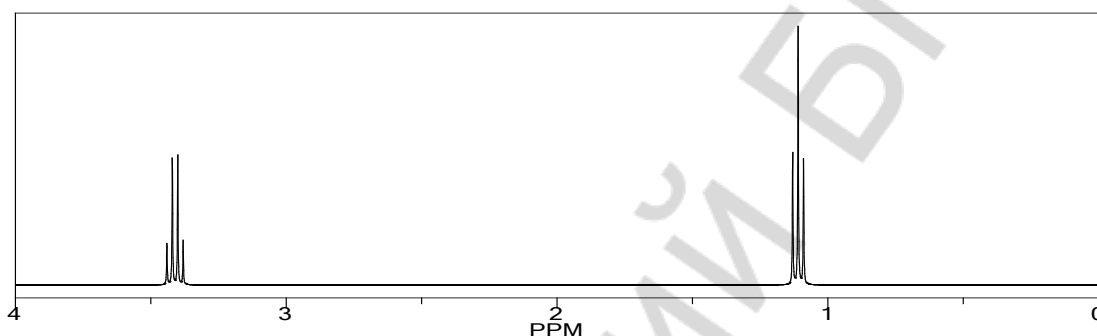
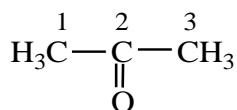


Рис. 2. ПМР спектр диэтилового эфира

Ответ к задаче № 4:

ПМР-спектр диметилкетона будет характеризоваться следующими сигналами:



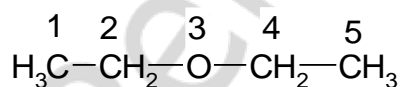
1 – синглет (у соседнего атома отсутствуют протоны);

2 – нет протонов – нет сигнала на ПМР;

3 – синглет (у соседнего атома отсутствуют протоны).

Сигналы протонов 1-го и 3-го атомов находятся в одной области поля (у протонов одинаковое окружение) и накладываются друг на друга. Таким образом, сигнал диметилкетона в спектре ПМР будет представлен одним интенсивным синглетом.

ПМР-спектр диэтилового эфира будет характеризоваться следующими сигналами:



1 – триплет (у соседнего 2-го атома два протона, $n + 1 = 2 + 1 = 3$ пика, т. е. триплет);

2 – кватер (квадруплет) (у соседнего 1-го атома три протона, у соседнего 3-го атома нет протонов, $n + 1 = 3 + 1 = 4$ пика, т.е. кватер). Сигнал будет наблюдаться в области более слабого поля, так как имеется атом с высокой электроотрицательностью (кислород);

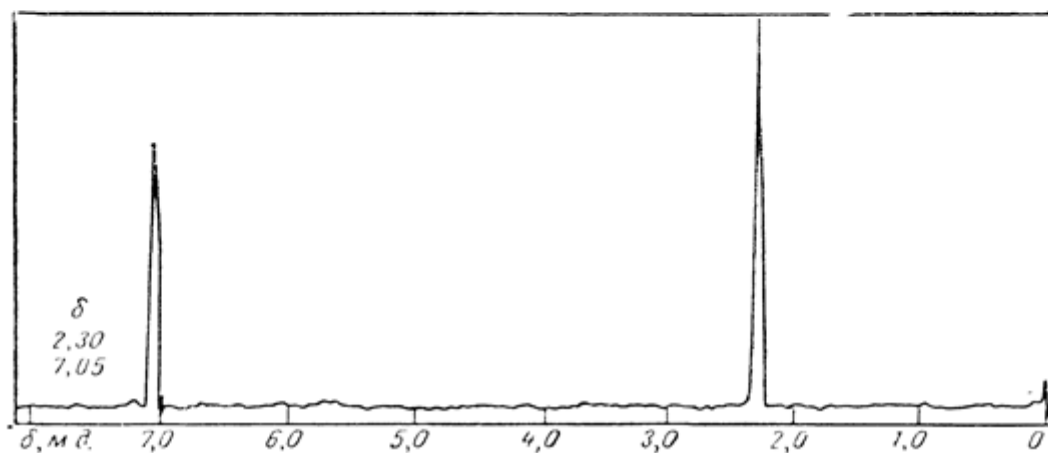
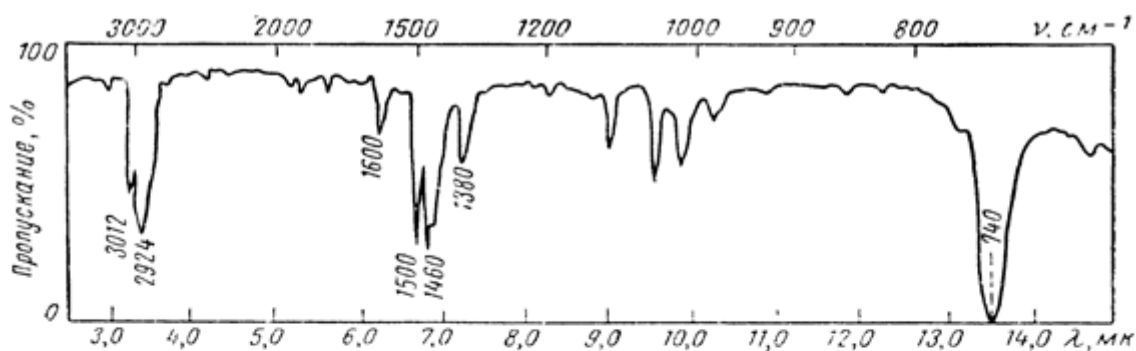
3 – нет протонов – нет сигнала в спектре ПМР;

4 – квартет (квадруплет) (у соседнего 5-го атома три протона, у соседнего 3-го атома нет протонов, $n + 1 = 3 + 1 = 4$ пика, т. е. квартет). Сигнал будет наблюдаться в той же области поля, что и сигнал протонов 2-го атома;

5 – триплет (у соседнего 4-го атома два протона, $n + 1 = 2 + 1 = 3$ пика, т. е. триплет). Сигнал будет наблюдаться в той же области поля, что и сигнал протонов 1-го атома.

Таким образом, сигнал диэтилового эфира в спектроскопии ПМР будет представлен одним интенсивным триплетом и одним интенсивным квартетом.

5. ИК и ПМР-спектры соединения C_8H_{10} приведены на рисунке. Определите строение соединения.



6. Напишите структурные формулы и продукты реакций углеводородов. Дайте название продуктам реакции. Укажите тип реакции.

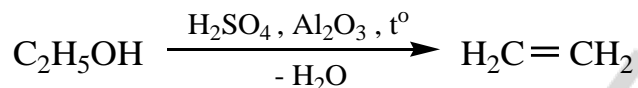
Углеводород	Реагент	Продукт и тип реакции
циклогексан	$\xrightarrow[h\nu]{\text{Br}_2}$	
пропен	$\xrightarrow{\text{Br}_2}$	
бут-1-ен	$\xrightarrow{\text{HCl}}$	
пропин	$\xrightarrow[\text{эквимолярное количество}]{\text{HCl}}$	
пропин	$\xrightarrow{\text{HCl (изб.)}}$	
2-метилбут-1-ен	$\xrightarrow{\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+}$	
фенилацетилен	$\xrightarrow{\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+, \text{Hg}^{2+}}$	

1-метилциклогексен	$\xrightarrow{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{H}^+}$
пропин	$\xrightarrow{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{H}^+}$
гекс-3-ин	$\xrightarrow{(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)\text{NH}, t}$
бут-2-ен	$\xrightarrow{\text{KMnO}_4/\text{H}^+, 0\text{ }^\circ\text{C}}$
циклогексен	$\xrightarrow{\text{KMnO}_4/\text{H}^+, 100\text{ }^\circ\text{C}}$
толуол	$\xrightarrow{\text{HNO}_3 \text{ (изб.)}}$
этилбензол	$\xrightarrow{\text{KMnO}_4/\text{H}^+, 100\text{ }^\circ\text{C}}$
пропеновая кислота	$\xrightarrow{\text{HCl}}$

ЛАБОРАТОРНЫЕ ОПЫТЫ

Опыт 1. Получение и химические свойства этилена

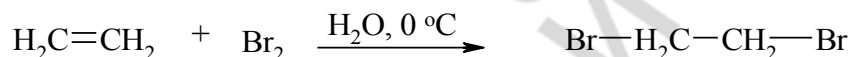
Получение этилена. В пробирку 1 поместите 10 капель концентрированной серной кислоты*, 6 капель этанола* и несколько крупинок оксида алюминия* Al_2O_3 . Закройте пробирку пробкой с газоотводной трубкой и закрепите пробирку в лапке штатива. Нагрейте пробирку 1 сначала медленно, затем усильте нагревание. Подожгите выделяющийся у конца газоотводной трубки газ и отметьте свечение пламени. Прекратите нагревание.



Внешний эффект: выделяющийся газ горит голубым пламенем.

Вывод: _____

Бромирование. В пробирку 2 поместите 6 капель бромной воды*. Опустите в нее газоотводную трубку так, чтобы конец трубки был погружен в бромную воду. Осторожно нагрейте смесь в пробирке 1. При обесцвечивании раствора, уберите пробирку 2.



Внешний эффект: обесцвечивание бромной воды.

Вывод: _____

Окисление. В пробирку 3 поместите 1 каплю 2%-ного раствора перманганата калия (14) и 5 капель воды, опустите в нее конец газоотводной трубки. Нагрейте пробирку 1. Наблюдается обесцвечивание раствора перманганата калия.



Внешний эффект: обесцвечивание раствора перманганата калия и выпадение осадка.

Вывод: _____

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИТОГОВОГО УРОВНЯ ЗНАНИЙ

1. Можно ли реакцией с бромной водой распознать бут-2-ин и циклогексен?
2. Почему окисление перманганатом калия редко используют для препаративного получения диолов?
3. Дегидратацию спиртов относительно редко используют в синтезе разветвленных алкенов. Дайте объяснение, исходя из возможности образования промежуточного карбокатиона и его изомеризации.

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ № 3
ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ.
СПИРТЫ, ФЕНОЛЫ И ИХ ТИОАНАЛОГИ.
АМИНЫ, АЗО- И ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯ

Цель занятия:

- 1) изучить строение и свойства галогеноуглеводородов, спиртов, фенолов, тиолов, простых эфиров и тиоэфиров, аминов, азо- и диазосоединений;
- 2) научиться проводить качественные реакции на галогеноуглеводороды, спирты, фенолы, амины.

Вопросы для самоподготовки:

1. Галогенопроизводные углеводородов. Физические и химические свойства. Реакции нуклеофильного замещения у sp^3 гибридного атома углерода: S_N1 , S_N2 механизмы. Реакции элиминирования. Конкурентность реакций нуклеофильного замещения и элиминирования.
2. Аллил- и бензилгалогениды. Физические и химические свойства. Причины повышенной реакционной способности в реакциях нуклеофильного замещения.
3. Реакционная способность винил- и арилгалогенидов. Отдельные представители галогенопроизводных углеводородов.
4. Спирты. Физические и химические свойства. Многоатомные спирты. Особенности их реакционной способности.
5. Отдельные представители спиртов (метанол, этанол, пропанола, бутанола, бензиловый спирт, этиленгликоль, глицерин).
6. Фенолы. Физические и химические свойства. Отдельные представители фенолов (фенол, пирокатехин, гидрохинон).
7. Простые эфиры. Физические и химические свойства. Отдельные представители простых эфиров (диэтиловый эфир, тетрагидрофуран, диоксан, анизол, фенетол, полиэтиленгликоль).
8. Тиолы и сульфиды. Представление о строении и свойствах.
9. Амины, физические и химические свойства. Отдельные представители аминов (метиламин, этиламин, этилендиамин, гексаметилендиамин, анилин, толуидины, нафтамины).
10. Диазо- и азосоединения, физические и химические свойства. Реакции диазотирования и азосочетания. Реакции солей арилдиазония с выделением азота. Использование реакции азосочетания для идентификации фенолов и ароматических аминов. Азокрасители (метиловый оранжевый), индикаторные свойства. Диазометан, его алкилирующие свойства.

В результате изучения темы студент должен знать: классификацию, строение, свойства галогеноуглеводородов, спиртов, аминов, фенолов, тиолов, простых эфиров и тиоэфиров, азо- и диазосоединений.

В результате изучения темы студент должен уметь:

- 1) определять в молекулах галогеноуглеводородов, спиртов, аминов, фенолов, тиолов, простых эфиров и тиоэфиров реакционные центры, прогнозировать и сравнивать реакционную способность органических соединений данных классов;
- 2) проводить пробу Бейльштейна и реакции щелочного гидролиза с целью идентификации галогеноуглеводородов, выполнять качественные реакции на изученные классы.

ЛИТЕРАТУРА

[1] С. 298–419, 514–557; [3] С. 305–312.

Письменные задания для работы на занятии

1. Напишите структурные формулы и реакции галогеналканов. Дайте название продуктам реакции. Укажите тип реакции.

Галогеноалкан	Реагент	Продукт и тип реакции
хлороциклогексан	$\xrightarrow{\text{NaI}}$	
3-бромогексан	$\xrightarrow{\text{NaOH/H}_2\text{O}}$	
3-бromo-2,4-диметилпентан	$\xrightarrow{\text{NaOH/C}_2\text{H}_5\text{OH}}$	
1-бromo-2-метилциклопентан	$\xrightarrow{\text{KOH/C}_2\text{H}_5\text{OH}}$	
бензилхлорид	$\xrightarrow{\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}}$	
2-метил-3-хлоробутан	$\xrightarrow{\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}}$	

бензилхлорид	$\xrightarrow{\text{NH}(\text{CH}_3)_2}$
3-бromo-2-метилпентан	$\xrightarrow{\text{KCN}}$
2-бromo-3-метилбутан	$\xrightarrow{\text{HC}\equiv\text{C}^{\ominus}\text{Na}^{\oplus}}$

2. Расположите структурные формулы соединений в порядке увеличения их кислотных свойств: 2-метилпропан-2-ол, метанол, трифторметанол

3. Расположите структурные формулы соединений в порядке увеличения их кислотных свойств в водных растворах: 2,4,6-тринитрофенол, 3-аминофенол, фенол, гидрохинон, 1-гидрокси-2-нитробензол

4. Приведите схему реакции бензилового спирта с бромоводородом. Укажите механизм реакции. Назовите продукты реакции

5. Приведите схемы окисления бутан-1-ола, циклогексанола и гидрохинона под действием перманганата калия при 40 °С. Назовите продукты реакции

6. Приведите схемы окисления этанола и метанола под действием НАД⁺. Назовите продукты реакции

7. Приведите схему реакции галогенирования фенола при действии бромной воды. Укажите механизм реакции. Назовите продукты реакции

8. Напишите схемы реакций диэтилового эфира и метилфенилового эфиров с йодоводородом. Назовите продукты реакции

9. Приведите схему реакции окисления тетрагидрофурана. Приведите реакции нейтрализации образующихся взрывоопасных соединений

10. Приведите структурные формулы указанных соединений в порядке увеличения их основных свойств:

а) анилин, *n*-нитроанилин, *n*-метоксианилин, *n*-толуидин

б) диметиламин, триметиламин, дибензиламин, фенилметиламин

в) ацетанилид, дифениламин, анилин

11. Приведите структурные формулы и рассмотрите наличие основных центров действующих веществ местных анестетиков новокаина, лидокаина, ультракаина. Напишите схемы образования из свободных оснований соответствующих лекарственной форме солей.

12. Напишите схемы и назовите продукты следующих реакций анилина:

а) ацилирования пропионилхлоридом

б) ацилирования уксусным ангидридом

б) алкилирования 2-бромпропаном

13. Напишите схему реакции diazotирования (взаимодействие с азотистой кислотой) *para*-метоксианилина

14. Напишите продукты взаимодействия полученного катиона diaзония с:

а) водой

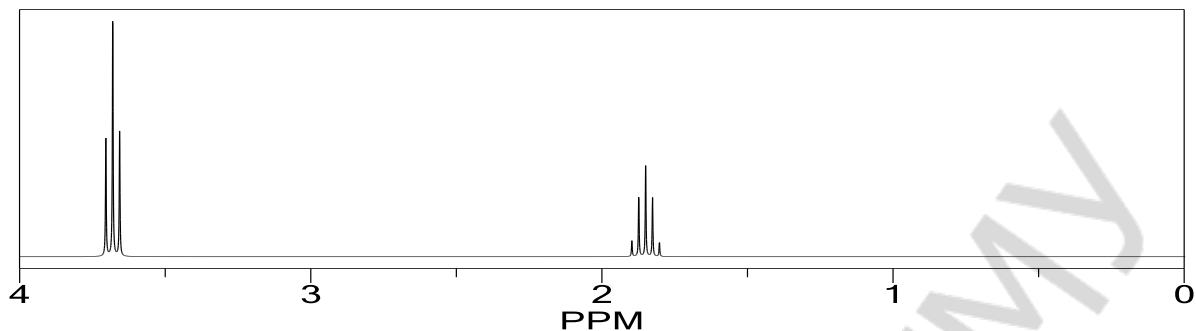
б) иодидом натрия

в) цианидом калия

г) β -нафтолом

Укажите механизм реакций и назовите полученные соединения. В каких условиях надо проводить эти реакции? Ответ поясните.

15. Какому из изомеров дихлорпропана относится спектр ПМР. Ответ поясните.



16. В ИК-спектре соединения наблюдаются следующие полосы поглощения: 1380 см^{-1} , 1640 см^{-1} , 2850 см^{-1} , 2860 см^{-1} , 3030 см^{-1} и 3400 см^{-1} (широкая полоса). Какому из нижеприведенных веществ относится спектр:

1) $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$ или 2) $\text{H}_3\text{C}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

Пояснение к задаче № 16:

В ИК-спектре соединения имеется широкая полоса 3400 см^{-1} , которая указывает на наличие спиртового гидроксила (валентные колебания $\text{O}-\text{H}$ ($\nu\text{ OH}$) ($3200-3650\text{ см}^{-1}$)) (OH группа образует водородные связи, поэтому дает широкую полосу поглощения). Следовательно, можно предположить, что искомое соединение спирт $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$, а не кетон $\text{H}_3\text{C}-\text{COCH}_2-\text{CH}_3$.

Полоса 3030 см^{-1} соответствует валентным колебаниям $=\text{C}-\text{H}$ ($\nu\text{ =C-H}$) ($3100-3000\text{ см}^{-1}$ – алкены); полоса 1640 см^{-1} соответствует валентным колебаниям $\text{C}=\text{C}$ ($\nu\text{ C=C}$) ($1680-1600\text{ см}^{-1}$ – алкены). Это указывает на наличие двойной связи в углеродном скелете.

Полосы 2860 см^{-1} и 2850 см^{-1} соответствуют валентным симметричным колебаниям $\text{C}-\text{H}$ ($\nu_s\text{ C-H}$) ($2872-2853\text{ см}^{-1}$ – алканы, циклоалканы), что указывает на наличие насыщенных атомов углерода в молекуле.

Полоса 1380 см^{-1} соответствует деформационным симметричным колебаниям $\text{C}-\text{H}$ ($\delta_s\text{ C-H}$) ($1380-1340\text{ см}^{-1}$ – алканы, циклоалканы), что указывает на наличие насыщенных атомов углерода в молекуле. Кроме того, данная полоса свидетельствует о наличии метильной ($-\text{CH}_3$) группы в молекуле ($\delta_s\text{ CH}_3$).

В ИК-спектре соединения отсутствует характеристическая полоса, соответствующая кетогруппе в алифатических кетонах ($1725-1705\text{ см}^{-1}$), следовательно, данный ИК-спектр принадлежит не кетону.

На основании вышеизложенного делаем вывод о том, что ИК-спектр относится к соединению $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$ (бут-2-ен-1-ол).

17. На основании химических сдвигов и характера расщепления сигналов укажите, как с помощью спектроскопии ПМР различить соединения:

- а) этанол и пропан-2-ол
- б) 2,2-диметилпропан-1-ол и 2-метилпропан-1-ол

18. ИК-спектр соединения $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$ приведен на рисунке. Определите строение соединения. Ответ поясните.

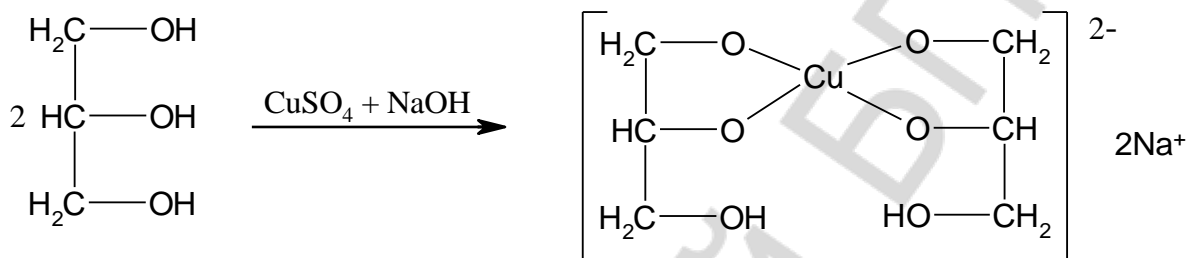


вающегося с водой *трет*-бутилхлорида). Чуть позже мутнеет раствор в пробирке с изопропиловым спиртом (образование изопропилхлорида идет медленнее). Раствор этилового спирта в реактиве Лукаса остается прозрачным.

Вывод: _____

Опыт 3. Отношение спиртов к гидроксиду меди(II)

В две пробирки поместите по 3 капли 2% CuSO_4 (26) и 3 капли 10%-ного раствора NaOH (21). Затем в одну пробирку добавьте 1 каплю бензилового спирта*, во вторую – глицерина (4). Произошла ли реакция? (Признак реакции: растворение голубого осадка с образованием ярко-синего раствора).

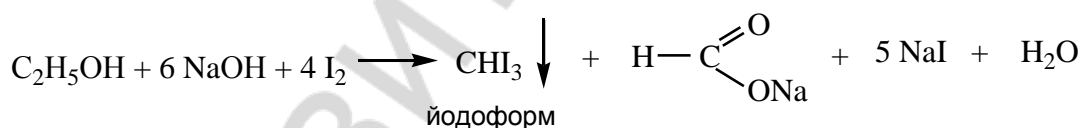


Внешний эффект: ярко-синее (васильковое) окрашивание раствора с глицерином.

Вывод: _____

Опыт 4. Йодоформная проба

В пробирку поместите 3 капли этилового спирта*, добавьте 5 капель раствора йода в йодиде калия (47) и 2-3 капли 10%-ного водного раствора NaOH (21). Пробирку нагревайте на кипящей водяной бане 5-7 минут. Выделяется желтый осадок йодоформа с характерным запахом.



Внешний эффект: наблюдается образование светло-желтого осадка.

Вывод: _____

Опыт 5. Качественные реакции обнаружения фенолов

Цветная реакция с хлоридом железа(III). В пробирку поместите 3 капли водной эмульсии фенола* и добавьте 1 каплю 1%-ного раствора хлорида железа(III) (8). Появляется фиолетовое окрашивание.

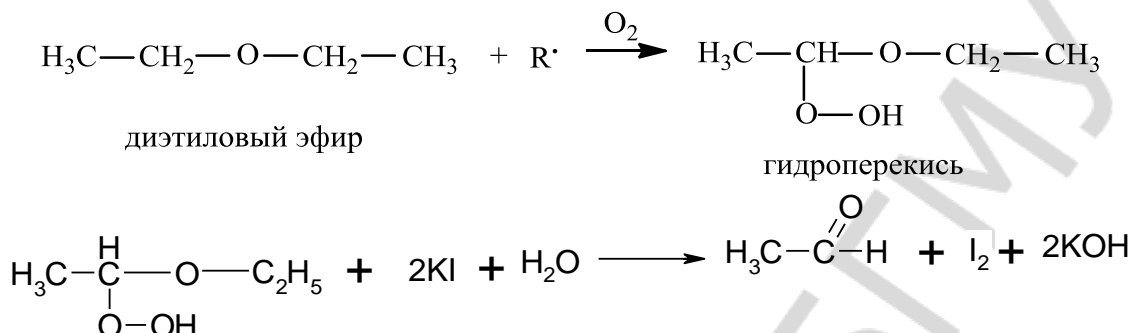
Аналогичные опыты проделайте с 1%-ми растворами пирокатехина (19), резорцина (17), гидрохинона (22) и 1%-м спиртовым раствором α -нафтола*. Отметьте в каждом случае появление характерного окрашивания.

Внешний эффект: фиолетовое окрашивание в пробирке с фенолом; зеленое – в пробирке с пирокатехином; синее – в пробирке с резорцином; зеленое, переходящее в желтое – в пробирке с гидрохиноном; светло-сиреневый осадок – в пробирке с α -нафтолом.

Вывод: _____

Опыт 6. Исследование простого эфира на наличие перекисных соединений

Поместите в пробирку 3–4 капли исследуемого простого эфира* и по 1 капле 10%-ного раствора KI (20) и крахмала*. Пробирку встряхните. По результатам наблюдений сделайте вывод о наличии или отсутствии в эфире перекисных соединений. Пероксиды окисляют йодид калия до йода, который образует с крахмалом йод-крахмальный комплекс синего цвета.



Внешний эффект: наблюдается появление синей окраски.

Вывод: _____

Эта реакция лежит в основе определения перекисдного числа.

Опыт 7. Взаимодействие аминов с азотистой кислотой

Возьмите 3 пробирки. Поместите по 5–6 капель: в первую – раствора глицина (аминоэтановой кислоты) (6) (моделирует первичный алифатический амин), во вторую – дифениламина*, в третью – анилина*.

Пробирки поместите в баню с ледяной водой. Добавьте в каждую пробирку по 5 капель концентрированной HCl* и 5 капель 5%-ного раствора нитрита натрия (34).

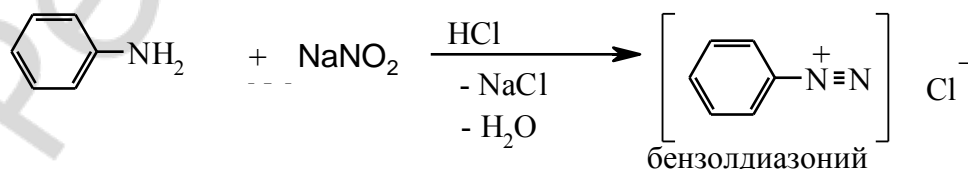
Сделайте наблюдения и сравните отношение к азотистой кислоте первичных алифатических, первичных ароматических и вторичных ароматических аминов.

Внешний эффект: пробирка № 1 – наблюдается появление пузырьков газа (образование азота – реакция дезаминирования), пробирка № 2 – появление желто-коричневой окраски (реакция N-нитрозирования), пробирка № 3 – отсутствие внешних признаков протекания реакции (образование соли арилдиазония – реакция диазотирования).

Вывод: _____

Опыт 8. Диазотирование анилина и азосочетание соли диазония

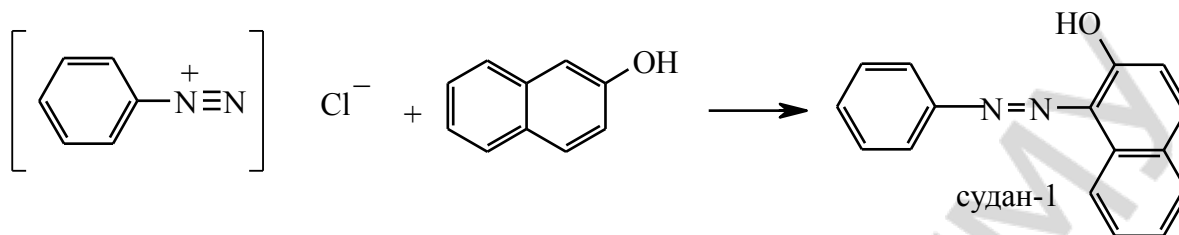
В одну пробирку поместите 1 каплю анилина*, 5 капель концентрированной HCl* и кусочек льда*. Добавьте при встряхивании 5 капель 5%-ного раствора нитрита натрия (34).



Проверьте полноту протекания реакции: стеклянной палочкой каплю содержимого пробирки нанесите на полоску йодкрахмальной бумаги – если весь анилин продиазотировался, то на индикаторной бумаге появляется синее пятно.

Во вторую пробирку поместите несколько крупинок β-нафтола* и добавьте до растворения 10% раствор NaOH (21). Каплю полученного раствора прибавьте к раствору соли диазония. Сделайте наблюдения.

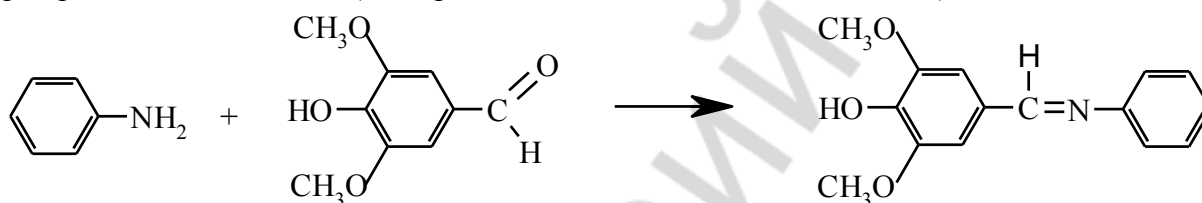
Внешний эффект: появление ярко-оранжевой (морковной) окраски во второй пробирке.



Вывод: _____

Опыт 9. Обнаружение анилина

Проба с лигнином. В основе лежит реакция соединений, содержащих аминогруппу, с ароматическими альдегидами, выделяющимися при кислотном гидролизе лигнина, например сиреневым альдегидом (4-гидрокси-3,5-диметоксибензальдегидом).



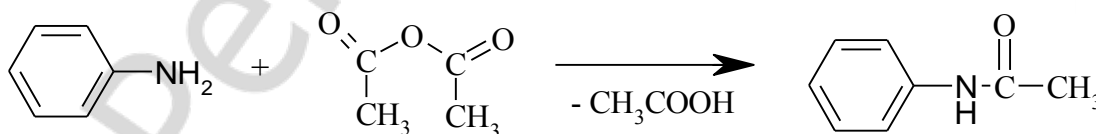
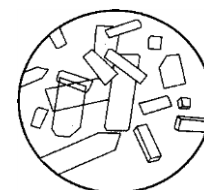
По 1 капле анилина* с помощью пипетки нанесите на кусочки газетной и фильтровальной бумаги. На газетной бумаге немедленно появляется желто-оранжевое пятно, что обусловлено присутствием лигнина. На фильтровальной бумаге, которая освобождена от лигнина и представляет собой чистую целлюлозу, окрашивание не возникает.

Внешний эффект: наблюдается появление желто-оранжевого пятна на газетной бумаге.

Вывод: _____

Опыт 10. Ацелирование анилина

В пробирку поместите 2 капли анилина* и добавьте 15 капель уксусного ангидрида*. Наблюдается разогревание содержимого пробирки. Нагрейте смесь над пламенем горелки. После остывания добавьте 10 капель воды и энергично встряхните пробирку. Выделяются хорошо сформированные кристаллы. С помощью стеклянной палочки перенесите несколько кристаллов на предметное стекло и рассмотрите их под микроскопом. Они имеют призматических вид.



Внешний эффект: наблюдается появление кристаллов.

Вывод: _____

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИТОГОВОГО УРОВНЯ ЗНАНИЙ

1. Можно ли использовать пробу Бейльштейна для обнаружения хлора в производных азотистого иприта общей формулы $RN(CH_2CH_2Cl)_2$, применяемых в качестве противоопухолевых средств?
2. Можно ли пробой Лукаса идентифицировать высшие спирты?
3. Какие спирты взаимодействуют с гидроксидом меди(II) с образованием синего раствора комплексной соли меди(II)? Приведите схему образования комплекса данного комплекса со спиртом (кроме глицерина). Приведите пример двухатомного или трехатомного спирта, который не дает такой реакции.
4. Объясните, почему для обнаружения нафтолов в опыте № 5 используются не водные, а спиртовые растворы.
5. Напишите схемы реакций азотистой кислоты с глицином, дифениламином, анилином и N,N-диметиланилином. Укажите механизм и назовите продукты реакций. Каковы внешние признаки взаимодействия с азотистой кислотой амина каждого класса?

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ № 4 АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

Цель занятия:

- 1) изучить строение и свойства альдегидов и кетонов;
- 2) научиться проводить качественные реакции идентификации альдегидов и кетонов.

Вопросы для самоподготовки:

1. Альдегиды и кетоны, физические и химические свойства.
2. Реакции нуклеофильного присоединения по карбонильной группе.
3. Реакции конденсации и полимеризации альдегидов и кетонов.
4. Реакции окисления альдегидов и кетонов.
5. Реакции замещения α -атома водорода альдегидов и кетонов.
6. Отдельные представители альдегидов и кетонов (формальдегид, ацетальдегид, акриловый альдегид, бензальдегид, ацетон, циклогексанон).

В результате изучения темы студент должен знать: классификацию, строение, номенклатуру, химические свойства и методы идентификации альдегидов и кетонов.

В результате изучения темы студент должен уметь:

- 1) сравнивать реакционную способность оксосоединений с одготипными реакционными центрами и прогнозировать продукты реакции; записывать схемы и механизмы реакций;
- 2) проводить качественные реакции для идентификации оксосоединений.

ЛИТЕРАТУРА

[1] С. 420–453; [3] С. 314–328.

Письменные задания для работы на занятии

1. Напишите структурные формулы следующих соединений, покажите электронные эффекты функциональных групп и обозначьте реакционные центры:

2,3-диметилпентаналь	2,2,4-триметилпентан-3-он
масляный альдегид	2,2-диметилпропаналь

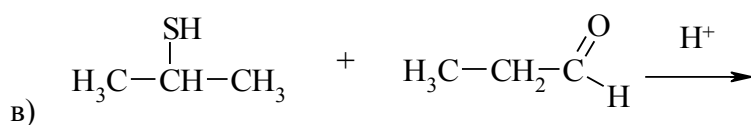
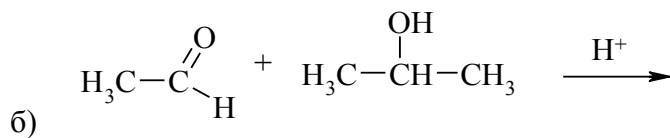
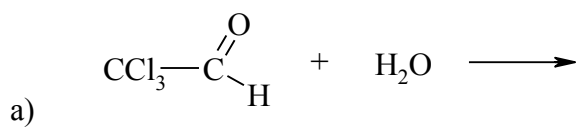
2. Расположите формальдегид, уксусный альдегид, ацетон и хлоруксусный альдегид в ряд по увеличению их реакционной способности в реакциях нуклеофильного присоединения

3. Напишите схему реакции диспропорционирования бензальдегида (взаимодействия с концентрированным раствором гидроксида калия). Приведите механизм реакции.

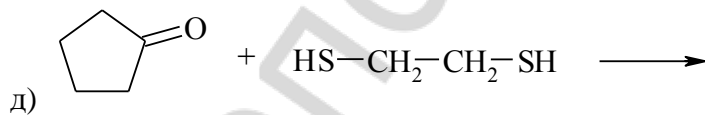
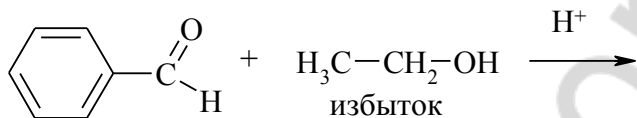
4. Напишите структурные формулы и реакции оксосоединений. Дайте название продуктам реакции. Укажите тип реакции.

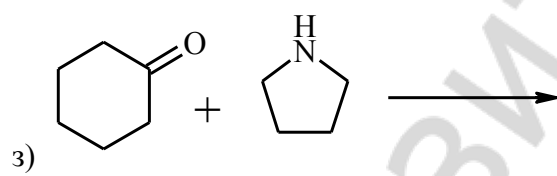
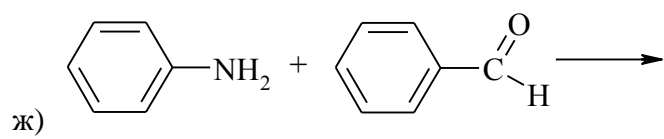
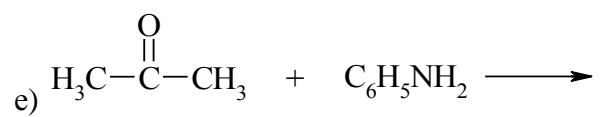
Оксосоединение	Реагент	Продукт и тип реакции
3,4-диметилциклогексанон	$\xrightarrow{\text{H}_2/\text{Pd}}$	
2-метилгексаналь	$\xrightarrow{\text{NaCN}/\text{H}^+}$	
2-метилпентан-3-он	$\xrightarrow{\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \\ \quad \\ \text{CH}_2-\text{CH}-\text{MgBr} \end{array}}$	
метилэтилкетон	$\xrightarrow{\begin{array}{c} \text{CH}_3 \quad \text{Li} \\ \quad \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \end{array}}$	
2-метилпентаналь	$\xrightarrow{\text{HC}\equiv\text{C}^{\ominus}\text{Na}^{\oplus}}$	

5. Допишите схемы соответствующих реакций, укажите механизм и назовите продукты реакции:

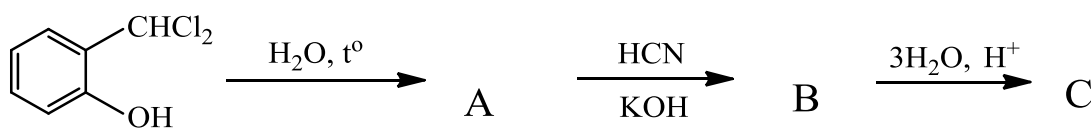


г)





6. Осуществите следующую цепочку превращений, укажите механизмы и дайте названия продуктов реакций:

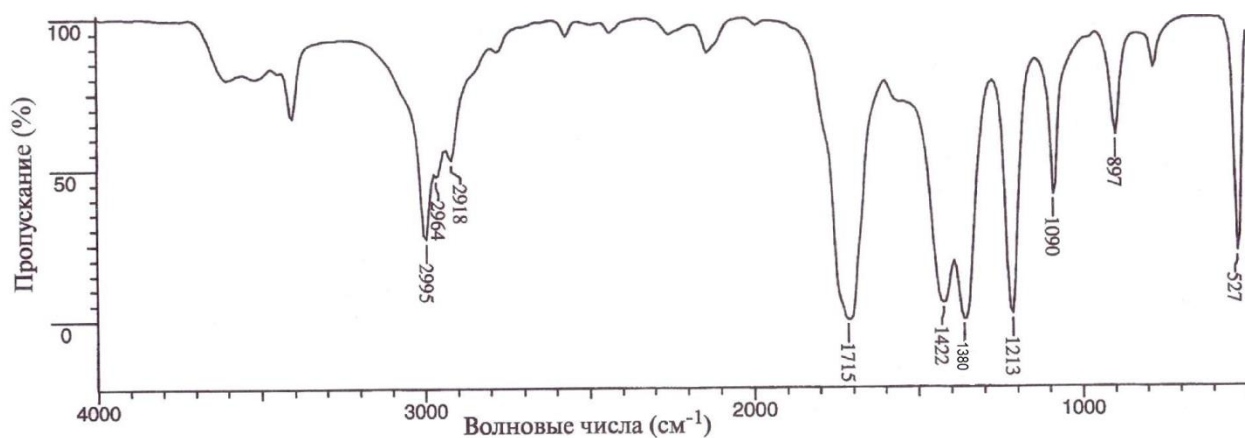


РЕПОЗИТОРИЙ БГМУ

7. Напишите схемы и назовите продукты реакций альдольной и кротоновой конденсации (взаимодействие в водно-спиртовом растворе гидроксида натрия) бензальдегида и ацетона. Рассмотрите возможность взаимодействия ацетона с эквимолярным и избыточным количеством бензальдегида. Запишите реакции образующихся ненасыщенных кетонов с хлороводородом и бензиламином.

Репозиторий БГМУ

8. ИК-спектр соединения C_3H_6O приведен на рисунках. Определите строение соединения. Ответ поясните.



9. На основании химических сдвигов и характера расщепления сигналов укажите, как с помощью спектроскопии ПМР различить соединения:

а) диметилкетон и диэтилкетон

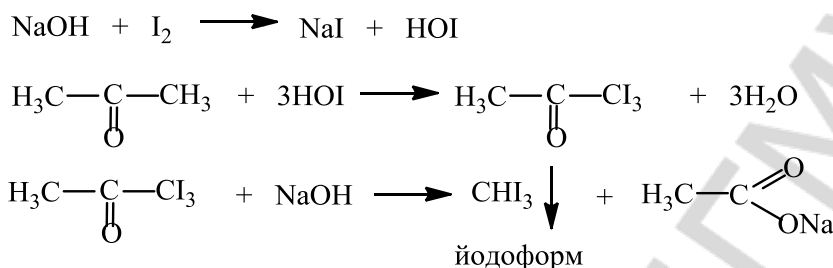
б) бензальдегид и метилэтилкетон

в) бутаналь и 2,2-диметилбутаналь

ЛАБОРАТОРНЫЕ ОПЫТЫ

Опыт 1. Йодоформная проба на ацетон

В пробирку поместите 3 капли раствора йода в йодиде калия (47) и прибавьте по каплям до обесцвечивания 10%-ный раствор гидроксида натрия (21) и далее 1 каплю ацетона*. Выпадает желтовато-белый осадок йодоформа с характерным запахом.

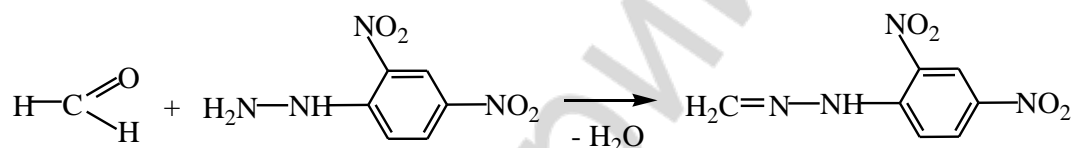


Внешний эффект: появление бело-желтого осадка с характерным запахом.

Вывод: _____

Опыт 2. Получение 2,4-динитрофенилгидразона формальдегида

Поместите в пробирку 5 капель 3%-ного раствора 2,4-динитрофенилгидразина (37) и добавьте 1-2 капли 40%-ного раствора формальдегида (32) до появления желтого осадка.



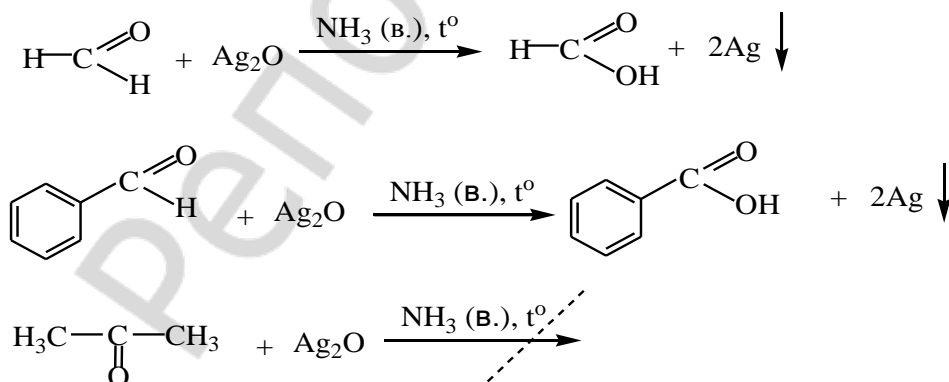
Внешний эффект: появление желтого осадка.

Вывод: _____

Опыт 3. Реакция с аммиачным раствором оксида серебра(I) (реактив Толленса)

Поместите в три пробирки по 5 капель 1% нитрата серебра* и 10% гидроксида натрия (21). Добавьте по каплям 10% водного аммиака (38) до растворения образовавшегося осадка.

К раствору оксида серебра добавьте (в разные пробирки!) по 1–2 капли формалина (32), бензальдегида* и ацетона*. Пробирки осторожно нагрейте. Сделайте наблюдения.



Внешний эффект: появление «серебряного» осадка на стенках пробирок с формалином и бензальдегидом, отсутствие внешних признаков реакции в пробирке с ацетоном.

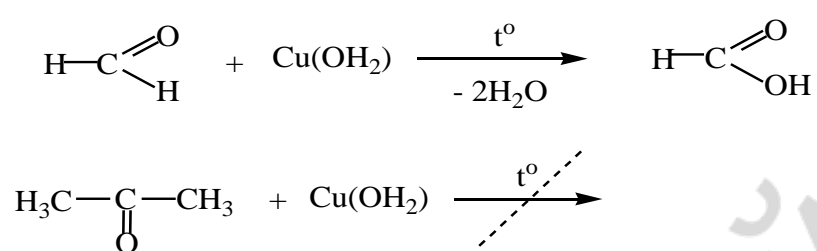
Вывод: _____

Опыт 4. Окисление альдегидов гидроксидом меди(II)

Реакция известна в биохимии как *проба Троммера* для обнаружения углеводов.

Возьмите две пробирки и в каждую из них поместите по 5 капель 10%-ного раствора гидроксида натрия (21) и воды, добавьте по 3 капли 2% раствора сульфата меди(II) (26). К выпавшему голубому осадку гидроксида меди(II) прибавьте в первую пробирку 6 капель 40% раствора формальдегида (32), а во вторую – 6 капель ацетона*.

Пробирки осторожно нагрейте до кипения. В первой пробирке осадок приобретает сначала желтую окраску, затем красную, и на ее стенках может выделиться металлическая медь («медное зеркало»). Наблюдаемое изменение окраски осадка объясняется различной степенью окисления меди.

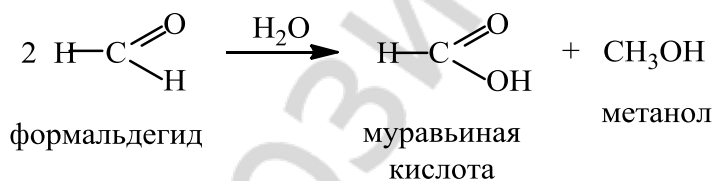


Внешний эффект: появление красного осадка в первой пробирке (с формальдегидом), отсутствие внешних признаков реакции во второй пробирке (с ацетоном).

Вывод: _____

Опыт 5. Диспропорционирование формальдегида

Поместите в пробирку 2–3 капли 40% раствора формальдегида (32). Добавьте 1 каплю индикатора метилового красного*, диапазон изменения окраски которого лежит в интервале рН 4,8–6,0. Наблюдается появление красного окрашивания.



Внешний эффект: появление красного окрашивания.

Вывод: _____

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИТОГОВОГО УРОВНЯ ЗНАНИЙ

1. Приведите механизм реакции ацетилирования анилина. Какие функциональные производные уксусной кислоты можно использовать для ацетилирования анилина? Приведите пример соответствующих реакций.
2. Будет ли этаналь давать положительную йодоформную пробу? Укажите, какие структурные фрагменты молекулы обуславливают положительную йодоформную пробу.
3. Позволяет ли реактив Толленса различить альдегиды и кетоны? Является ли реакция серебряного зеркала общей качественной реакцией на оксосоединения?
4. Напишите механизм реакции диспропорционирования формальдегида. Какое соединение обуславливает изменение окраски индикатора в опыте № 10 (диспропорционирование формальдегида)?

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ № 5
УИРС-1: ИДЕНТИФИКАЦИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ
И ИХ МОНОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ. КОНТРОЛЬНАЯ РАБОТА

Цель занятия: систематизировать знания особенностей строения реакционной способности и идентификации углеводородов и их производных, закрепить навыки экспериментального выполнения качественных реакций.

К контрольной работе студент должен знать:

- 1) основные принципы заместительной и радикально-функциональной номенклатуры ИУРАС;
- 2) взаимное влияние атомов в молекулах органических соединений;
- 3) виды пространственной изомерии;
- 4) классификацию, строение, свойства углеводородов, галогенуглеводородов, спиртов, фенолов, простых эфиров и их тиоаналогов, аминов, азо- и diaзосоединений, альдегидов и кетонов;

К контрольной работе студент должен уметь:

- 1) определять в молекулах углеводородов, галогенуглеводородов, спиртов, фенолов, простых эфиров и их тиоаналогов, аминов, азо- и diaзосоединений, альдегидов и кетонов реакционные центры, прогнозировать и сравнивать реакционную способность органических соединений данных классов,
- 2) записывать схемы и механизмы реакций, характерных для изученных классов органических соединений.

К УИРС студент должен уметь проводить качественные реакции для идентификации соединений:

гекс-1-ен, гекс-1-ин, гекс-2-ин, циклогексен;
бензол, толуол;
хлороформ;
спирты (пропан-1-ол, пропан-2-ол, бензиловый спирт, глицерин);
фенолы (фенол, прокатехин, резорцин);
первичный алифатический амин (глицин),
первичный ароматический амин (анестезин), N-метиланилин;
формальдегид (формалин), пропаналь, бензальдегид, ацетон, метилэтилкетон.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] С. 10–25, 35–74, 88–116, 157–232, 249–453, 514–557;
[3] С. 26–29, 68–84, 164–176;
[4] С. 101–129.

УЧЕБНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКАЯ РАБОТА-1

Примерные варианты экспериментальных задач:

№ 1. Приведите схемы качественных реакций, условия проведения и внешние признаки, позволяющие различить:

гекс-1-ен

гекс-1-ин

гекс-2-ин

Идентифицируйте предложенные соединения.

№ 2. Приведите схемы качественных реакций, условия их проведения и внешние признаки, позволяющие различить:

формальдегид, ацетон

фенол (растворы)

Идентифицируйте предложенные соединения.

№ 3. Приведите схемы качественных реакций, условия проведения и внешние признаки, позволяющие различить:

пирокатехин

этиловый спирт

этиленгликоль

Идентифицируйте предложенные соединения.

4 СЕМЕСТР

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ № 1 КАРБОНОВЫЕ УГОЛЬНАЯ И СУЛЬФОНОВЫЕ КИСЛОТЫ, ИХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ. ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ

Цели занятия:

- 1) изучить строение, свойства, химические и спектральные методы идентификации карбоновых и сульфоновых кислот и их функциональных производных;
- 2) научиться проводить качественные реакции на карбоновые и сульфоновые кислоты и их функциональные производные;
- 3) научиться собирать установку и выполнять органический синтез.

Вопросы для самоподготовки:

1. Общая характеристика карбоновых кислот. Физические и химические свойства. Реакции нуклеофильного замещения у sp^2 -гибридизированного атома углерода, образование функциональных производных карбоновых кислот.
3. OH-кислотные свойства моно- и дикарбоновых кислот. Реакции декарбоксилирования моно- и дикарбоновых кислот.
4. Отдельные представители карбоновых кислот.
5. Идентификация карбоновых кислот.
6. Реакции нуклеофильного замещения в ряду карбоновых кислот и их производных, представление о механизме, сравнительная характеристика ацилирующей способности.
7. Ангидриды и галогенангидриды кислот. Фталевый ангидрид. Фенолфталеин, индикаторные свойства. Галогенангидриды. Ацетилхлорид.
8. Сложные эфиры кислот. Кислотный и щелочной гидролиз; восстановление, аммонолиз, взаимодействие с металлорганическими соединениями.
9. Амиды кислот. Расщепление амидов гипобромитами и азотистой кислотой. Дегидратация в нитрилы. Гидролиз и восстановление нитрилов и амидов. Гидразиды карбоновых кислот. Гидроксамовые кислоты.
10. CН-Кислотные свойства карбоновых кислот и их производных: представление о механизме замещения α -атома водорода, реакции алкилирования, галогенирования, сложноэфирная конденсация. Синтез карбоновых кислот на основе малонового эфира.
11. Строение, химические свойства и применение в медицине функциональных производных угольной кислоты. Мочевина, её замещённые аналоги и олигомеры.
12. Сульфоновые кислоты. Кислотные свойства, образование солей. Десульфирование ароматических сульфокислот.
13. Функциональные производные сульфокислот: сульфонилхлориды, эфиры сульфоновых кислот, сульфонамиды.
14. Сульфаниловая кислота. Сульфаниламид (стрептоцид). Общий принцип строения сульфаниламидных лекарственных средств.

В результате изучения темы студент должен знать: классификацию, строение, свойства карбоновых и сульфоновых кислот и их производных.

В результате изучения темы студент должен уметь:

- 1) сравнивать реакционную способность карбоновых кислот и их производных, прогнозировать продукты реакции; записывать схемы и механизмы реакций;
- 2) проводить простейший органический синтез.

ЛИТЕРАТУРА

[1] С. 453–507, 510–514; [4] С. 152–153.

Письменные задания для работы на занятии

1. Напишите формулы соединений и сравните их кислотность:

а) бензойной, *o*-гидроксибензойной и *p*-гидроксибензойной кислот

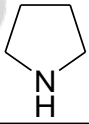
б) муравьиной, уксусной и щавелевой кислот

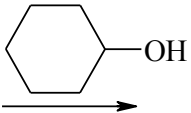
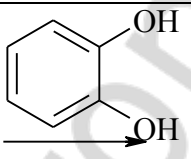
в) фталевой, терефталевой, 4-метоксибензойной кислот

г) муравьиной, бензойной, бензолсульфоновой кислот

Для бензолсульфоновой кислоты приведите пример реакций солеобразования с гидроксидом калия и бутиламино. Назовите образующиеся соли.

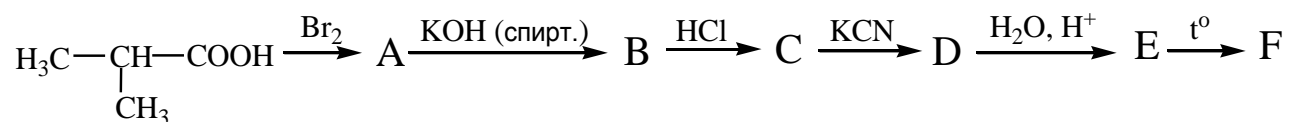
2. Напишите структурные формулы и реакции кислот и их производных. Дайте название продуктам реакции. Укажите тип реакции

Субстрат	Реагент	Продукт и тип реакции
уксусная кислота	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{H}^+$ →	
этилбензоат	2-метил- бутан-1-ол/ H^+ →	
метилбутират	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{MgBr}$ →	
метилбензоат	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{NH}_2$ →	
пропионил-хлорид	 →	
масляная кислота	SOCl_2 →	

акриламид	$\xrightarrow{\text{KOH/t}}$
метилметакрилат	$\xrightarrow{\text{полимеризация}}$
нитрил масляной кислоты	$\xrightarrow[\text{Pd}]{\text{H}_2}$
уксусный ангидрид	
фосген	

3. Напишите схемы и укажите продукты реакций, протекающих при нагревании щавелевой, янтарной и малоновой кислот:

4. Напишите схемы, укажите продукты и механизмы последовательности реакций:



5. Напишите схемы и назовите продукты реакций метансульфоновой кислоты с:

а) гидроксидом натрия

б) аммиаком

в) метиламином

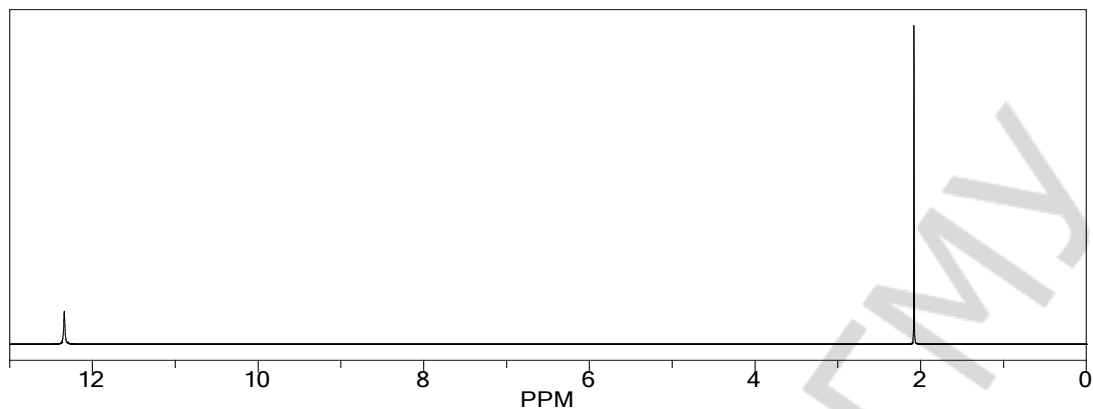
6. Рассмотрите механизм сложноэфирной конденсации:

а) метилпропаноата

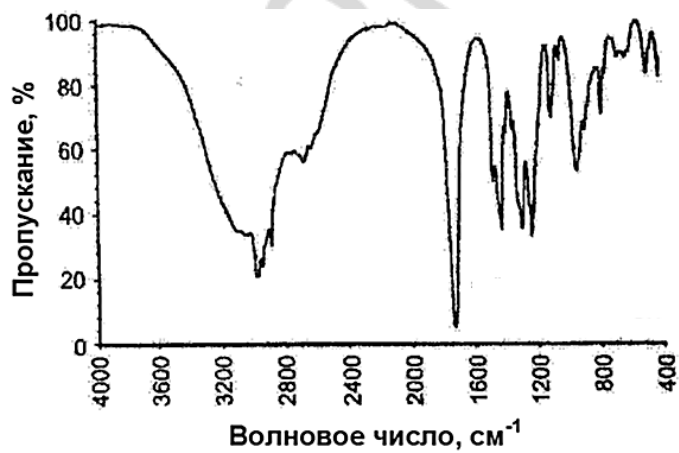
б) диэтиладипината

7. Приведите схему синтеза 2-метил-3-фенилпропановой кислоты на основе малонового эфира

8. Какому соединению соответствует ^1H ЯМР: муравьиная кислота, уксусная кислота, масляная кислота. Ответ обоснуйте.



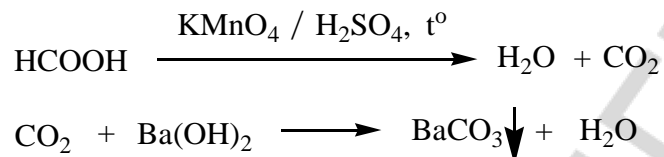
9. ИК-спектр соединения $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ изображен на рисунке. Определите строение соединения. Ответ поясните.



ЛАБОРАТОРНЫЕ ОПЫТЫ

Опыт 1. Окисление муравьиной кислоты

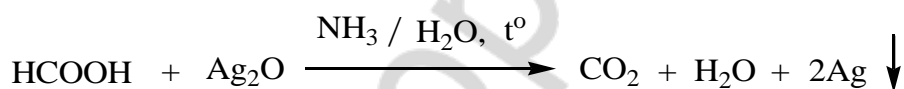
Окисление перманганатом калия. Поместите в первую пробирку 3 капли муравьиной кислоты*, 2 капли 10%-ного раствора серной кислоты (23) и 5 капель 2%-ного раствора перманганата калия (14). Плотнo закройте пробирку пробкой с газоотводной трубкой, конец которой опустите во вторую пробирку с 4-5 каплями баритовой воды*. Осторожно нагрейте первую пробирку до появления осадка во второй пробирке.



Внешний эффект: обесцвечивание раствора перманганата калия и появление осадка во второй пробирке.

Вывод: _____

Окисление гидроксидом диамминсеребра. В пробирку поместите 1 каплю 1%-ного раствора нитрата серебра* и 1 каплю 10%-ного раствора гидроксида натрия (21). Образовавшийся осадок оксида серебра растворите, прилив 2 капли 10%-ного раствора аммиака (38) и 2 капли воды. Затем в пробирку добавьте 3 капли муравьиной кислоты* и осторожно нагрейте. Какие изменения наблюдаются в пробирке?



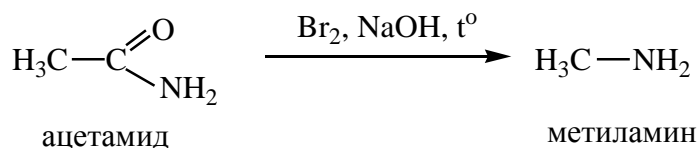
Внешний эффект: появление осадка серебра на стенках пробирки («серебряное зеркало»).

Вывод: _____

Опыт 2. Расщепление амидов кислот

Расщепление амидов кислот бромом в присутствии гидроксида натрия, т. е. гипобромитом натрия, называется перегруппировкой Гофмана и применяется для уменьшения длины углеродного скелета на один углеродный атом.

Поместите в первую пробирку 2 лопаточки ацетамида*, растворите его в 5 каплях воды. Прибавьте 5 капель бромной воды* и 5 капель концентрированного раствора гидроксида натрия (30), пробирку закройте пробкой с газоотводной трубкой, опущенной во вторую пробирку, содержащую 10 капель дистиллированной воды и 2 капли 2%-ного раствора сульфата меди(II) (26). Нагрейте над пламенем горелки первую пробирку до появления интенсивного сине-фиолетового окрашивания, что подтверждает наличие первичного амина.



Внешний эффект: появление сине-фиолетового окрашивания.

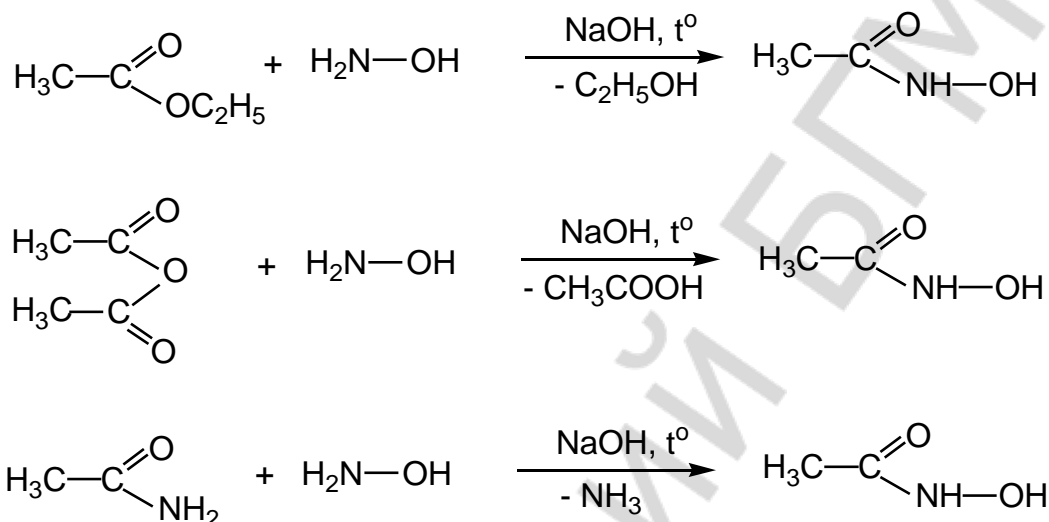
Вывод: _____

Опыт 3. Гидроксамовая проба на сложные эфиры, ангидриды и амиды кислот

В три пробирки поместите (в каждую отдельно) по 2 капли этилацетата, уксусного ангидрида и ацетамида. Добавьте в каждую по 2 капли 5% раствора гидроксилamina солянокислого* и 2 капли 10% NaOH (21). Нагрейте до начала кипения и охладите.

Добавьте в каждую пробирку несколько капель 10% HCl (9) до кислой реакции среды (по индикатору) и затем 1-2 капли 1% FeCl₃ (8).

Сделайте наблюдения об изменении цвета раствора в каждой пробирке. Какое вещество является причиной окрашивания?



Внешний эффект: появление бордового окрашивания в 1-й и 3-й пробирках и красного окрашивания во 2-й пробирке.

Вывод: _____

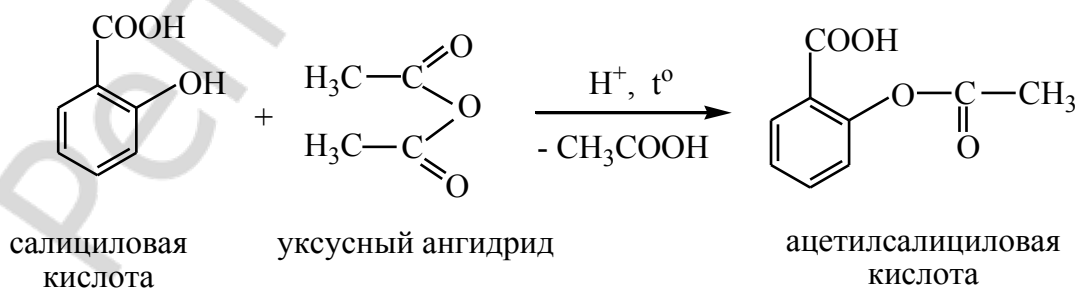
Опыт 4. Синтез ацетилсалициловой кислоты

Методика выполнения работы

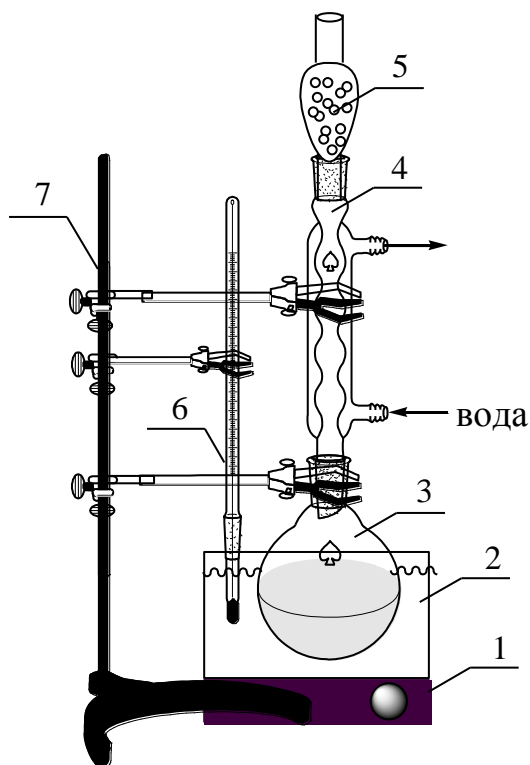
Синтез органического соединения состоит из двух главных операций:

1) собственно синтез и 2) выделение полученного продукта из реакционной смеси.

Схема реакции синтеза ацетилсалициловой кислоты:



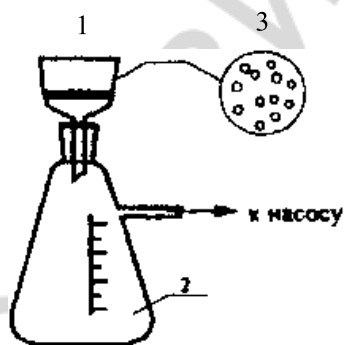
Собирают установку для синтеза как показано на рисунке.



- 1 - электроплитка
- 2 - баня
- 3 - круглодонная колба
- 4 - обратный холодильник
- 5 - хлоркальциевая трубка
- 6 - термометр
- 7 - штатив Бунзена с набором муфт (3 штуки) и лапок (3 штуки)

В круглодонную колбу объёмом 25–30 мл помещают 3,1 г салициловой кислоты, 6 мл уксусного ангидрида*, 6–8 капель H_2SO_4^* конц. (или 85% H_3PO_4). Колбу со смесью закрывают обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой. Смесью нагревают 60 минут на водяной бане при температуре 70–80 °С, затем увеличивают температуру бани до 90–95 °С и нагревают еще около 1 часа.

Смесь охлаждают в бане с ледяной водой до прекращения образования кристаллов. Кристаллы отделяют фильтрованием при пониженном давлении (фильтрование в «вакууме»). Для этого собирают прибор как показано на рисунке:



- 1 - керамическая воронка (воронка Бюхнера)
- 2 - толстостенная колба (колба Бунзена)
- 3 - фильтровальная бумага

Воронку соединяют плотно с толстостенной стеклянной колбой (для улучшения герметичности соединительную пробку воронки можно смочить водой). Основание воронки закрывают кружком фильтровальной бумаги, причем, диаметр кружка должно точно соответствовать внутреннему диаметру воронки. В воронку наливают небольшое количество растворителя, который используется в синтезе. Включают водоструйный насос и соединяют его с колбой. Фильтровальная бумага в воронке должна плотно «прилипнуть» к воронке.

Охлажденную смесь из колбы переносят в воронку Бюхнера. После полного отделения жидкости, кристаллы на фильтре промывают несколько раз (2–3 раза) холодной водой. Для этого отключают прибор от водоструйного насоса, смачивают кристаллы небольшим количеством холодной воды (должна получиться «кашица»), осторожно перемешивают и подключают насос до полного отделения жидкости от кристаллов. Промытые кристаллы ацетилсалициловой кислоты вместе с фильтровальной бумагой переносят в чистую чашку Петри и сушат на воздухе.

Сухой продукт взвешивают и рассчитывают выход «грязной» ацетилсалициловой кислоты.

Некоторые физико-химические свойства ацетилсалициловой кислоты.

Ацетилсалициловая кислота (салициловый эфир уксусной кислоты): $M=180,16$ г/моль; бесцветные кристаллы (иглы или пластинки); температура плавления $136,5$ °С, температура разложения 140 °С; малорастворима в холодной воде (0,25 г на 100 г воды), растворима в горячей воде, щелочных растворах, эфире, хлороформе, этаноле; малорастворима в бензоле.

В горячем водном растворе и хранении в условиях влажной атмосферы ацетилсалициловая кислота гидролизуется.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИТОГОВОГО УРОВНЯ ЗНАНИЙ

1. Объясните причину возможности протекания реакции «серебряного зеркала» у муравьиной кислоты.
2. Напишите механизм реакции синтеза аспирина из салициловой кислоты, протекающей в присутствии конц. серной кислоты. Классифицируйте реакцию по механизму и конечному результату. Назовите среди участвующих в реакции веществ – субстрат, реагент (его тип), катализатор. Объясните механизм катализа данной реакции. Почему в качестве катализатора в данном синтезе применяют концентрированную, а не разбавленную кислоту?
3. Почему кристаллы ацетилсалициловой кислоты появляются из реакционной смеси после ее охлаждения?
4. Почему для промывания кристаллов ацетилсалициловой кислоты на фильтре применяют не теплую (или горячую), а холодную воду?
5. Выскажите предположения о природе примесей в «грязной» ацетилсалициловой кислоте. Как доказать примесь салициловой кислоты в полученном «грязном» продукте синтеза?
6. Рассчитайте выход «грязной» ацетилсалициловой кислоты.

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ № 2
ГЕТЕРОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ.
ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОВ ОЧИСТКИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Цель занятия:

- 1) изучить строение, реакционную способность, спектральные методы идентификации гидрокси-, amino- и оксокарбоновых кислот как гетерофункциональных соединений;
- 2) научиться проводить качественные реакции на изученные классы соединений;
- 3) изучить методы очистки: кристаллизации, возгонки, перегонки.

Вопросы для самоподготовки:

1. Общая характеристика и химические свойства гидрокси-, amino- и оксокислот.
2. α -Аминокислоты. Строение и классификация протеиногенных аминокислот.
3. Стереизомерия. Амфотерность, изоэлектрическая точка. Образование хелатных соединений. Пептиды, белки. Частичный и полный гидролиз.
4. Специфические реакции α -, β -, γ -гидрокси- и аминокарбоновых кислот. Понятие о строении β -лактамных антибиотиков.
5. Биологически значимые аминокислоты и их производные. ГАМК (Аминалон). Пирацетам.
6. Отдельные представители гидроксикислот: молочная, винная, яблочная, лимонная.
7. Аминоспирты: 2-аминоэтанол, холин, ацетилхолин.
8. Аминофенолы. Катехоламины.
9. Гидроксibenзойные кислоты. Салициловая кислота: химические свойства как гетерофункционального соединения. Эфиры салициловой кислоты (метилсалицилат, фенолсалицилат, ацетилсалициловая кислота).
10. Отдельные представители фенолокислот: ПАСК, кумаровая и галловая кислоты.
11. Специфические свойства оксокислот. Кето-енольная таутомерия β -дикарбонильных соединений (ацетилацетон, ацетоуксусный эфир). Синтез карбонильных соединений на основе ацетоуксусного эфира.
12. Отдельные представители оксокислот: глиоксильная, пировиноградная, ацетоуксусная, щавелевоуксусная, α -кетоглутаровая кислоты.
13. Применение методов перекристаллизации и возгонки для очистки твердых веществ.

В результате изучения темы студент должен знать:

- 1) классификацию, строение, свойства гидрокси-, amino- и оксокарбоновых кислот и их функциональных производных;
- 2) технику безопасности при работе с легковоспламеняющимися жидкостями.

В результате изучения темы студент должен уметь:

- 1) прогнозировать реакционную способность гидрокси-, amino- и оксокарбоновых кислот и их функциональных производных, записывать схемы и механизмы соответствующих реакций;
- 2) выполнять качественные реакции на гидрокси-, α -amino- и оксокарбоновые кислоты и их функциональные производные;
- 3) выполнять очистку веществ методами перекристаллизации, возгонки и перегонки;
- 4) устанавливать чистоту вещества путем определения показателя преломления.

ЛИТЕРАТУРА

[1] С. 558–605; [3] С. 357–391; [4] С. 40–54, 57–66, 80–85.

Письменные задания для работы на занятии

1. Сравните кислотные свойства пропановой, 2-гидроксипропановой (молочной) и 3-гидроксипропановой кислот. Ответ поясните. Для самой сильной кислоты напишите реакции солеобразования, назовите продукты реакций

2. Обозначьте хиральный атом углерода в молекуле аланина (2-аминопропановой кислоты). Приведите D-, L-стереоизомеры данного соединения. Назовите их по R-, S-номенклатуре

3. Напишите стереоизомеры винной (2,3-дигидроксибутандиовой) кислоты. Обозначьте пары энантиомеров. Укажите, какие из стереоизомеров будут являться диастереомерами

4. Напишите схемы реакций, протекающих при нагревании в кислой среде:

а) 3-амино-3-метилбутановой кислоты

б) 4-гидроксипентановой кислоты. Обозначьте механизм и назовите продукты реакций.

5. Напишите реакции декарбосилирования для следующих аминокислот

а) гистидина

б) глутаминовой кислоты

в) серина

г) триптофана

Укажите условия протекания данных реакций и назовите продукты реакций.

6. Напишите схемы реакций, приводящих к получению валина из 3-метилбутановой кислоты.

Для полученного валина напишите следующие реакции:

а) с азотистой кислотой

б) с метанолом в кислой среде

в) с ацетилхлоридом

Назовите продукты данных реакций.

7. Напишите следующие пептиды:

а) Lys-Phe-Arg

б) Gly-Cys-Glu

в) Met-His-Pro

г) Ala-Ser-Trp

Обозначьте N- и C-конец пептидных цепей и укажите заряд в нейтральной среде.

8. Приведите схемы синтеза 3-метилгептановой кислоты (кислотное расщепление) и гептан-2,6-диона (кетонное расщепление) на основе ацетоуксусного эфира.

9. На основании спектроскопии ПМР различите соединения:

а) пропионовая кислота и молочная кислота

б) пропионовая кислота и аланин

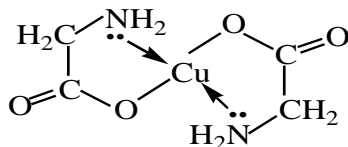
в) валин и глицин

Репозиторий БГМУ

ЛАБОРАТОРНЫЕ ОПЫТЫ

Опыт 1. Общие качественные реакции α -аминокислот

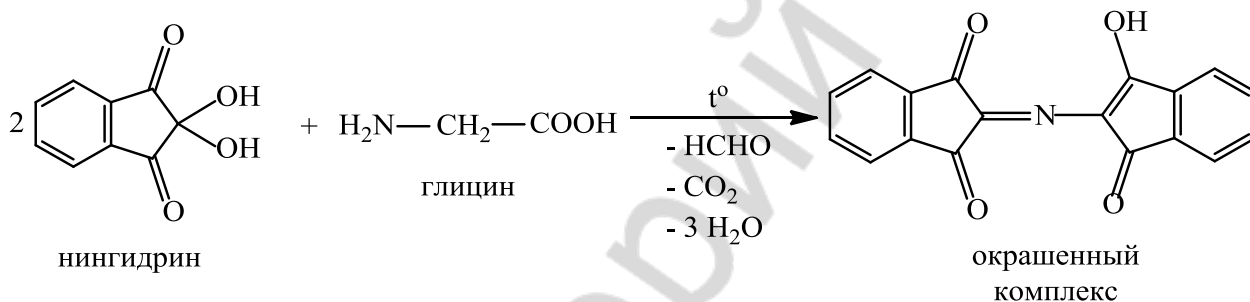
Образование комплексных солей меди(II). В пробирку поместите около 1 мл 1%-ного раствора глицина (6). Добавьте на кончике лопаточки оксид меди(II) CuO (45) и смесь нагрейте. Раствор приобретает синюю окраску.



Внешний эффект: появление синего окрашивания.

Вывод: _____

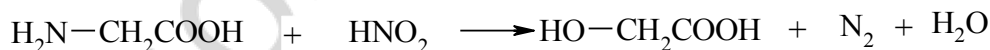
Реакция с нингидрином. В пробирку поместите 4 капли 1%-ного раствора глицина (6) и 2 капли 0,1%-ного раствора нингидрина*. Содержимое пробирки нагрейте до появления сине-красного окрашивания.



Внешний эффект: появление сине-фиолетового окрашивания.

Вывод: _____

Реакция с азотистой кислотой. В пробирку поместите по 5 капель 1%-ного раствора глицина (6) и 5%-ного раствора нитрита натрия (34). Добавьте 2 капли концентрированной хлороводородной кислоты* и осторожно взболтайте. Наблюдается выделение пузырьков газа.

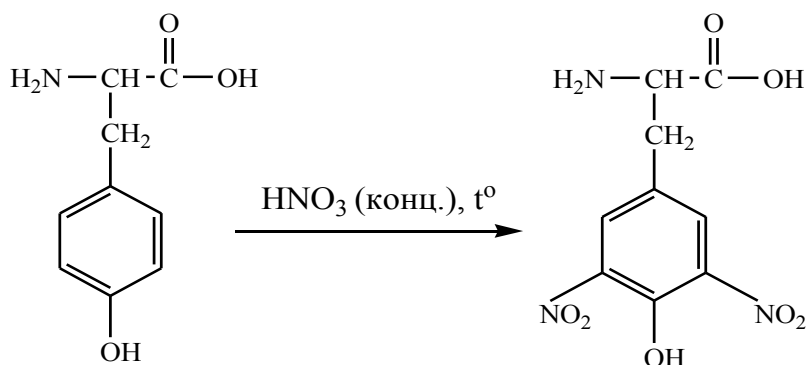


Внешний эффект: появление пузырьков газа.

Вывод: _____

Опыт 2. Ксантопротеиновая реакция обнаружения ароматических аминокислот

В пробирку поместите 5 капель 1%-ного раствора тирозина (46) и 3 капли концентрированной азотной кислоты*. Смесь нагрейте до появления желтого окрашивания. Пробирку охладите, затем добавьте 10%-ный раствор гидроксида натрия (21) до появления оранжевого окрашивания.

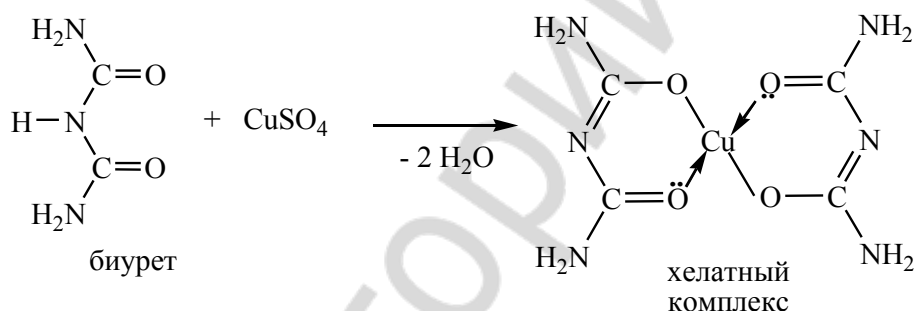


Внешний эффект: появление желтой окраски, которая при добавлении раствора гидроксида натрия переходит в оранжевую.

Вывод: _____

Опыт 3. Качественные реакции пептидов и белков

Биуретовая реакция. В пробирку поместите 5 капель раствора яичного белка (28), 5 капель 10%-ного раствора гидроксида натрия (21) и по стенке добавьте 1–2 капли 2%-ного раствора сульфата меди(II) (26). Появляется красно-фиолетовое окрашивание.



Внешний эффект: появление красно-фиолетового окрашивания.

Вывод: _____

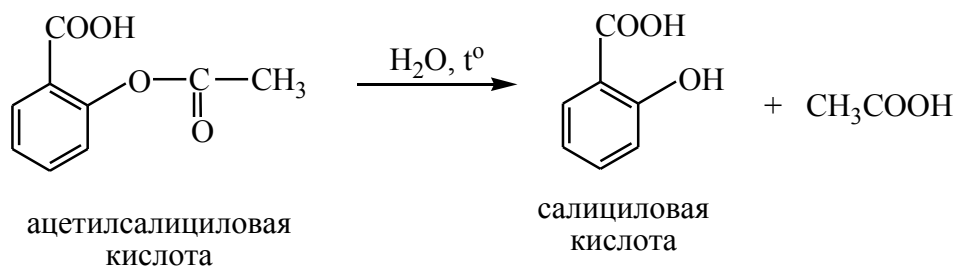
Ксантопротеиновая реакция. В пробирку поместите 10 капель раствора яичного белка (28) и 2 капли концентрированной азотной кислоты*. Смесь осторожно нагрейте, непрерывно встряхивая. Раствор и осадок окрашивается в желтый цвет. Пробирку охладите и добавьте 10%-ный раствор гидроксида натрия (21) до появления оранжевого окрашивания.

Внешний эффект: появление желтого, переходящего в оранжевый окрашивания.

Вывод: _____

Опыт 4. Гидролиз ацетилсалициловой кислоты

В пробирку поместите несколько кристаллов ацетилсалициловой кислоты* и добавьте 10 капель воды при встряхивании до полного их растворения. Разделите раствор на две пробирки. В первую пробирку прибавьте одну каплю 1%-ного раствора хлорида железа (III) (8). Раствор во второй пробирке прокипятите в течение 30 с на небольшом пламени горелки, охладите и прибавьте 1 каплю 1%-ного раствора хлорида железа (III) (8).

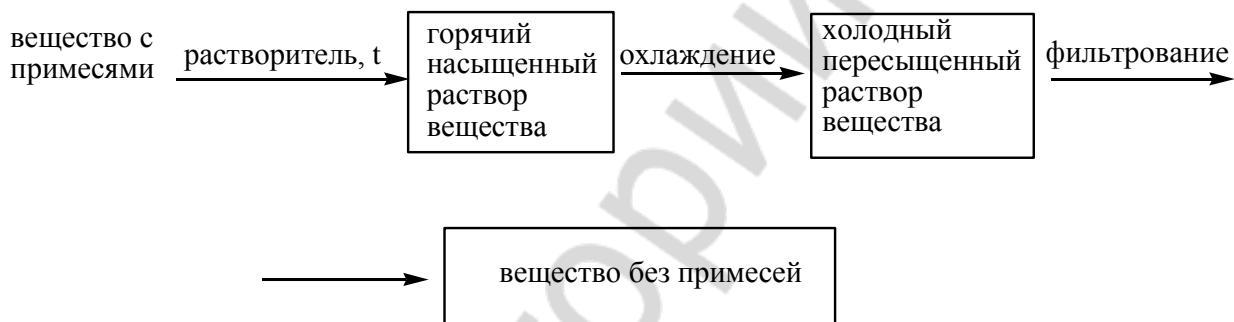


Внешний эффект: появление фиолетового окрашивания во второй пробирке.

Вывод: _____

Опыт 5. Очистка ацетилсалициловой кислоты методом перекристаллизации

Метод перекристаллизации (повторной кристаллизации) заключается в том, что «грязное» вещество (вещество с примесями) сначала растворяют при нагревании в необходимом объеме подходящего растворителя и получают горячий насыщенный раствор вещества. После его охлаждения получают пересыщенный раствор. Избыток вещества кристаллизуется и образует осадок, который отделяют фильтрованием.



Примеси остаются в холодном растворе (маточный раствор), который для примесей является разбавленным. Таким образом, метод перекристаллизации основан на обратимости процессов растворения и осаждения (кристаллизации), температурной зависимости растворимости вещества и различия в растворимости веществ.

Метод перекристаллизации широко применяется для очистки твердых веществ. По качеству очистки это один из лучших «физических» методов. Недостатком метода перекристаллизации являются относительно большие потери вещества в маточном растворе и при дополнительном фильтровании горячего раствора.

Работа по очистке твердого вещества методом перекристаллизации состоит из пяти этапов:

- 1) выбор хорошего растворителя для перекристаллизации;
- 2) получение горячего насыщенного раствора очищаемого вещества в выбранном растворителе;
- 3) «горячее» фильтрование насыщенного раствора (выполняется, если горячий раствор содержит видимые твердые примеси);
- 4) охлаждение фильтрата и кристаллизация очищаемого вещества;
- 5) отделение кристаллического вещества от маточного раствора.

Этап 1. Выбор растворителя.

«Хороший» для перекристаллизации растворитель соответствует требованиям:

- плохо растворяет вещество при комнатной температуре;
- хорошо растворяет вещество при нагревании;
- обеспечивает эффективную кристаллизацию вещества из холодного пересыщенного раствора.

Методика выбора «хорошего» растворителя:

- 1) небольшое количество вещества, которое предполагается перекристаллизовать, помещают в пробирку (0,5–1,0 шпателя);
- 2) добавляют 2–3 капли растворителя, встряхивают и наблюдают результат;
- 3) если вещество растворяется, то данный растворитель не подходит («плохой»);
- 4) если растворение идет плохо, пробирку осторожно нагревают (на водяной или другой подходящей бане или пламени спиртовки) до полного растворения пробы;
- 5) если растворение при нагревании не произошло, растворитель тоже «плохой» (можно проверить результат, добавив дополнительно 1–2 капли растворителя);
- 6) если при нагревании произошло растворение, пробирку с горячим раствором охлаждают (проточная вода, лед), протирая стеклянной палочкой о стенки пробирки: если растворитель «хороший», то происходит быстрая кристаллизация вещества из раствора.

Задание: выберите растворитель для перекристаллизации ацетилсалициловой кислоты (предложены – вода, этанол, бензол)

Этап 2. Получение горячего насыщенного раствора вещества.

Возможны два варианта действий:

- а) перекристаллизовывают известное вещество: тогда по справочным данным вычисляют объем растворителя для перекристаллизации;

Пример: нужно перекристаллизовать 1,2 г бензойной кислоты из воды.

Данные справочника: растворимость бензойной кислоты в горячей воде при 75 °С составляет 2,2 г на 100г воды.

$$\begin{array}{l} 100 \text{ г H}_2\text{O} \text{ — } 2,2 \text{ г бензойной кислоты} \\ x \text{ — } 1,2 \text{ г} \end{array}$$

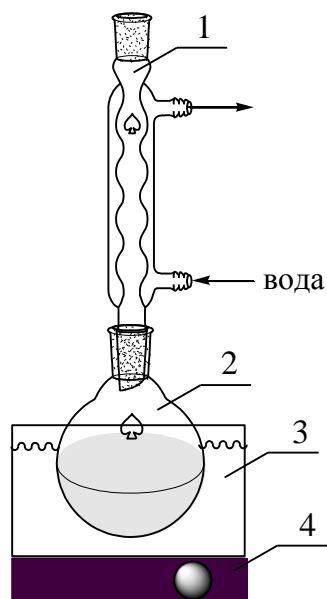
$$m(\text{H}_2\text{O}) = \frac{100 \times 1,2}{2,2} = 54,5 \text{ г} \quad V(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{\rho(\text{H}_2\text{O})} = 54,5 \text{ мл}$$

$$\rho(\text{H}_2\text{O}) = 1 \text{ г/мл}$$

Вычисленный объем воды и навеску 1,2 г бензойной кислоты помещают в прибор для перекристаллизации и нагревают до растворения;

- б) при перекристаллизации неизвестного вещества, отсутствии данных о растворимости или невозможности точно взять навеску действуют по следующей схеме:

1. Закрепляют на штативе Бунзена колбу (круглодонная или коническая).
2. Помещают в колбу все вещество и добавляют к нему известный небольшой объем растворителя (вещество в колбе должно быть лишь слегка «влажным»).
3. Собирают прибор.



- 1 - холодильник;
 2 - колба с веществом;
 3 - водяная баня;
 4 - электроплитка

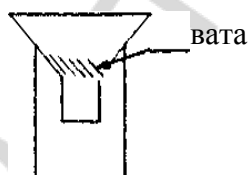
4. Нагревают колбу до кипения растворителя (растворитель «скапывает» с внутренней трубки холодильника).
5. Если растворения не произошло, то добавляют растворитель небольшими известными объемами (например, по 1 мл, по 0,5 мл) через холодильник; каждый раз снова нагревают до кипения; операцию повторяют до полного растворения вещества.

Задание: получите горячий насыщенный раствор 5 г ацетилсалициловой кислоты в воде, если ее растворимость в воде при 20 °С равна 0,25 г на 100 г воды, а количественная характеристика растворимости в горячей воде не известна.

Этап 3. «Горячее» фильтрование насыщенного раствора.

Производится, если горячий раствор содержит нерастворившиеся примеси.

Для «горячего» фильтрования можно использовать специальные воронки с обогревом или обычную стеклянную воронку с укороченным основанием:



Фильтруют через складчатый фильтр или небольшое количество ваты.

Методика работы при «горячем» фильтровании:

1. Выключают электроплитку.
2. Убирают холодильник (поднимают по штативу вверх).

3. Снимают горячую колбу (осторожно!), и быстро выливают ее содержимое на фильтр в воронку, обязательно придерживая вату-фильтр стеклянной палочкой.

4. Фильтр слегка отжимают палочкой.

Задание: проверьте полученный горячий насыщенный раствор ацетилсалициловой кислоты на содержание видимых твердых примесей; выполните «горячее» фильтрование раствора, если это необходимо.

Этап 4. Охлаждение маточного раствора (или фильтрата) и кристаллизация вещества.

Колбу (стакан) с горячим раствором помещают в охлаждающую баню (холодная вода, снег, вода/лед и другие охлаждающие смеси), накрывают стеклом или чашкой Петри и оставляют на некоторое время.

Этап 5. Отделение кристаллизованного вещества от маточного раствора осуществляют фильтрованием при пониженном давлении на воронке Бюхнера или системе, собранной из колбы, переходника и стеклянного фильтра Шотта.

Осадок с фильтром вынимают из воронки, помещают на лист бумаги. После снятия с фильтра осадок высушивают (в случае ацетилсалициловой кислоты можно при нагревании в сушильном шкафу при температуре 60–70 °С).

Чистое вещество взвешивают и определяют его выход.

Задание: выполните охлаждение горячего раствора ацетилсалициловой кислоты, ее кристаллизацию и отделение от маточного раствора.

Опыт 6. Очистка бензойной кислоты методом возгонки

Очистка вещества методом его возгонки состоит в последовательном испарении твердого вещества и конденсации его паров в твердую фазу.

Твердое вещество → пар → твердое вещество

Возгоняются вещества, давление пара которых над твердой фазой достаточно велико при температурах ниже их температуры плавления. Поэтому температура возгонки таких веществ ниже температуры плавления.

Очистка методом возгонки для веществ, способных возгоняться, имеет ряд преимуществ: осуществляется при относительно более низких температурах (в сравнении с перегонкой) и имеет высокий выход (в сравнении с перекристаллизацией).

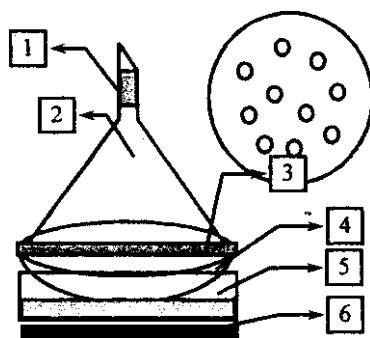
Возгонка можно проводить в 2-х вариантах: 1) при атмосферном давлении; 2) при пониженном давлении. В последнем варианте температура возгонки понижается.

Методика работы

Работа состоит из 3-х этапов: подготовки вещества; сборки и загрузки прибора; выполнения возгонки.

1. Подготовка вещества: вещество следует тщательно измельчить перетиранием его на предметном стекле шпателем (небольшое количество) или в фарфоровой ступке.

2. Собирают прибор в соответствии со схемой:



- 1 – вата;
- 2 – стеклянная воронка (конденсатор паров);
- 3 – фильтровальная бумага с отверстиями;
- 4 – фарфоровая чашка с возгоняемым веществом;
- 5 – баня;
- 6 – электроплитка.

Измельченное вещество помещают в прибор для возгонки тонким слоем.

3. Выполнение возгонки: включают нагревание, доводят температуру бани до начала возгонки (на холодной поверхности воронки, появляются первые кристаллы); затем температуру бани поддерживают постоянной (максимальная температура опыта ограничена возможностью разложения возгоняемого вещества); чистое вещество собирают с конденсатора, взвешивают и определяют выход возгонки.

Задание: выполните очистку 0,5 г бензойной кислоты ее возгонкой.

Опыт 7. Очистка и разделение органических веществ методом перегонки

Задание: выполнить очистку методом простой перегонки 20 мл растворителя.

При нагревании до кипения жидкость испаряется и превращается в пар. Если эти пары отводить по трубке, а затем охлаждать, происходит конденсация паров, и жидкость собирают приемнике. Такой процесс называется перегонкой жидкости. Если вещества имеют разные температуры кипения, их можно разделить методом перегонки. Перегонку также используют для очистки жидкостей от примесей. Необходимыми условиями использования данного метода разделения является устойчивость веществ к нагреванию до температуры его кипения, достаточная разница в температурах их кипения, отсутствие в данных условиях азеотропных смесей.

Перегоняют жидкости, как при атмосферном, так и при пониженном давлении (перегонка в «вакууме»). Понижение давления уменьшает температуру перегонки. В этих условиях возможна очистка веществ, которые в обычных условиях являются твердыми или неустойчивы к значительному нагреванию.

Для очистки и разделения жидкостей с сильно отличающимися температурами кипения (более 80–100°C) применяют простую перегонку. Если разница в температурах кипения меньше, а требования к очистке высокие, применяют фракционную перегонку. Для перегонки высококипящих жидкостей, которые не смешиваются с водой, применяют перегонку с водяным паром. Этот вид перегонки является альтернативой перегонки при пониженном давлении и в ряде случаев дает лучшие результаты очистки.

Собирают прибор в соответствии с его схемой.

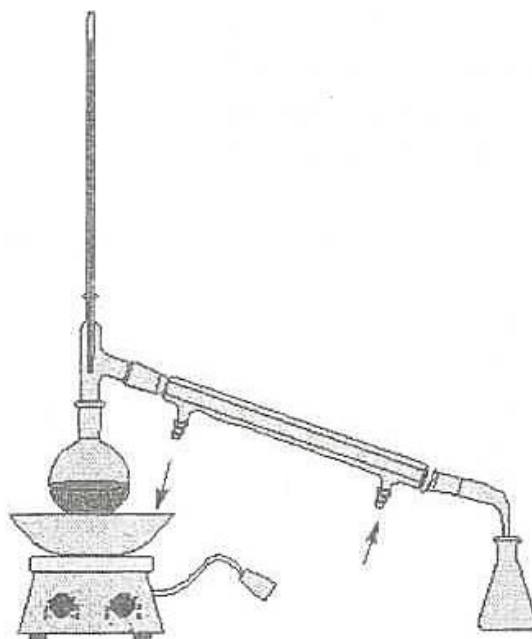


Схема установки для прямой перегонки

Для этого:

1) электроплитку с баней закрепляют на штативе с помощью муфты и кольца на высоте, приблизительно, равной высоте бани; выбор теплоносителя бани определяется температурой кипения перегоняемой жидкости;

2) колба Вюрца закрепляется на штативе на уровне бани;

3) на втором штативе закрепляется наклонно холодильник;

4) штатив с холодильником помещается рядом с первым штативом; высота и наклон холодильника регулируется так, чтобы они соответствовали отводной трубке колбы; соединяют холодильник с колбой; заполняют рубашку холодильника водой (вода должна вытекать из верхнего шланга тонкой спокойной струей);

5) аллонж закрепляется на холодильник; конец аллонжа должен входить в колбу приемник.

Прибор должен быть собран без перекосов и напряжений. В местах соединений сборка должна быть особенно качественной.

В колбу Вюрца объемом 50 мл с помощью воронки помещают 20 мл очищаемого жидкого вещества, добавляют кусочек простой керамики (центры кипения обеспечивают равномерное кипение жидкости, их можно помещать только в холодную жидкость). Жидкость в колбе должна занимать не более $2/3$ объема колбы. Колбу Вюрца закрывают пробкой с термометром и нагревают на водяной бане. «Шарик» термометра должен находиться на высоте отводной трубки колбы, либо чуть ниже.

Если в процессе повышения температуры отгоняется органическое вещество, его собирают в первый приемник. При установлении постоянной температуры собирают чистую фракцию перегоняемой жидкости в другой приемник, одновременно фиксируют в отчете температуру начала перегонки. Чистую жидкость собирают в интервале $2-3$ °С. По окончании перегонки отмечают в отчете температуру окончания перегонки. Отбор фракции прекращается, когда в колбе Вюрца остается $2-3$ мл жидкости.

Измеряют объем чистого продукта, рассчитывают выход перегонки.

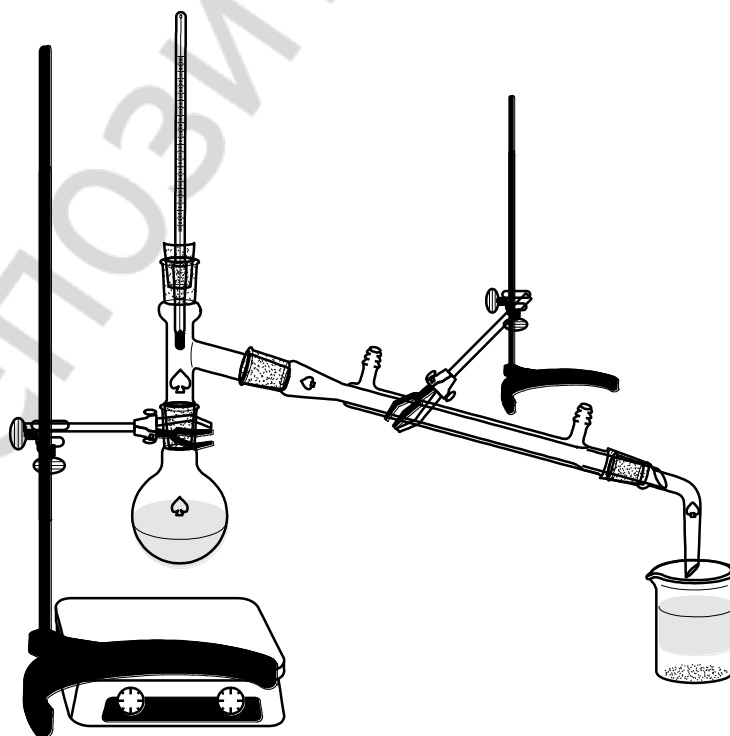
Задание: выполнить фракционную перегонку смеси двух жидких органических веществ, измерить температуру перегонки и объем каждой фракции.

Фракционная (иначе дробная) перегонка применяется для разделения смеси жидкостей, которые имеют близкие температуры кипения. Такие смеси при перегонке, как правило, образуют несколько фракций, отличающихся температурным интервалом и составом собираемого дистиллята. Поэтому собирают несколько фракций, используя набор колб-приемников для крайних и промежуточных фракций. Так, если некоторая двухкомпонентная смесь перегоняется при температуре от 80 до 90 °С, можно собрать, например, пять фракций, каждую с температурным интервалом кипения два градуса (80–82 °С, 82–84 °С и т. д.). Первые фракции обогащены легколетучим компонентом, последние – высококипящим. Полученные фракции, каждую отдельно, снова перегоняют. Так поступают несколько раз.

Для увеличения эффективности разделения жидкостей в приборе для фракционной перегонки обязательно используется дефлегматор. Дефлегматор создает условия для многократного повторения процесса конденсации и испарения, поэтому в парах содержание легкокипящего компонента существенно увеличивается, а высококипящая жидкость конденсируется и возвращается в перегонную колбу.

В приборе для фракционной перегонки, вместо колбы Вюрца, применяют круглодонную колбу, в которую вставляют дефлегматор с отводной трубкой (или с насадкой) для соединения с холодильником. Собирают прибор в соответствии с его схемой. Сборка прибора для фракционной перегонки в общих чертах аналогична сборке прибора для простой перегонки.

В круглодонную колбу объемом 50–100 мл помещают 30 мл смеси органических растворителей, центры кипения. Затем колбу с жидкостью закрывают дефлегматором; для этого дефлегматор сначала закрепляют на штативе (с помощью лапки с муфтой) точно над колбой, затем ослабляют зажим лапки и опускают дефлегматор до контакта с колбой. Дефлегматор закрывают термометром и соединяют с холодильником.

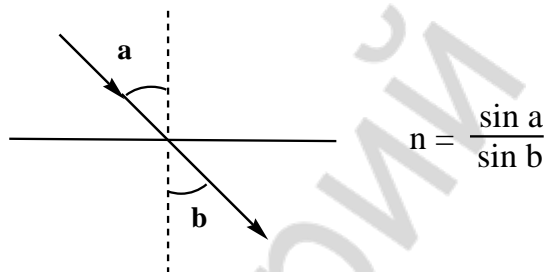


Смесь нагревают на воздушной бане на плитке, собирая в первый приемник фракцию до установления постоянной температуры, во второй приемник – чистую низкокипящую органическую жидкость, в третий – смесь растворителей, которая отгоняется до установления второй постоянной температуры, в четвертый – собирают чистую высококипящую жидкость. Каждую чистую фракцию собирают в интервале не более 3 °С. В отчет записывают температуры кипения всех четырех фракций. Отбор фракций прекращается, когда в перегонной колбе остается 2–3 мл жидкости.

Опыт 8. Определение показателя преломления

Задание: 1) выполнить измерение показателя преломления предложенных растворителей; 2) сделать вывод о качестве (степени чистоты) растворителей.

Показатель преломления n – величина, в данных условиях постоянная для вещества, равная отношению синусов угла падения света на поверхность раздела двух сред и угла преломления света:



Показатель преломления определяется природой вещества и внешними условиями: температурой, длиной волны света и некоторыми другими причинами. У органических жидкостей с ростом температуры на 1° показатель преломления уменьшается на 0,0005 (или 0,0001); с понижением температуры показатель преломления увеличивается на 0,0005 (или 0,0001).

Измерение показателя преломления проводят в монохроматическом свете. Обычно, показатель преломления дается для спектральной D-линии (λ 589 нм) желтого натриевого пламени. Критерием чистоты служит совпадение показателя преломления исследуемого препарата с данными справочника до 0,0001–0,0002. Для идентификации вещества обычно считается удовлетворительным совпадение показателей до 0,001–0,002.

Порядок работы с рефрактометром

1. Открывают призмный блок.
2. С помощью пипетки на горизонтальную грань измерительной призмы, не касаясь ее концом поверхности стекла, наносят 1–2 капли исследуемой жидкости.

3. Закрывают блок.

4. Выполняют измерение показателя преломления.

Для этого:

- 1) наводят зрительную трубку на границу света и тени;
 - 2) добиваются уничтожения окраски граничной линии;
 - 3) устанавливают перекрестье на границу светлого и темного полей;
 - 4) производят отсчет по шкале показателя преломления.
5. Открывают призмный блок.

6. Вытирают (промокают) рабочие поверхности чистой фильтровальной бумагой, осторожно, не нажимая на поверхности.

7. Призмы промывают несколькими каплями подходящего растворителя и вновь вытирают.

8. Оставляют открытым призмный блок для просушки на некоторое время.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИТОГОВОГО УРОВНЯ ЗНАНИЙ

1. Для каких классов соединений характерна реакция с солями меди(II) приводящая к образованию комплексных солей меди(II)? Может ли данная реакция использоваться для количественного определения аминокислот?

2. Какое практическое применение имеет реакция аминокислот с нигдрином?

3. Органические соединения каких классов будут мешать определению аминокислот методом Ван Слайка (реакцией с азотистой кислотой)?

4. Объясните, какая из двух аминокислот, тирозин или фенилаланин, легче вступает в кантопротеиновую реакцию.

5. Чем обусловлено появление желтых пятен на коже при попадании на нее концентрированной азотной кислоты?

6. О наличии какого структурного фрагмента свидетельствует положительная проба с хлоридом железа (III) одного из продуктов гидролиза ацетилсалициловой кислоты?

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ № 3
УГЛЕВОДЫ.
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ ВЕЩЕСТВА

Цель занятия:

- 1) изучить строение, свойства, химические и спектральные методы идентификации моно- и полисахаридов;
- 2) научиться проводить качественные реакции на отдельные моно- и полисахариды;
- 3) научиться определять температуру плавления вещества, пользоваться справочной литературой для возможности использования метода определения температуры плавления органических соединений для идентификации твердых веществ.

Вопросы для самоподготовки:

1. Классификация и стереоизомерия моносахаридов (D- и L-ряды).
2. Цикло-оксо-таутомерия. Фуранозы, пиранозы. α - и β -Аномеры. Формулы Фишера. Формулы Хеуорса.
3. Мутаротация. Конформации циклических форм моносахаридов.
4. Химические свойства моносахаридов: образование гликозидов, простых и сложных эфиров; окисление моносахаридов; реакции восстановления; изомеризация в щелочной среде.
5. Важнейшие представители моносахаридов и их производных: D-ксилоза, D-рибоза, 2-дезоксид-рибоза, D-глюкоза, D-галактоза, D-манноза, D-фруктоза, D-глюкозамин, D-сорбит, ксилит, D-глюкуроновая кислота, D-галактуриновая кислота, D-глюконовая кислота, аскорбиновая кислота (витамин С).
6. Общая характеристика олигосахаридов.
7. Восстанавливающие дисахариды. Строение и номенклатура. Цикло-оксо-таутомерия.
8. Реакционная способность отдельных представителей дисахаридов: мальтозы, целлобиозы, лактозы, лактулозы, сахарозы.
9. Общая характеристика полисахаридов. Физические и химические свойства гомо- и гетерополисахаридов.
10. Сложные и простые эфиры целлюлозы: ацетаты, нитраты, метил-, карбоксиметил- и диэтиламиноэтилцеллюлоза.
11. Представители полисахаридов: крахмал, целлюлоза, декстраны, инулин, пектиновые вещества. Гидролиз полисахаридов и их производных.

В результате изучения темы студент должен знать: классификацию, строение, свойства и реакционную способность моно- и полисахаридов.

В результате изучения темы студент должен уметь:

- 1) записывать формулы важнейших моносахаридов в открытой и циклической формах (по Фишеру и по Хеуорсу);
- 2) прогнозировать реакционную способность моно- и полисахаридов, записывать схемы и механизмы соответствующих реакций;
- 3) выполнять качественные реакции на моно- и полисахариды;
- 4) определять температуру плавления вещества и использовать метод определения температуры плавления органических соединений для идентификации твердых веществ.

ЛИТЕРАТУРА

[2] С. 96–156 [3] С. 453–483 [4] С. 80–83.

Письменные задания для работы на занятии

1. Напишите схему таутомерных превращений, происходящих при растворении в воде α -D-глюкопиранозы и назовите все таутомерные формы

2. Напишите формулы моносахаридов:

а) β -D-галактопиранозы

б) β -2-дезоксид-рибофуранозы

3. Напишите схемы реакций восстановления

а) D-ксилозы

б) D-фруктозы

в) D-глюкозы

Назовите продукты реакций.

4. Напишите схему реакции получения D-глюкуроновой кислоты из D-глюкозы. Укажите биологическую роль уроновых кислот. Могут ли уроновые кислоты образовывать таутомерные циклические формы? Ответ обоснуйте.

5. Напишите схему и назовите продукт окисления D-глюкозы мягким окислителем

6. Напишите схему получения D-галактаровой кислоты из D-галактозы.

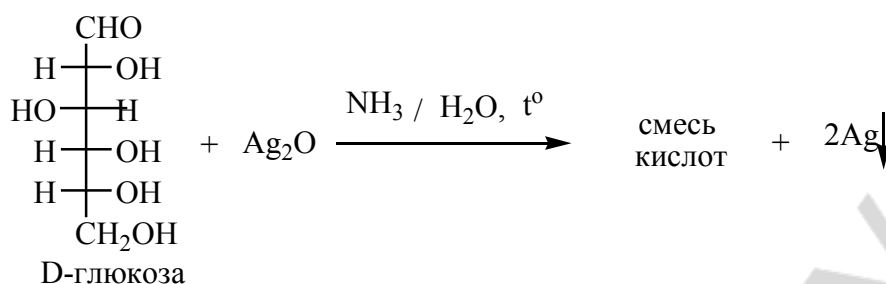
7. Напишите реакцию взаимодействия D-глюкопиранозы и анилина. Назовите полученный продукт.

8. Напишите структурную формулу лактозы. Назовите дисахарид по номенклатуре IUPAC. Укажите тип связи между моносахаридными остатками. Является ли данный дисахарид восстанавливающим? Ответ поясните соответствующей реакцией. Может ли лактоза подвергаться таутомерным превращениям? В случае утвердительного ответа изобразите соответствующие таутомерные формы.

9. Напишите структурную формулу сахарозы. Назовите дисахарид. Укажите тип связи между моносахаридными остатками. Обладает ли сахароза восстановительными свойствами? Ответ поясните. Может ли данный дисахарид подвергаться таутомерным превращениям? Ответ поясните.

10. Охарактеризуйте строение крахмала. Изобразите конформацию мономера данного биополимера. Укажите значение крахмала для организма человека и его роль в фармации.

11. Охарактеризуйте строение гликогена и изобразите его структурные фрагменты. Укажите типы связей между моносахаридными остатками. Укажите значение гликогена для организма человека.

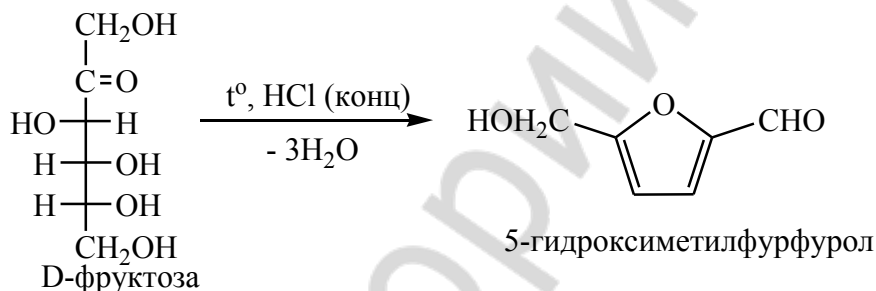


Внешний эффект: появление «серебряного зеркала» на стенках пробирки.

Вывод: _____

Опыт 4. Реакция Селиванова на фруктозу

В две пробирки поместите по 2 капли 1%-ного раствора резорцина (17) и концентрированной хлороводородной кислоты. В первую пробирку добавьте 2 капли 0,5%-ного раствора D-фруктозы (56), во вторую – 2 капли 0,5%-ного раствора D-глюкозы (54). Пробирки погрузите в кипящую водяную баню на 3–5 мин. В первой пробирке раствор приобретает красную окраску, во второй пробирке за это время заметного окрашивания не проявляется (оно может возникнуть только при длительном нагревании).



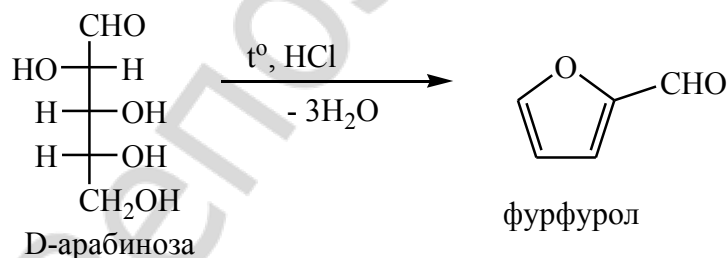
Образующийся из фруктозы фурфурол даёт окрашенный аддукт с резорцином.

Внешний эффект: появление красного окрашивания в первой пробирке.

Вывод: _____

Опыт 5. Качественная реакция на пентозы

Поместите в пробирку несколько кристаллов пентозы и 1 каплю концентрированной хлороводородной кислоты*.



На полоску фильтровальной бумаги нанесите в одну точку по 1 капле анилина и 10%-ной уксусной кислоты (36). Положите полоску на отверстие пробирки с приготовленной смесью и нагрейте пробирку. Обратите внимание на изменения, происходящие на бумаге.

Внешний эффект: ярко-красное окрашивание фильтровальной бумаги.

Вывод: _____

Опыт 6. Отсутствие восстановительной способности у сахарозы

В пробирку поместите 1 каплю 1%-ного раствора сахарозы (57) и 6 капель 10%-ного раствора гидроксида натрия (21). Смесь разбавьте 5-6 каплями воды и добавьте 1 каплю 2%-ного раствора сульфата меди(II) (26). Образуется прозрачный раствор комплексной соли меди(II) с сахарозой, имеющий интенсивную синюю окраску. Разделите раствор по двум пробиркам. Одну из них нагрейте до кипения, но не кипятите. Изменения окраски раствора не происходит (сравните с пробиркой, которую не нагревали).

Внешний эффект: отсутствие изменения окраски в пробирке при нагревании.

Вывод: _____

Опыт 7. Восстановительная способность лактозы

Аналогично предыдущему проделайте опыт с 1 каплей 1%-ного раствора лактозы (58). Полученный синий раствор комплексной соли меди(II) с лактозой разделите по двум пробиркам, одну из них нагрейте до кипения. Окраска раствора меняется на желто-красную.

Внешний эффект: синяя окраска раствора меняется на желто-красную.

Вывод: _____

Опыт 8. Качественная реакция на крахмал

В пробирку поместите 5 капель 0,5%-ного крахмального клейстера* и 1 каплю раствора йода в йодиде калия (47), разбавленного водой до светло-желтой окраски. Раствор приобретает синюю окраску. При нагревании раствора окраска исчезает; при охлаждении - окраска появляется вновь.

Внешний эффект: появление синей окраски крахмального клейстера, которая исчезает при нагревании и появляется вновь при охлаждении.

Вывод: _____

Опыт 9. Кислотный гидролиз крахмала

В пробирку поместите 1 каплю 0,5%-ного раствора крахмального клейстера*. Добавьте 2 капли 10%-ного раствора серной кислоты (23) и поместите пробирку в кипящую водяную баню. Смесь становится прозрачной примерно через 20 мин. Пипеткой нанесите 1 каплю гидролизата на предметное стекло и добавьте 1 каплю раствора йода в йодиде калия (47), разбавленного водой до светло-желтой окраски. Если проба не дает положительной йод-крахмальной реакции, добавьте в пробирку 8 капель 10%-ного раствора гидроксида натрия (21) до создания щелочной среды. Затем добавьте 1 каплю 2%-ного раствора сульфата меди(II) (26) и осторожно нагрейте пробирку до кипения. Окраска раствора изменяется на желто-красную.

Внешний эффект: появление желто-красного окрашивания при нагревании.

Вывод: _____

Опыт 10. Определение температуры плавления ацетилсалициловой кислоты

Температура плавления вещества является одной из важнейших физических констант. Индивидуальное вещество плавится в узком (приблизительно 0,5 °С) интервале. Температура плавления вещества зависит от его состава, строения, энергии кристаллической решетки.

Увеличение (более 0,5 °С) температурного интервала плавления может быть следствием разложения вещества при его плавлении. Присутствие примесей, в том числе и воды, также увеличивает температурный интервал плавления и в большинстве случаев вызывает понижение (депрессию) температуры плавления. Таким образом, температура плавления вещества может быть использована как критерий чистоты вещества.

В лабораторной практике для идентификации веществ часто применяется определение температуры плавления смешанной пробы. Исследуемое вещество смешивают с чистым образцом известного вещества. Если исследуемое вещество идентично образцу и не содержит значительных количеств примесей, температура плавления смешанной пробы совпадает с температурой плавления чистого образца (отличается не более, чем на 0,5 °С). Неидентичность веществ или присутствие примесей в приводят, как правило, к депрессии температуры плавления смешанной пробы на величину от нескольких градусов до 10–30 °С.

Определение температуры плавления вещества состоит из четырех этапов:

- 1) подготовка вещества;
- 2) подготовка капилляра;
- 3) заполнение капилляра веществом и сборка прибора;
- 4) определение температуры плавления.

1. Подготовка вещества.

Образец исследуемого вещества необходимо высушить при подходящей температуре (для ацетилсалициловой кислоты достаточно в течение 30 минут при 80–90 °С). Небольшое количество вещества (приблизительно 1 шпатель) помещают на предметное стекло и тщательно растирают стеклянной палочкой.

2. Подготовка капилляра.

Капилляр (стеклянная трубочка) должен быть тонкостенным, иметь внутренний диаметр около 1 мм и длину 4–6 см. Капилляр должен быть чистым, он используется только один раз. Капилляр заправляют с одного конца в пламени спички или спиртовки.

3. Заполнение капилляра веществом.

Открытым концом капилляра набирают небольшое количество приготовленного образца. Чтобы переместить вещество на дно капилляра и утрамбовать его, капилляр бросают несколько раз в вертикально стоящую стеклянную трубку диаметром 1 см и длиной 40–50 см. Операцию повторяют до тех пор, пока высота плотного слоя вещества в капилляре окажется равной 2–3 мм.

4. Определение температуры плавления органического вещества.

Для определения температуры плавления в лабораторной практике применяют приборы разной конструкции.

Чаще всего используют прибор Рота.

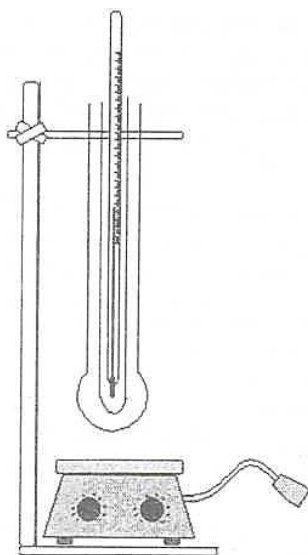


Схема установки для определения температуры плавления

Прибор для определения температуры плавления укрепляют с помощью лапки на штативе на высоте 5–7 см над плиткой. В прибор помещают термометр, укрепленный в пробке, не закрывая плотно горловину прибора, и регулируют его положение таким образом, чтобы ртутный шарик оказался в центре широкой части прибора и не касался его стенок.

Неправильное положение ртутного шарика термометра в горловине прибора приводит к значительной ошибке при определении температуры плавления вещества.

Отрегулировав высоту термометра, его вынимают из прибора и прикрепляют с помощью резинового кольца к термометру капилляр с образцом таким образом, чтобы образец вещества находился посередине ртутного шарика и не соприкасался с ним. Термометр с капилляром помещают в прибор, не касаясь стенок прибора, и включают плитку. Нагревание до 90–100 °С ведут со скоростью 4–6 °С в минуту (если нагревание идет медленнее, прибор опускается ниже над плиткой, но не должен ее касаться, чтобы не вызвать неравномерное нагревание), а затем нагревание проводится со скоростью 1–2 °С в минуту. Началом температуры плавления вещества является температура, при которой появилась жидкая фаза в образце вещества, окончанием – полное расплавление вещества в капилляре. Фиксируется весь интервал температур перехода вещества из твердого состояния в жидкое, который для чистых веществ должен составлять 1 °С.

Внимание!

1. Большой интервал температуры плавления вещества может быть связан с наличием примесей, разложением вещества в точке плавления или с большим объемом образца.
2. Повторное определение проводится только в охлажденном приборе.
3. Если в процессе определения температуры плавления температура прекратила подниматься, необходимо ниже опустить прибор над плиткой.
4. Измерение выполняют на лабораторном столе, избегая сильных воздушных потоков.
5. Капилляры для определения температуры плавления веществ разового пользования.

Для идентификации двух органических веществ с одинаковой температурой плавления методом пробы смешения их тщательно измельчают и смешивают, приготавливая две порции с разными соотношениями исходных компонентов. Подготовленные капилляры закрепляют на термометре прибора и определяют температуры плавления для каждой смеси в од-

ном опыте. Совпадение температур плавления смесей свидетельствует об идентичности соединений. Температурная депрессия смеси по сравнению с исходными веществами свидетельствует об их неидентичности.

Задание:

- 1) определите температуру плавления синтезированной ацетилсалициловой кислоты;
- 2) идентифицируйте полученную ацетилсалициловую кислоту методом смешения проб.

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИТОГОВОГО УРОВНЯ ЗНАНИЙ

1. Почему глюкоза, этиленгликоль и винная кислота проявляют общность в реакции с гидроксидом меди(II)? Напишите уравнения соответствующих реакций. Объясните, будет ли получаться аналогичный результат в этой реакции с другими моносахаридами.

2. Объясните, какая функциональная группа глюкозы обуславливает ее восстановительные свойства. Почему фруктоза, в молекуле которой отсутствует альдегидная группа, также дает положительную реакцию «серебряного зеркала»? Ответ подтвердите уравнением реакции.

3. Почему в опыте с раствором гидроксидом меди(II) при нагревании с сахарозой не происходит изменение окраски раствора в отличие от аналогичного опыта с глюкозой?

4. Какой из структурных компонентов крахмала обуславливает образование окрашенного комплекса с йодом? Объясните исчезновение при нагревании синей окраски комплекса йода с крахмалом.

5. О чем свидетельствует положительная проба Троммера с продуктами гидролиза крахмала? Можно ли на основании положительной пробы Троммера заключить, что продуктом гидролиза является глюкоза?

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ № 4
ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ. НУКЛЕОЗИДЫ.
НУКЛЕОТИДЫ. АЛКАЛОИДЫ. УИРС-2

Цель занятия:

- 1) изучить строение, свойства и методы идентификации гетероциклов и их производных, применяемых в качестве лекарственных средств и имеющих биологическое значение;
- 2) научиться проводить качественные реакции на отдельные ароматические пяти-, шестичленные, конденсированные гетероциклы, алкалоиды и некоторые их производные;

Вопросы для самоподготовки:

1. Электронное строение ароматических гетероциклов.
2. Кислотно-основные свойства гетероциклов с одним и двумя гетероатомами.
3. Строение и номенклатура пятичленных гетероциклов с одним и двумя гетероатомами. Пиррол, тиофен, фуран, пирролидин, тетрагидрофуран, пиразол, имидазол, тиазол, оксазол.
4. Реакции электрофильного замещения у пятичленных и шестичленных ароматических гетероциклов с одним и двумя гетероатомами.
5. Производные пятичленных гетероциклов: фурфурол, семикарбазон 5-нитрофурфурола (фурацилин), бензопиррол, β -индолуксусная кислота.
6. Пиразолон, его таутомерные формы. Лекарственные средства на основе пиразолона-.
7. Производные имидазола: гистидин, гистамин, бензимидазол.
8. Тиазолидин. Представление о строении пенициллиновых антибиотиков.
9. Основные и нуклеофильные свойства пиридина, лактим-лактамина таутомерия его гидроксипроизводных. Кофермент НАД⁺. Гомологи пиридина: α -, β -, γ -пиколины, реакции их окисления. Витамин РР, изониазид, фтивазид. Пиперидин.
10. Группа пирана. Соли пирилия, их ароматичность. Пироны. Бензопироны: хромон, кумарин, флаван и их гидроксипроизводные. Флавоноиды: лютеолин, кверцетин, рутин; цианидиновая проба. Флаван и его гидроксипроизводные (катехины).
11. Пиримидин и его гидрокси- и аминопроизводные: урацил, тимин, цитозин, их таутомерия. Барбитуровая кислота и ее производные: синтез, таутомерия.
12. Производные пурина: гипоксантин, ксантин, мочева кислота, аденин, гуанин. Лактим-лактамина таутомерия. Кислотные свойства мочевой кислоты, соли мочевой кислоты.
13. Алкалоиды. Химическая классификация. Основные свойства. Реакции солеобразования.
14. Метилированные ксантины: кофеин, теofilлин, теобромин. Качественные реакции.
15. Производные пиридина: никотин, анабазин.
16. Производные хинолина и изохинолина: хинин, папверин, морфин, кодеин.
17. Группа тропана: атропин, кокаин.

В результате изучения темы студент должен знать:

- 1) классификацию, строение, свойства ароматические пяти-, шестичленных, конденсированных гетероциклов, алкалоидов и некоторых их производных;
- 2) качественные реакции на различные функциональные группы и структурные фрагменты;

В результате изучения темы студент должен уметь:

- 1) прогнозировать реакционную способность изученных гетероциклических соединений;
- 2) выполнять качественные реакции на отдельные ароматические пяти-, шестичленные, конденсированные гетероциклы, алкалоиды и некоторые их производные.

ЛИТЕРАТУРА

[2] С. 3-93, 228-235, 289-312.

Письменные задания для работы на занятии

1. Напишите структурные формулы следующих соединений:

а) 2-метилфурана

б) пирролидина

в) фуральдегида (фурфуrola)

г) 2,5-диметилпиррола

д) тиофен-2-карбоновой кислоты

2. Заполните таблицу:

Соединение	Формула	Критерии ароматичности
пиррол		
хинолин		
пурин		
урацил		

3. Напишите схемы следующих реакций:

а) нитрования пиррола

б) ацилирования фурана

в) сульфирования имидазола

г) алкилирования пиримидина метилбромидом

д) гидрирования (десульфуризации) 2-метил-4-этилтиофена никелем Ренея

Укажите механизмы и назовите продукты данных реакций.

4. Напишите схемы реакций восстановления следующих соединений:

а) пиррола

б) фурана

в) тиофена

г) пиридина

д) 2-фенилпиридина

Укажите условия протекания и назовите продукты данных реакций.

5. Напишите схемы таутомерных превращений следующих соединений:

а) барбитуровой кислоты

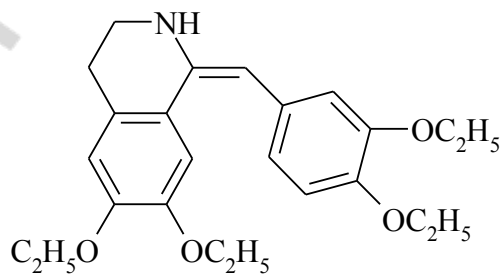
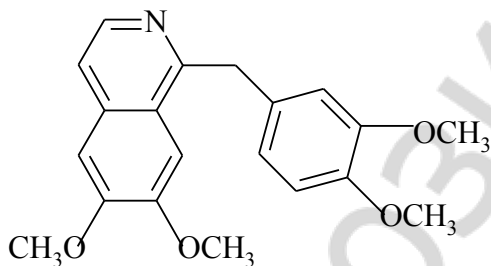
б) мочевой кислоты

в) цитозина

г) гуанина

Назовите таутомерные формы и тип таутомерии.

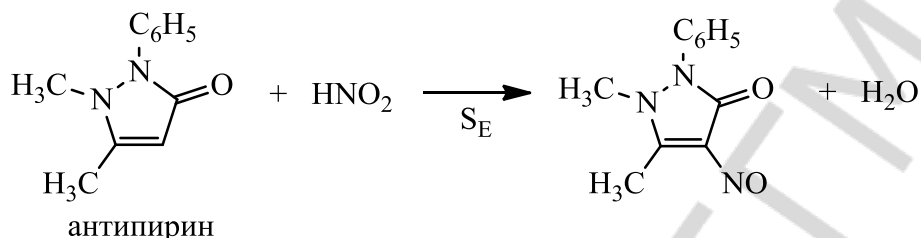
6. Проанализируйте формулы папаверина и дрогаверина. Отметьте основные центры. Напишите их реакции с хлороводородом. Назовите продукты реакции. Укажите медицинское применение данных алкалоидов



ЛАБОРАТОРНЫЕ ОПЫТЫ

Опыт 1. Качественные реакции обнаружения антипирина

В каждой из двух пробирок растворите несколько кристаллов антипирина* в 2–3 каплях воды. В первую пробирку добавьте 1 каплю хлорида железа (III) (8), во вторую – 1 каплю 10%-ного раствора серной кислоты (23) и 1 каплю 5%-ного раствора нитрита натрия (34). В пробирках наблюдается характерное окрашивание.

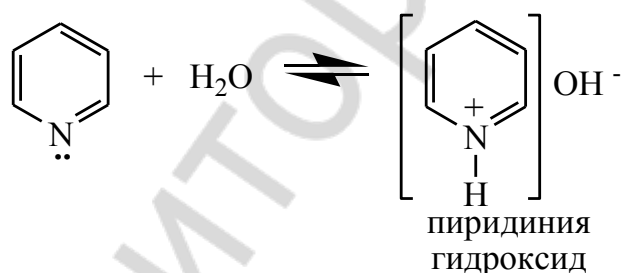


Внешний эффект: темно-красное окрашивание в 1-й пробирке, синее окрашивание второй пробирке.

Вывод: _____

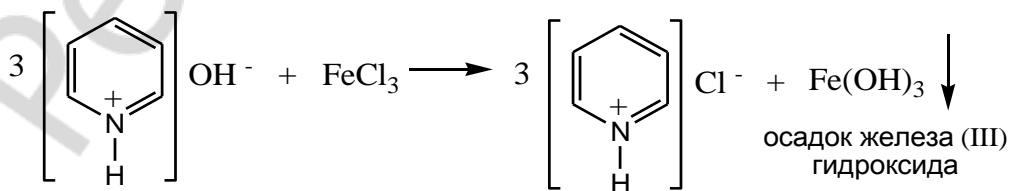
Опыт 2. Основные свойства пиридина

В пробирку поместите 2 капли пиридина* и 10–12 капель воды. Пиридин смешивается с водой в любых отношениях. Полученный водный раствор пиридина используйте для проведения последующих реакций.



Проба на лакмус. На полоску красной лакмусовой бумаги* нанесите с помощью стеклянной палочки 1 каплю водного раствора пиридина*. Происходит изменение окраски лакмусовой бумаги: красная окраска меняется на фиолетовую, что указывает на слабоосновный характер пиридина.

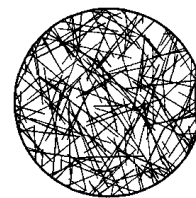
Цветная реакция с гидроксидом железа(III). В пробирку поместите 2 капли водного раствора пиридина* и добавьте 1 каплю 1%-ного раствора хлорида железа (III) (8). Наблюдается выпадение буро-коричневого осадка.



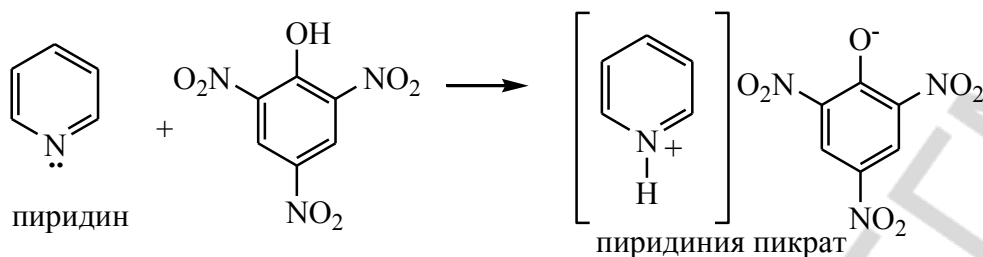
Внешний эффект: образование буро-коричневого осадка.

Вывод: _____

Образование пикрата пиридина. В пробирку поместите 1 каплю водного раствора пиридина* и добавьте 2–3 капли насыщенного раствора пикриновой кислоты (5). Постепенно при встряхивании в течение 5–10 мин выделяются игольчатые кристаллы. Часть кристаллов поместите на предметное стекло и рассмотрите их форму под микроскопом.



Кристаллы пикрата пиридина



Внешний эффект: образование желтых игольчатых кристаллов.

Вывод: _____

Осаждение раствором танина. В пробирку поместите 2 капли водного раствора пиридина* и добавьте 4–5 капель 5%-ного раствора танина*. Выпадает светло-бежевый осадок.

Внешний эффект: образование светло-бежевого осадка.

Вывод: _____

Опыт 3. Отношение пиридина к окислению

В пробирку поместите по 3 капли водного раствора пиридина*, 2%-ного раствора перманганата калия (14) и 5%-ного раствора карбоната натрия (15). Содержимое пробирки тщательно встряхните и нагрейте до кипения.

Внешний эффект: раствор перманганата калия не обесцвечивается.

Вывод: _____

Опыт 4. Мурексидная проба

В пробирку поместите несколько кристаллов мочевиной кислоты (7) и растворите в 1–2 каплях 10%-ного раствора NaOH (21). Одну каплю полученного раствора поместите на предметное стекло и добавьте 1 каплю концентрированной HNO₃*. Раствор на стекле осторожно упарьте на пламени спиртовки и охладите до комнатной температуры.

К сухому остатку на стекле добавьте 2–3 капли 10%-ного раствора NH₃ (38).



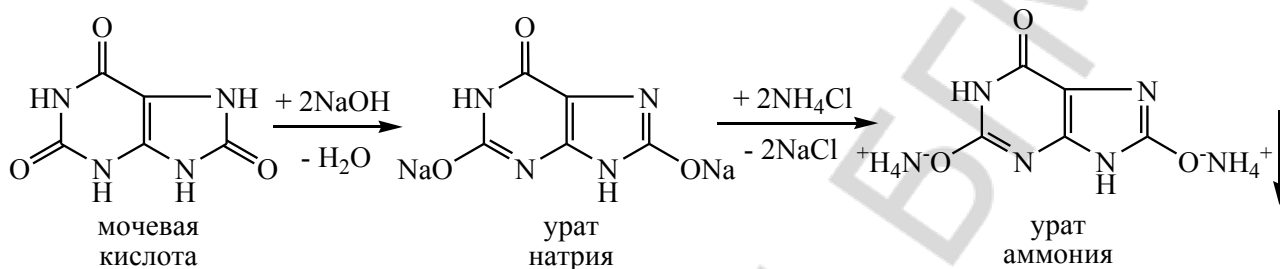
Внешний эффект: появление интенсивно-фиолетового окрашивания.

Вывод: _____

Опыт 5. Кислотные свойства мочевой кислоты

Труднорастворимые в воде моносодиевая и аммониевые соли мочевой кислоты являются компонентами мочевых камней.

В пробирку поместите на кончике лопаточки мочевую кислоту (7) и при встряхивании добавьте 5–6 капель воды. Мочевая кислота плохо растворяется в воде. К полученной взвеси добавьте 1 каплю 10%-ного раствора гидроксида натрия (21). Раствор становится прозрачным вследствие образования динатриевой соли мочевой кислоты. К этому раствору добавьте 1 каплю насыщенного раствора хлорида аммония (10). Наблюдается появление нерастворимого осадка урата аммония.



Внешний эффект: образование белого нерастворимого осадка урата аммония.

Вывод: _____

Опыт 6. Общие реакции на алкалоиды

В пробирку поместите 1 каплю 1%-ного раствора гидрохлорида хинина* и 5 капель воды. Возьмите предметное стекло и нанесите с помощью пипетки из пробирки трижды по 1 капле раствора гидрохлорида хинина*, расположив их на некотором расстоянии друг от друга. На стекле рядом с первой каплей поместите 1 каплю раствора йода в йодиде калия (47), со второй – 1 каплю 5%-ного раствора танина*, с третьей – 1 каплю насыщенного раствора пикриновой кислоты (5). В местах соприкосновения капель появляются кристаллы, имеющие характерную окраску.

Внешний эффект: темно-коричневый осадок в опыте с йодидом калия, светло-бежевый осадок в опыте с танином, желтый осадок в опыте с пикриновой кислотой.

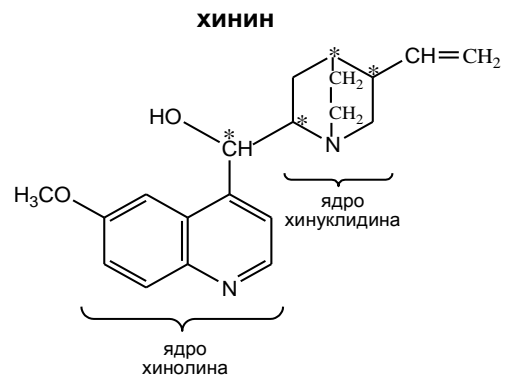
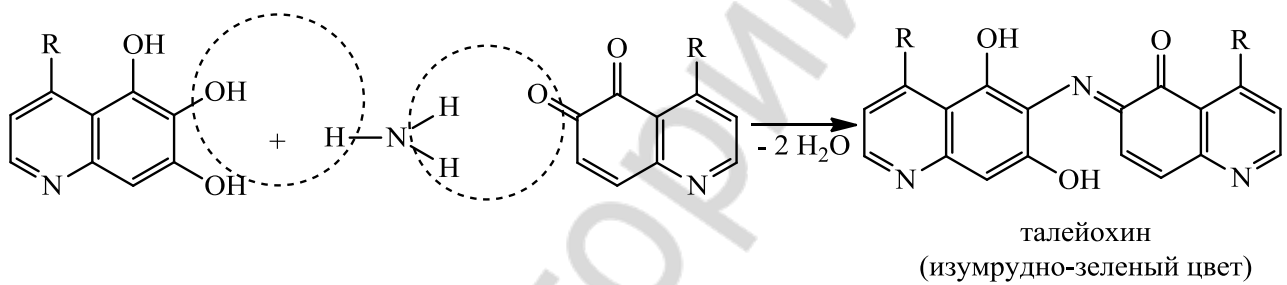
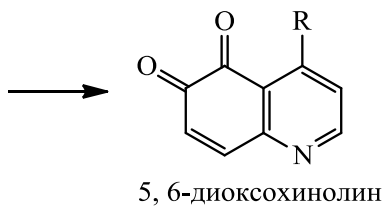
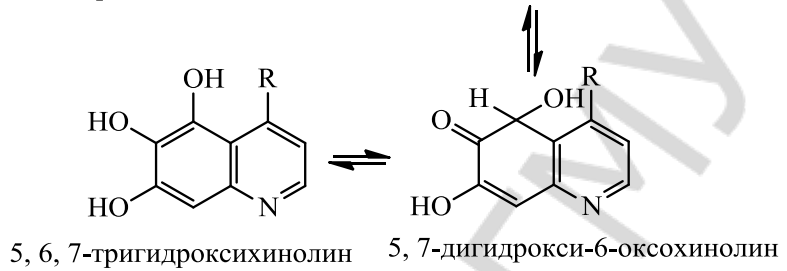
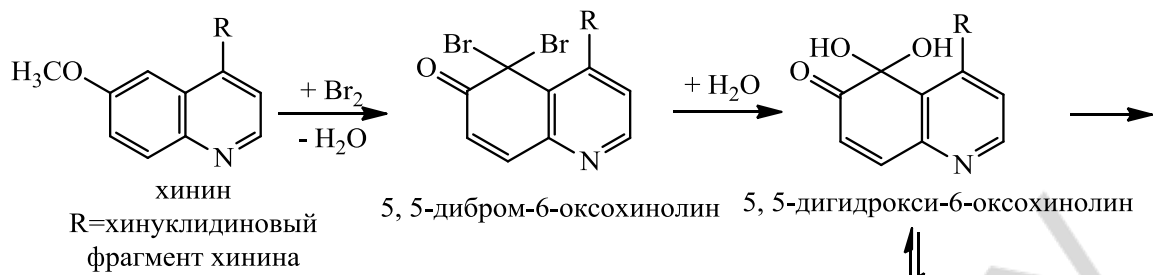
Вывод: _____

Опыт 7. Реакции обнаружения хинина

Талейохинная проба

В пробирку добавляют 1 каплю 1%-ного раствора гидрохлорида хинина*, 5 капель воды, 2 капли насыщенного раствора брома в воде*, а затем 1 каплю 10%-ного раствора аммиака (38). Появляется интенсивное зеленое окрашивание

В пробирку добавляют 1 каплю 1%-ного раствора гидрохлорида хинина*, 5 капель воды, 2 капли насыщенного раствора брома в воде*, а затем 1 каплю 10%-ного раствора аммиака (38). Появляется интенсивное зеленое окрашивание



Внешний эффект: появление изумрудно-зеленого окрашивания.

Вывод: _____

КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИТОГОВОГО УРОВНЯ ЗНАНИЙ

1. Объясните, почему водный раствор пиридина изменяет окраску красного лакмуса. Укажите, какой структурный фрагмент обуславливает основные свойства пиридина.
2. Объясните устойчивость пиридина к окислению. Каким критериям ароматичности удовлетворяет молекула пиридина?
3. Укажите, наличие какого структурного фрагмента в молекулах соединений обуславливает положительную мурексидную пробу.
4. Какая таутомерная форма мочевой кислоты принимает участие в образовании солей? Ответ подтвердите реакцией солеобразования.
5. Напишите структурные формулы теofilлина, теобромина и кофеина. Выделите кислотные центры в данных молекулах. Поясните, почему кофеин не растворяется в щелочи.
6. Наличие каких реакционных центров в молекулах алкалоидов обуславливает протекание общих реакций осаждения? Ответ поясните на примере реакции хинина с пикриновой кислотой.

УЧЕБНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКАЯ РАБОТА-2

Примерные варианты экспериментальных задач:

№ 1

1.1. Приведите схемы качественных реакций, укажите условия проведения и внешние признаки, позволяющие различить ацетоуксусный эфир и фенилсалицилат.

1.2. Идентифицируйте предложенное соединение. Для качественного функционального анализа предложены соединения: ацетоуксусный эфир, этилацетат, аланин, анестезин, ацетамид, ацетанилид, бензамид, бензойная кислота, салициловая кислота, мочевины, глутаровая кислота, щавелевая кислота, коричная кислота, ацетилсалициловая кислота, фенилсалицилат, уксусная кислота, муравьиная кислота, уксусный ангидрид, бутилацетат, этиловый эфир монохлоруксусной кислоты

№ 2

2.1. Приведите схемы качественных реакций, укажите условия проведения и внешние признаки, позволяющие различить глюкозу и сахарозу.

2.2. Идентифицируйте предложенное соединение. Для качественного функционального анализа предложены соединения: глюкоза, фруктоза, арабиноза, мальтоза, лактоза, сахароза, крахмал, сорбит.

№ 3. Определите, используя качественные реакции, какое из следующих веществ присутствует в задаче. Приведите схемы качественных реакций, условия их проведения и внешние признаки. Для качественного функционального анализа предложены соединения: теобромин, барбитал-натрий, кверцетин, кодеин, кофеин, мочевины, хинина гидрохлорид. Предложены также углеводы, производные угольной кислоты, карбоновые кислоты и их функциональные производные.

№ 4. Проведите очистку а) бензойной кислоты; б) янтарной кислоты методом перекристаллизации используя в качестве растворителя воду.

№ 5. Проведите очистку а) гидрохинона; б) антрахинона; в) пирогаллола методом возгонки.

№ 6. Определите температуру плавления а) пирокатехина; б) пирогаллола; в) гидрохинона; г) янтарной кислоты.

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ № 5
ТЕРПЕНЫ. ТЕРПЕНОИДЫ. СТЕРОИДЫ.
КОНТРОЛЬНАЯ РАБОТА

Цель занятия: сформировать знания о строении и реакционной способности терпенов, терпеноидов, стероидов.

Вопросы для самоподготовки:

1. Терпеноиды. Изопреновое правило. Классификация.
2. Монотерпеноиды: ациклические (цитраль и его изомеры), моноциклические (лимонен), бициклические (α -пинен, борнеол, камфора), ментан и его производные (ментол, терпин).
3. Дитерпеноиды: ретинол, ретиналь. Тетратерпеноиды (каротиноиды), β -каротин.
4. Стероиды: строение и стереоизомерия гонана. 5α - и 5β -стероиды. Родоначальные углеводороды стероидов: эстран, андростан, прегнан, холан, холестеран.
5. Производные эстрана: эстрон, эстрадиол, эстриол. Производные андростана: тестостерон, андростерон.
6. Производные прегнана (кортикостероиды): дезоксикортикостерон, гидрокортизон, преднизолон.
7. Производные холана (желчные кислоты): холевая и дезоксихолевые кислоты. Гликохолевая и таурохолевая кислоты, их дифильный характер.
8. Производные холестерана (стерины): холестерол, эргостерин. Превращение эргостерина и холестерина в соединения витаминов группы D (витамины D₂ и D₃).
9. Агликоны сердечных гликозидов: дигитоксигенин, строфантин. Принцип строения сердечных гликозидов.
10. Химические свойства стероидов, обусловленные функциональными группами: производные по гидроксильной, карбонильной, карбоксильной группам.

В результате изучения темы студент должен знать:

- 1) классификацию, строение, свойства, реакционную способность и биологическую активность терпенов, терпеноидов, стероидов;
- 2) спектральные методы анализа, применяемые для идентификации терпенов, терпеноидов, стероидов и некоторых их производных.

В результате изучения темы студент должен уметь: анализировать формулы важнейших терпенов, терпеноидов, стероидов; прогнозировать их реакционную способность, записывать схемы соответствующих реакций.

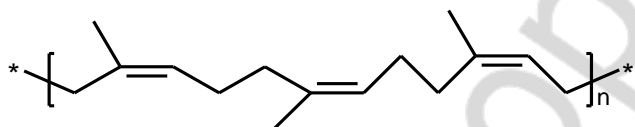
ЛИТЕРАТУРА

[2] С. 236–250, 360–384.

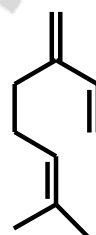
Письменные задания для работы на занятии

1. Проанализируйте структуру цитраля (3,7-диметил-окт-2,6-диеналь). Напишите его диастереомеры и обозначьте в их структуре изопреновые звенья

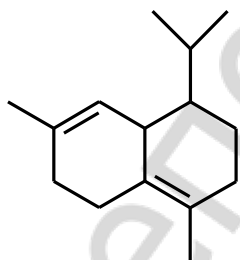
2. Покажите принадлежность к терпеноидам следующих соединений. Выделите изопреновые звенья, отнесите к конкретному классу терпеноидов. Определите конфигурацию двойной связи.



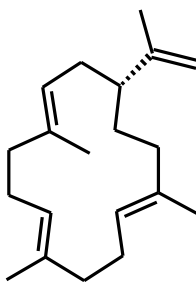
цис-полиизопрен



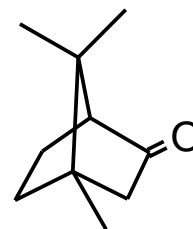
мирцен



кадинен

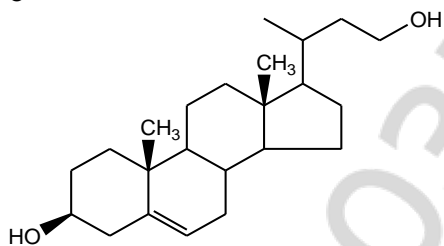
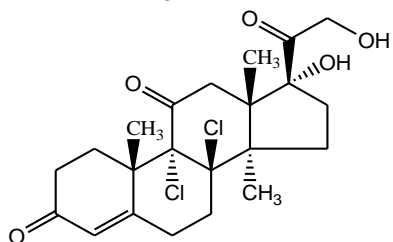
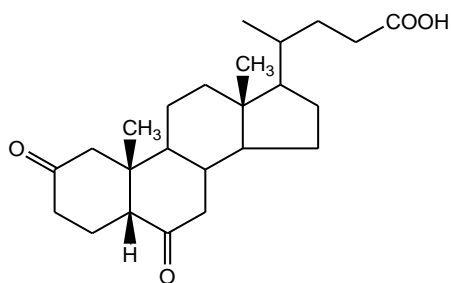
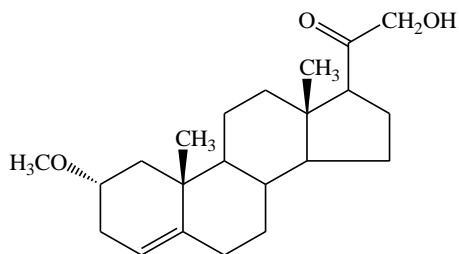
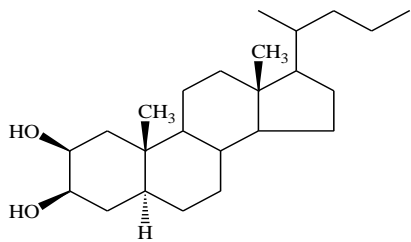


камбрен



камфора

6. Назовите соединения по систематической номенклатуре:



7. Постройте структурные формулы следующих соединений:

а) эстр-1,3,5(10)-триен-3,17 β -диол

б) прегн-4-ен-3,20-дион

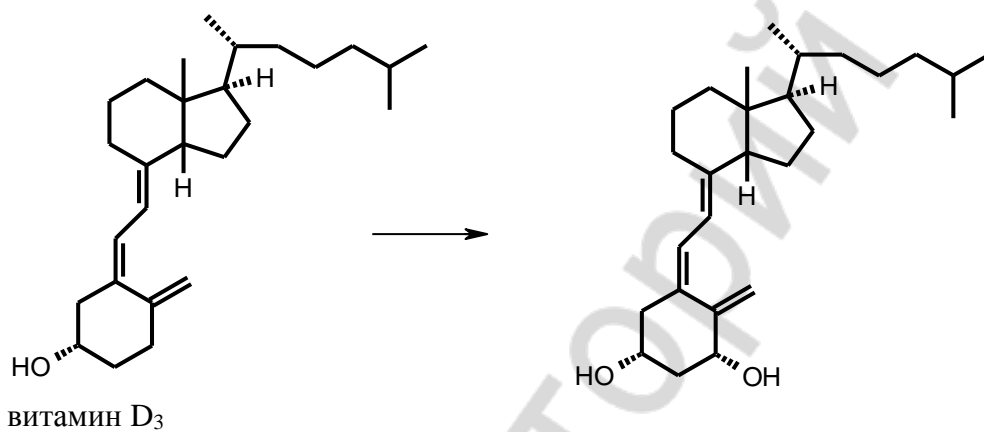
в) 3 α -гидрокси-5 β -андрастан-17-он

г) 21-гидроксипрегн-4-ен-3,20-дион

РЕПОЗИТОРИЙ БГМУ

д) 17 α -ацетокси-6 α -метилпрегн-4-ен-3,20-дион

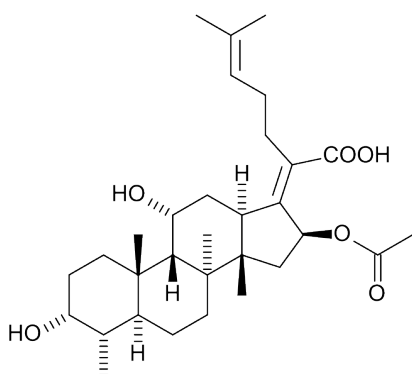
е) Проанализируйте структуру витамина D₃ и тип реакции, которая приводит к его трансформации в активную форму.



8. Напишите уравнения реакций взаимодействия холевой кислоты с:
а) глицином (2-аминоэтановой кислотой);

б) таурином (2-аминоэтансульфоновой кислотой). Отметьте механизм и назовите продукты данных реакций. Укажите биологическое значение данных соединений.

9. Определите характер сочленения А, В, С и D в молекуле фузидиевой кислоты, являющейся природным антибиотиком с узким спектром активности (подавляет синтез белка бактерий.)



10. Синтетический аналог эстрогенных гормонов микрофоллин (17- α -этинилэстр-1,3,5(10)-триен-3,17 β -диол), который более активен, чем натуральный эстрадиол, способен образовывать соли. За счет какого кислотного центра микрофоллин взаимодействует со щелочами? Напишите схему реакции.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Тюкавкина, Н. А.* Органическая химия : учеб. для вузов : в 2 кн. Книга 1: Основной курс / Н. А. Тюкавкина, С. Э. Зурабян, В. Л. Белобородов ; под ред. Н. А. Тюкавкиной. Москва : Дрофа, 2004. 640 с.
2. *Тюкавкина, Н. А.* Органическая химия : учеб. для вузов : в 2 кн. Книга 2: Специальный курс / Н. А. Тюкавкина, С. Э. Зурабян, В. Л. Белобородов ; под ред. Н. А. Тюкавкиной. Москва : Дрофа, 2008. 592 с.
3. *Грандберг, И. И.* Органическая химия : учеб. для вузов / И. И. Грандберг, Н. Л. Нам. 7-е изд., перераб. и доп. Москва : Дрофа, 2009. 607 с.
4. *Руководство к лабораторным занятиям по органической химии : пособие для вузов / Н. А. Артемьева [и др.] ; под ред. Н. А. Тюкавкиной.* 2-е изд., перераб. и доп. Москва : Дрофа, 2002. 384 с.
5. *Машковский, М. Д.* Лекарственные средства / М. Д. Машковский. 16-е изд., перераб., испр. и доп. Москва : РИА «Новая волна», 2012.

СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Таблица 1

Полосы поглощения в УФ-спектрах некоторых органических соединений

№ п/п	Соединение	λ_{max} , нм (ϵ)	Растворитель
1	Этилен (газ)	165 (15 000*); 193 (10 000)	–
2	Ацетилен (газ)	173 (6000)	–
3	Ацетон	188 (900); 279 (15)	Гексан
4	Ацетальдегид	290 (16)	Гептан
5	Этилацетат	204 (60)	Вода
6	Бутадиен-1,3	217 (21 000)	Гексан
7	Гексатриен-1,3,5	268 (30 000)	Изооктан
8	Бензол	183 (50 000); 204 (8000); 230–260 ряд полос (200)	Циклогексан
9	Нафталин	220 (100 000); 275 (10 000); 297–310 (650)	Этанол
10	Пиррол	208 (15 000); 350 (300)	Гексан
11	Пиридин	251 (2800); 270 (450)	Гексан
12	Толуол	206 (7000); 261 (225)	Вода
13	Хлорбензол	210 (7400); 263 (190)	Вода
14	Фенол	210 (6200); 270 (1450)	Вода
15	Анилин	230 (8600); 280 (1430)	Вода
16	Нитробензол	252 (9500); 280 (1000)	Гептан
17	Бензойная кислота	230 (10 000); 270 (800)	Вода
18	Бензальдегид	242 (14 000); 280 (1400); 328 (55)	Гексан
19	Стирол	248 (14 000); 282 (760)	Гексан

* В скобках приведены значения молярного коэффициента погашения.

Характеристические групповые частоты органических соединений в ИК-спектрах

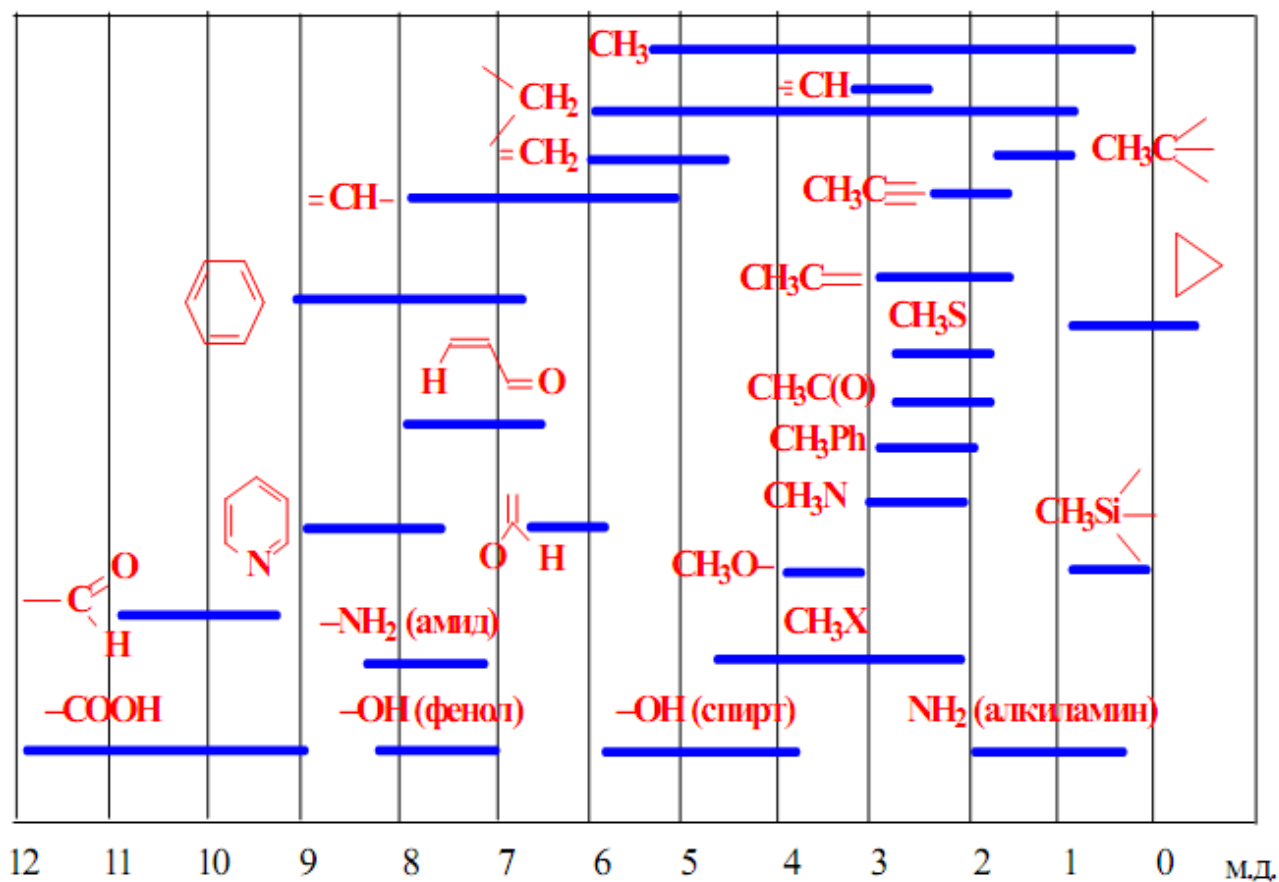
Соединения	Тип колебания	Диапазон частот, см ⁻¹	Интенсивность*		
Алканы, циклоалканы	Валентные С–Н:				
	асимметричные	2962–2926	с – ср		
	симметричные	2872–2853	с – ср		
	Деформационные С–Н:				
асимметричные	1485–1430	ср			
симметричные	1380–1340	с			
Алкены	Валентные С=C	1680–1600	пер		
	Валентные =C – H	3100–3000	ср		
	Концевая винильная группа =CH ₂ :				
	асимметричные	3100	ср		
	симметричные	3000	ср		
	Деформационные =C–H	1000–800	с		
<i>Z</i> -диастереомеры	Деформационные =C–H	730–650	с		
<i>E</i> -диастереомеры	Деформационные =C–H	980–900	с		
Алкины	Валентные С≡C	2300–2100	пер		
	Валентные ≡C–H	3333–3267	с		
	Деформационные ≡C–H	700–610	с		
Арены	Валентные C _{ар} –C _{ар}	~ 1600, ~ 1580, ~ 1500, ~ 1450	ср, пер		
	монозамещенные	Валентные C _{ар} –H Деформационные C _{ар} –H Деформационные C _{ар} –H	3100–3000 900–675 710–690 770–730	пер с, пер с, пер с, пер	
	<i>o</i> -дизамещенные	Деформационные C _{ар} –H	770–735	с, пер	
	<i>m</i> -дизамещенные	Деформационные C _{ар} –H	710–690	с, пер	
	<i>p</i> -дизамещенные	Деформационные C _{ар} –H	810–750	с, пер	
		Деформационные C _{ар} –H	840–810	с, пер	
	Спирты	Валентные O–H	3650–3200	пер	
		первичные	Валентные C–O Деформационные O–H	~ 1050 1350–1260	с с
		вторичные	Валентные C–O	~ 1100	с
			Деформационные O–H	1350–1260	с
третичные		Валентные C–O	~ 1150	с	
		Деформационные O–H	1410–1310	с	
Фенолы	Валентные O–H	3650–3200	пер		
	Валентные C–O	1200	с		
	Деформационные O–H	1410–1310	с		
Простые эфиры	Валентные C–O–C:				
	алифатические	асимметричные	1150–1085	с	
	алкилариловые	асимметричные	1275–1200	с	
		симметричные	1075–1020	с	
	виниловые	асимметричные	1225–1200	с	
		симметричные	1075–1020	с	

Соединения	Тип колебания	Диапазон частот, см ⁻¹	Интенсивность*
Тиолы, тиофенолы	Валентные S–H	2600–2550	сл
Сульфоксиды	Валентные S=O	1070–1030	с
Сульфоны	Валентные SO ₂ : асимметричные симметричные	1350–1300 1160–1140	с с
Сульфоновые кислоты	Валентные SO ₂ : асимметричные симметричные	1260–1150 1080–1010	с с
Амины первичные вторичные алифатические ароматические	Свободные валентные N–H: асимметричные симметричные Связанные Свободные валентные N–H Связанные Деформационные N–H Валентные C–N Валентные C–N	~ 3500 ~ 3400 3400–3250 3450–3300 3350–3200 1650–1550 1220–1020 1360–1280	ср ср с ср с с, ср сл с
Соли аминов	Валентные NH ⁺ в RNH ₃ Валентные NH ⁺ в R ₂ NH ₂ и R ₃ NH ⁺	~ 3000 2700–2250 2700–2250	с с с
Азосоединения	Валентные N=N	1630–1575	пер
Диазосоединения	Валентные ⁺ N≡N	2300–2000	пер
Нитросоединения ароматические алифатические	Валентные NO ₂ : асимметричные симметричные асимметричные симметричные	1570–1500 1370–1300 1570–1550 1380–1370	с с с с
С-нитрозосоединения	Валентные NO	1600–1500	с
N-нитрозосоединения	Валентные NO	1500–1430	с
O-нитрозосоединения <i>транс</i> -форма <i>цис</i> -форма	Валентные NO Валентные NO	1680–1650 1625–1610	с с
Нитрилы	Валентные C≡N	2260–2220	ср
Имины, оксимы	Валентные C=N	1690–1630	пер
Альдегиды алифатические α, β-ненасыщенные ароматические	Валентные C=O Валентные C–H	1740–1720 1705–1680 1715–1695 2900–2820 2775–2700	с с с сл сл

Соединения	Тип колебания	Диапазон частот, см ⁻¹	Интенсивность*
Кетоны алифатические алкилариловые диариловые 1,4-хиноны	Валентные C=O	1725–1705 1700–1680 1670–1660 1690–1660	с с с с
	Деформационные C=O	~1100	с
Карбоновые кислоты алифатические α , β -ненасыщенные ароматические	Валентные связанных OH	2700–2500	сл
	Валентные C=O	1725–1700 1715–1690	с с
		1700–1680	с
Соли карбоновых кислот	Валентные C=O	1650–1610	с
	асимметричные симметричные	1450–1400	с
Функциональные производные карбоновых кислот: <i>Сложные эфиры</i> алифатические α , β -ненасыщенные и ароматические	Валентные C=O	1750–1735	с
		1730–1717	с
Амиды	Валентные C=O (I амидная полоса)	1700–1630	с
	Свободные валентные N–H	3500–3400	ср
	Связанные валентные N–H	3350–3140	ср
	Деформационные N–H (II амидная полоса)	1620–1510	с
Ангидриды	Валентные C=O: асимметричные	1870–1800	с
	симметричные	1790–1740	с
	Валентные C–O	1130–900	с
Галогенангидриды	Валентные C=O	1810–1750	с
Галогенопроизводные	Валентные: C–F	1400–1000	с
	C–Cl	800–600	с
	C–Br	600–500	с
	C–I	~ 500	с

* с – сильная; ср – средняя; сл – слабая; пер – переменная.

Диапазоны химических сдвигов в спектрах ПМР



РЕПОЗИТОР

Химические сдвиги протонов при насыщенном атоме углерода *

Группа X	CH ₃ -X	R-CH ₂ -X	$\begin{array}{c} \text{H(R)} \\ \\ \text{CH}_3\text{-C-X} \\ \\ \text{H(R)} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H(R)} \\ \\ \text{R-CH}_2\text{-C-X} \\ \\ \text{H(R)} \end{array}$
-H	0,2	0,9	0,9	1,3
-Ar	2,3	2,6	1,2	1,6
-CH=CR ₂	1,7	2,0	1,5	1,0
-C≡CR	1,7	2,1	1,1	1,5
-C≡N	2,0	2,3	1,3	1,6
-CH=O	2,2	2,4	1,1	1,6
-COR	2,1	2,4	1,0	1,5
-COAr	2,5	2,9	1,2	1,6
-COOR	2,1	2,2	1,1	1,7
-I	2,2	3,2	1,8	1,8
-Br	2,7	3,4	1,8	1,9
-Cl	3,0	3,4	1,5	1,8
-F	4,3	4,4	1,4	1,8
-OR	3,4	3,4	1,2	-
-OAr	3,8	3,9	1,3	1,5
-OCOR	3,6	4,1	1,2	1,6
-OCOAr	3,8	4,2	1,5	1,7
-NR ₂	2,3	2,6	1,0	1,4
-NHCOR	2,8	3,3	1,1	1,5
-NO ₂	4,3	4,4	1,6	2,0
-SR	2,1	2,5	1,2	1,6
-SO ₂ R	2,8	2,9	1,3	1,7

* Приведены средние значения δ (м.д., в CCl₄ или CDCl₃) для выделенных шрифтом протонов; R – алкил, Ar – арил.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Учебно-учетная карта	3
Строение, классификация и номенклатура органических соединений	4
Спектральные методы анализа. Углеводороды	13
Галогенопроизводные углеводородов. Спирты, фенолы и их тиоаналоги. Амины, азо- и diaзосоединения	21
Альдегиды и кетоны	36
УИРС-1: Идентификация углеводородов и их монофункциональных производных. Контрольная работа	47
Карбоновые, угольная и сульфоновые кислоты, их функциональные производные. Органический синтез.....	49
Гетерофункциональные соединения. Изучение методов очистки органических веществ	60
Углеводы. Определение температуры плавления вещества.....	77
Гетероциклические соединения. Нуклеозиды. Нуклеотиды. Алкалоиды. УИРС-2.....	89
Терпены. Терпеноиды. Стероиды. Контрольная работа	100
Список использованной литературы.....	108
Приложение. Спектральные характеристики органических веществ	109

Учебное издание

Ринейская Ольга Николаевна
Лахвич Федор Федорович
Фандо Галина Павловна

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Практикум
для студентов заочной формы обучения фармацевтического факультета

5-е издание

Ответственная за выпуск О. Н. Ринейская
Компьютерная верстка Н. М. Федорцовой

Подписано в печать 10.12.18. Формат 60×84/8. Бумага офсетная.

Ризография. Гарнитура «Times».

Усл. печ. л. 13,48. Уч.-изд. л. 3,87. Тираж 93 экз. Заказ 802.

Издатель и полиграфическое исполнение: учреждение образования
«Белорусский государственный медицинский университет».
Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,
распространителя печатных изданий № 1/187 от 18.02.2014.

Ул. Ленинградская, 6, 220006, Минск.