

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Сибирский государственный университет науки и технологий
имени академика М. Ф. Решетнева

Н. А. Гаврилова
Е. С. Семиченко
Т. А. Фроленко

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

*Утверждено редакционно-издательским советом университета
в качестве учебного пособия для студентов бакалавриата
по направлениям подготовки 35.03.01 «Лесное дело», направления
подготовки «Лесное дело», «Лесное хозяйство»; 35.03.02 «Технология
лесозаготовительных и деревообрабатывающих производств»,
профиль подготовки «Технология деревообработки»; 35.03.10 «Ландшафтная
архитектура», профиль подготовки «Ландшафтное строительство»;
15.03.02 «Технологические машины и оборудование», профиль
подготовки «Оборудование нефтегазопереработки»;
38.03.02 «Менеджмент», профиль подготовки
«Производственный менеджмент в химической
и нефтехимической промышленности», заочной форм обучения*

Красноярск 2019

УДК 547(075.8)
ББК 24.2я73
Г12

Рецензенты:

доктор химических наук, профессор Н. Ф. Орловская
(Сибирский федеральный университет);

кандидат химических наук, доцент С. И. Левченко
(Сибирский государственный университет науки и технологий
имени академика М. Ф. Решетнева)

Гаврилова, Н. А.

Г12 Органическая химия : учеб. пособие / Н. А. Гаврилова, Е. С. Семи-
ченко, Т. А. Фролова ; СибГУ им. М. Ф. Решетнева. – Красноярск,
2019. – 70 с.

Приведены теоретические сведения о химических свойствах классов веществ: углеводов, спиртов, альдегидов и кетонов, карбоновых кислот, нитросоединений, аминов и пестицидов. Даны контрольные вопросы, а также примерные задания для самостоятельной работы.

Предназначено для студентов бакалавриата по направлениям подготовки 35.03.01 «Лесное дело», направления подготовки «Лесное дело», «Лесное хозяйство»; 35.03.02 «Технология лесозаготовительных и деревообрабатывающих производств», профиль подготовки «Технология деревообработки»; 35.03.10 «Ландшафтная архитектура»; профиль подготовки «Ландшафтное строительство»; 15.03.02 «Технологические машины и оборудование»; профиль подготовки «Оборудование нефтегазопереработки»; 38.03.02 «Менеджмент», профиль подготовки «Производственный менеджмент в химической и нефтехимической промышленности», заочной форм обучения

УДК 547(075.8)
ББК 24.2я73

© СибГУ им. М. Ф. Решетнева, 2019
© Гаврилова Н. А., Семиченко Е. С.,
Фроленко Т. А., 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	4
1. Свойства углеводородов	6
2. Спирты. Фенолы	12
3. Альдегиды и кетоны	20
4. Карбоновые кислоты	24
5. Нитросоединения и амины	27
6. Углеводы	28
7. Терпены и смоляные кислоты	41
8. Пестициды	45
Общие указания к выполнению контрольной работы	47
Примеры заданий для контрольной работы	52
Заключение	58
Библиографический список	59
Приложение	61
Приложение А (обязательное). Ключевые слова	61
Приложение Б (справочное). Пример выполнения контрольной работы	62
Приложение В (справочное). Содержание тем дисциплин	65

ВВЕДЕНИЕ

В учебном пособии даны общие теоретические сведения о химических свойствах изучаемого класса веществ и варианты контрольных работ. После каждого теоретического раздела приведены контрольные вопросы для самоподготовки, которые помогут студентам систематизировать и закрепить знания по органической химии. Кроме того, в пособии содержатся общие рекомендации к выполнению контрольной работы, библиографический список и приложение, в котором перечислены темы, предусмотренные программами соответствующих направлений бакалавриата для изучения (прил. В). Пример выполнения контрольной работы является приведен в прилож. Б. Пособие снабжено перечнем ключевых слов (прил. А).

Изучение теоретического материала, изложенного в пособии, и выполнение контрольной работы способствует формированию компетенций ФГОС ВПО, перечисленных ниже.

По направлению 15.03.02 «Технологические машины и оборудование»:

ОК-12: умение применять современные методы для разработки малоотходных, энергосберегающих и экологически чистых машин, приводов, систем, различных комплексов, машиностроительных технологий, обеспечивающих безопасность жизнедеятельности людей и их защиту от возможных последствий аварий, катастроф и стихийных бедствий; умение применять способы рационального использования сырьевых, энергетических и других видов ресурсов в машиностроении;

ПК-8: умение применять современные методы для разработки малоотходных, энергосберегающих и экологически чистых машиностроительных технологий, обеспечивающих безопасность жизнедеятельности людей и их защиту от возможных последствий аварий, катастроф и стихийных бедствий; умение применять способы рационального использования сырьевых, энергетических и других видов ресурсов в машиностроении.

По направлению 35.03.02 «Технология лесозаготовительных и деревообрабатывающих производств»:

ОК 10: использование основных законов естественнонаучных дисциплин в профессиональной деятельности, применение методов математического анализа и моделирования теоретического и экспериментального исследования;

ПК-11: способность применять современные методы исследования структуры древесины и древесных материалов; проводить стан-

дартные и сертификационные испытания изделий и технологических процессов с использованием ЭВМ.

По направлениям 35.03.01 «Лесное дело», 35.03.10 «Ландшафтная архитектура».

ПК-1: способность использовать основные законы естественно-научных дисциплин в профессиональной деятельности, применять методы математического анализа и моделирования, экспериментального исследования.

По направлению 38.03.02 «Менеджмент»:

ОК-15: владение методами количественного анализа и моделирования, теоретического и экспериментального исследования;

ПК-21: готовность участвовать во внедрении технологических и продуктовых инноваций.

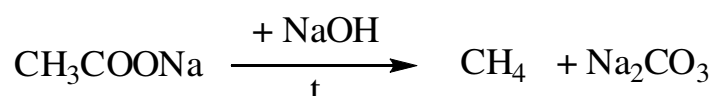
1. СВОЙСТВА УГЛЕВОДОРОДОВ

Углеводороды в своём составе содержат углерод и водород. Они могут быть насыщенными и ненасыщенными. Общая формула насыщенных углеводородов C_nH_{2n+2} (для парафиновых углеводородов); ненасыщенных – C_nH_{2n} (алкены имеют одну двойную связь). Диеновые и ацетиленовые углеводороды имеют две двойные связи или тройную связь соответственно, при этом у них общая формула одинаковая C_nH_{2n-2} . Парафины вступают в реакции радикального замещения. Этиленовые, ацетиленовые и диеновые углеводороды легко вступают в реакции присоединения, окисления, полимеризации (для ацетиленовых это циклизация).

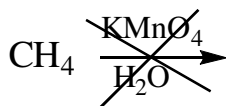
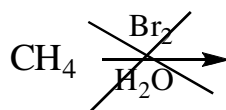
Бензол является представителем ароматических углеводородов. Формула бензола – C_6H_6 . Поскольку ароматические углеводороды ненасыщенные, они вступают в реакции замещения.

Алканы (*предельные углеводороды*). Алканы – это предельные углеводороды, имеющие общую формулу C_nH_{2n+2} .

Метан в лабораторных условиях получают при нагревании натрия уксуснокислого с натронной известью:



Алканы по сравнению с другими органическими соединениями являются инертными веществами, в обычных условиях не взаимодействуют с кислотами, основаниями, окислителями:

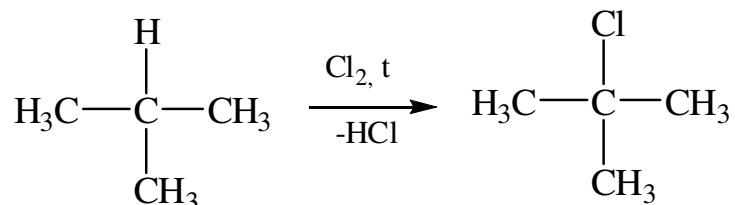


Таким образом, все химические процессы с алканами (реакции замещения S_R , крекинг, окисление) проходят в жёстких условиях с образованием промежуточных структур (одновалентных углеводородных радикалов) вследствие гомолитического разрыва C–C- и C–H-связей.

На практике для получения радикалов используют следующие методы: термический – при нагревании до 400 °С, фотохимический –

облучение УФ-светом, каталитический – применение катализаторов. Наибольшее значение имеют процессы галогенирования, нитрования, сульфохлорирования.

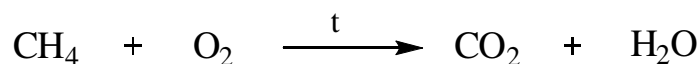
Реакция хлорирования алканов. Хлорирование 2-метилпропана:



2-метил-2-хлорпропан

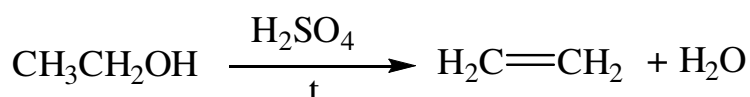
В приведённой реакции происходит замещение атома водорода преимущественно у третичного атома углерода с образованием продуктов замещения.

Реакция горения алканов. При горении предельных углеводородов происходит образование углекислого газа и воды:



Алкены (этиленовые углеводороды). Алкены имеют общую формулу C_nH_{2n} , относятся к группе непредельных углеводородов.

В лаборатории алкены получают при нагревании спиртов с концентрированной серной кислотой:

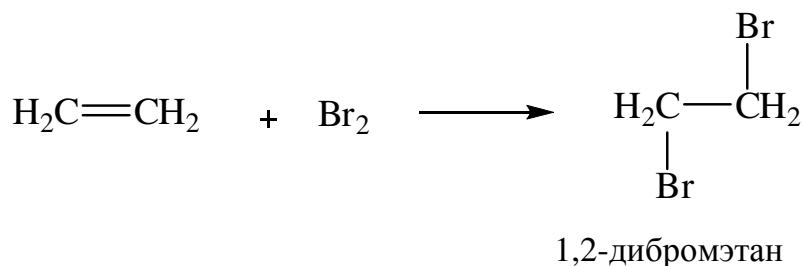


Отличительной особенностью алкенов является двойная углерод-углеродная связь $\text{C}=\text{C}$. В отличие от алканов этиленовые углеводороды легко вступают в реакции присоединения с электрофильными реагентами (частицами с положительным зарядом или легкополяризуемыми), так как двойная связь является донором электронов.

Типичными реакциями присоединения к алкенам являются следующие:

- присоединение галогенов Cl_2 , Br_2 ;
- присоединение несимметричных реагентов (H^+Cl^- , H^+Br^- , H^+I^- , H^+OH^- , HO^-Cl^+).

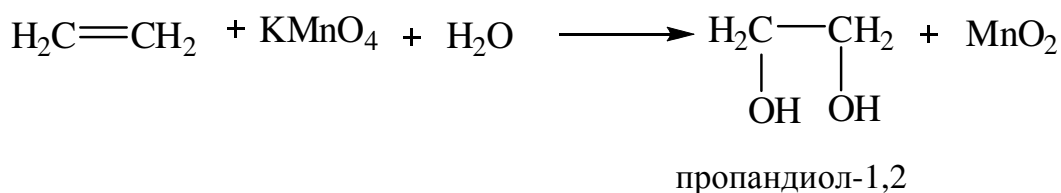
Реакция бромирования алкенов – присоединение брома к алкенам:



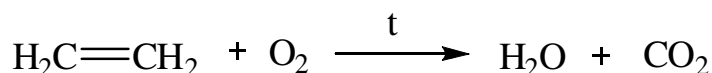
Присоединение брома к этилену можно наблюдать по быстрому исчезновению жёлтой окраски бромной воды. Это качественная реакция на двойную связь алкенов.

Реакции окисления алкенов. Процесс окисления этиленовых углеводородов зависит от условий проведения реакции и окислителя.

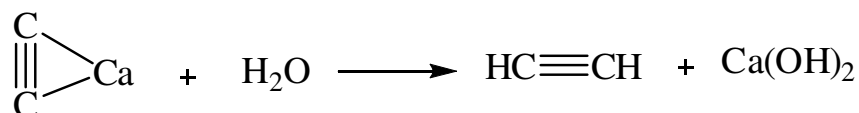
При действии слабых окислителей происходит разрыв только π -связи. При окислении алкенов раствором перманганата калия происходит обесцвечивание водного раствора вследствие присоединения двух гидроксильных групп за счёт разрыва кратной связи:



При горении алкенов образуется углекислый газ и вода:

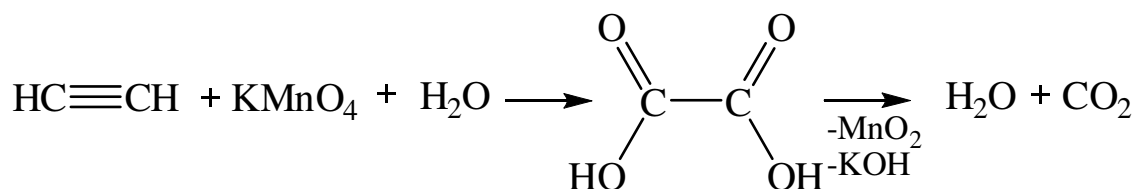


Алкины (ацетиленовые углеводороды). Общая формула – $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$. Ацетилен синтезируют из карбида кальция действием воды:

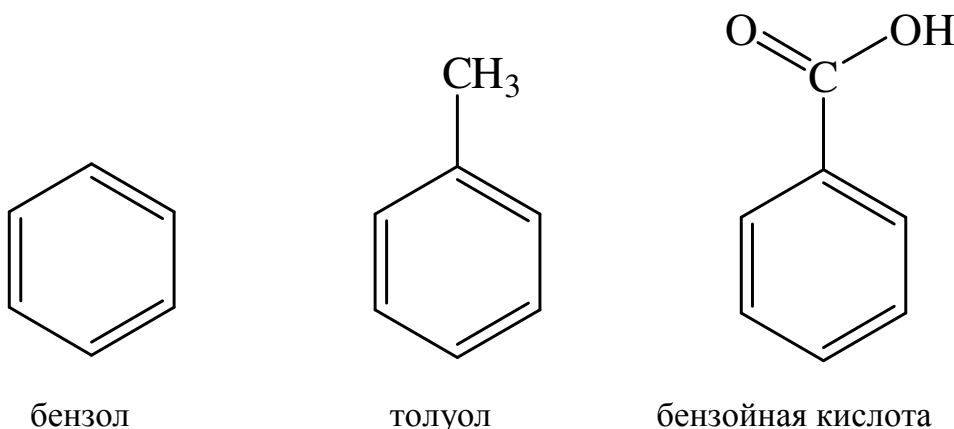


Химические свойства алкинов обусловлены наличием тройной связи. В отличие от этиленовых углеводородов ацетилены способны присоединять как электрофильные, так и нуклеофильные реагенты.

Ацетилен обесцвечивает розовый водный раствор перманганата калия. При окислении происходит образование щавелевой кислоты, которая дальше окисляется до диоксида углерода:



Ароматические углеводороды. Типичные представители ароматических соединений – бензол, его гомологи и функциональные производные бензола, например:



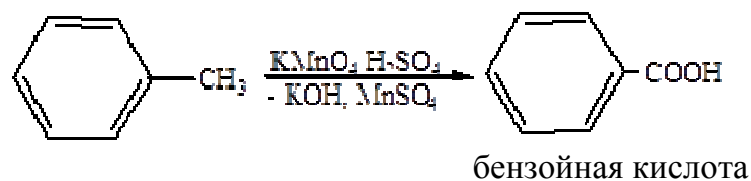
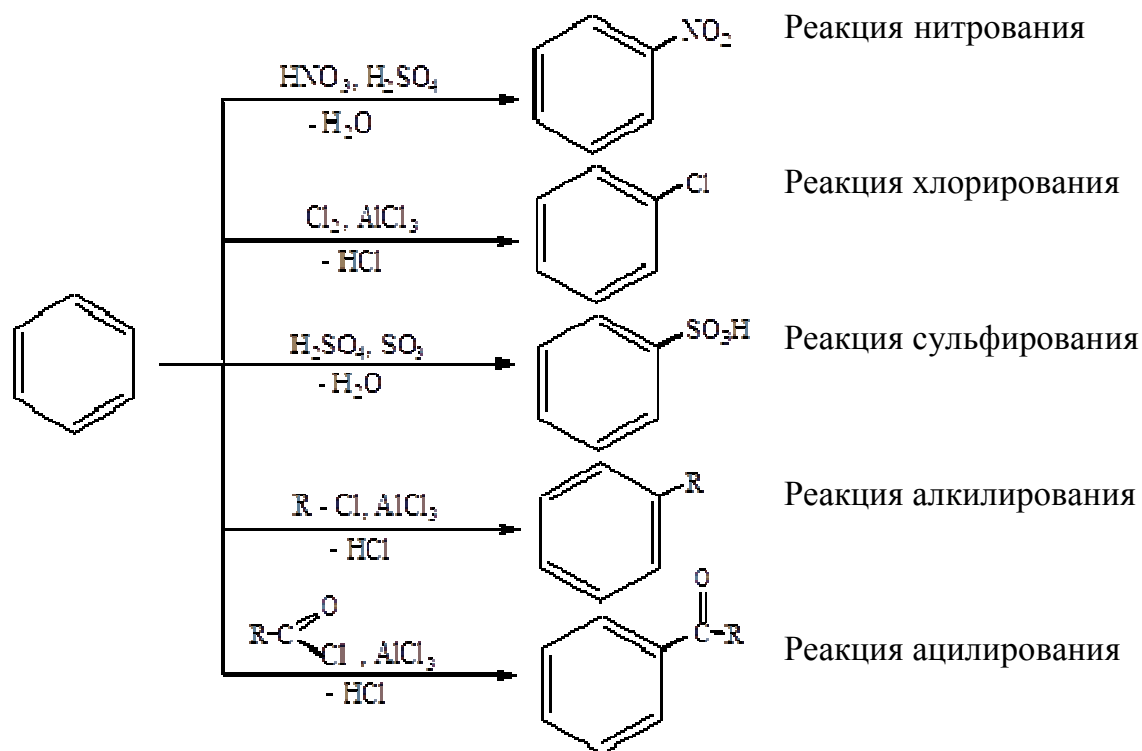
Формула бензола – C_6H_6 . Особенности химических свойств ароматических соединений следующие:

- обладают высокой устойчивостью;
- легче вступают в реакции замещения, а не присоединения.

Эти особенности являются следствием того, что ароматические соединения энергетически более выгодны, так как стабилизированы за счёт значительной величины сопряжения.

Характерными для ароматических соединений реакциями являются нитрование, галогенирование, сульфирование, алкилирование, ацилирование и др.

Реакции окисления гомологов бензола. Бензольное кольцо устойчиво к действию окислителей. При действии окислителей на толуол или другие гомологи бензола идёт окисление в боковой цепи по алкильной группе с образованием бензойной кислоты, что подтверждает высокую стабильность ароматического цикла бензола.



Вопросы и задания для самопроверки

1. Рассмотрите строение этана, этилена, ацетилен. Каковы различия в химических свойствах этих соединений? Напишите примеры реакций. Рассмотрите их механизмы.

2. Из каких солей карбоновых кислот можно получить триметилметан и тетраметилметан? Напишите для этих соединений реакцию нитрования по Коновалову.

3. Как из ацетиленида натрия синтезировать 1-бутин и 2-бутин? Для бутина-1 напишите реакцию гидрохлорирования и гидратации по Кучерову.

4. Из какого спирта можно получить 2-метил-1-бутен? Напишите для него реакции гидратации и полимеризации.

5. Как синтезировать из бензола толуол? Напишите для него реакцию хлорирования по ароматическому кольцу и в боковую цепь, укажите условия и рассмотрите механизм.

6. Что происходит при окислении метилдиэтилэтилена разбавленным раствором перманганата калия в присутствии серной кислоты?

7. Как разделить следующие соединения, используя особенности химических свойств: а) бутан и бутен; б) бутин-1 и бутин-2; в) пентен-2 и пентен-1; г) пентан и пентин-2?

8. Как осуществляется бромирование и нитрование фенилэтилена (стирола)? Укажите условия.

9. Какие продукты образуются из бутена-1, бутина-1, бутадиена-1,3 при окислении перманганатом калия?

10. Установите строение углеводорода C_5H_8 , если известно, что: он реагирует с аммиачным раствором оксида серебра; при озонировании и разложении озонида образуется угольная и изомасляная кислоты. Напишите указанные реакции.

2. СПИРТЫ. ФЕНОЛЫ

Общим для спиртов и фенолов является наличие в молекуле одной, двух или более функциональных гидроксильных групп OH. Количество гидроксильных групп в молекулах спиртов и фенолов определяет их атомность.

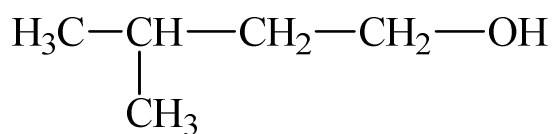
В спиртах гидроксильная группа связана с насыщенным атомом углерода алифатической углеводородной группы (алкилом).

Спирты

Одноатомные:

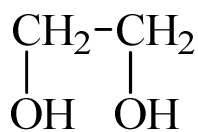


этанол
(этиловый спирт)

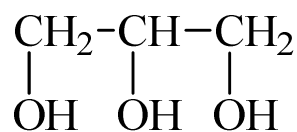


3-метил-1-бутанол
(изоамиловый спирт)

Многоатомные:

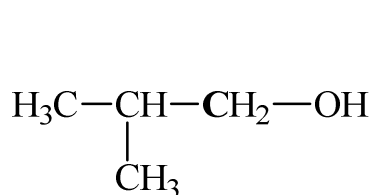


1,2-этандиол
(этиленгликоль)

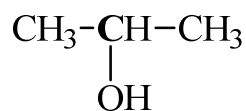


1,2,3-пропантриол
(глицерин)

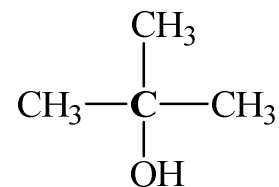
Спирты подразделяются также на *первичные, вторичные и третичные* в зависимости от того, с каким атомом углерода связана гидроксильная группа:



2-метил-1-бутанол



2-пропанол

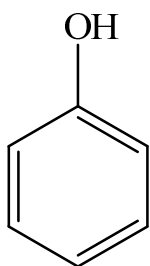


2-метил-2-пропанол

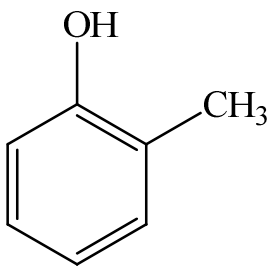
В *фенолах* гидроксильная группа связана с атомом углерода бензольного кольца (арилом).

Фенолы

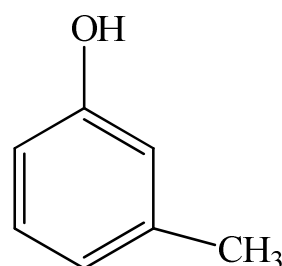
Одноатомные:



фенол

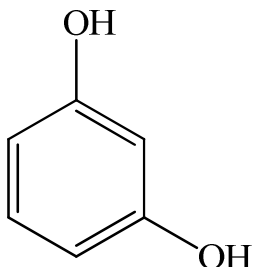


ортокрезол

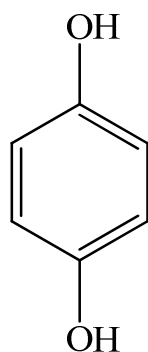


метакрезол

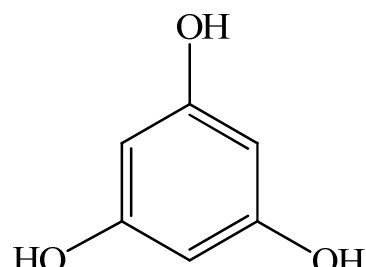
Многоатомные:



резорцин



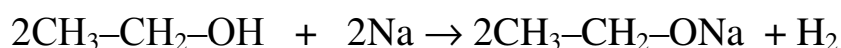
гидрохинон



флороглюцин

Химические свойства спиртов определяются функциональной группой ОН. При проведении реакции со спиртами возможно разрушение одной из двух связей С–ОН с отщеплением ОН-группы или О–Н с отщеплением атома водорода. Это могут быть реакции замещения или реакции элиминирования (отщепления) с образованием двойной ">С=С<" связи.

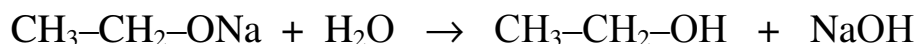
Кислотные свойства спиртов. Образование алкоголятов. Спирты являются слабыми ОН-кислотами Брэнстеда. Поэтому разрыв связи О–Н происходит под действием активных металлов (калий, натрий, магний, алюминий), их гидридов или амидов с образованием солей (алкоксидов, или алкоголятов):



этанол

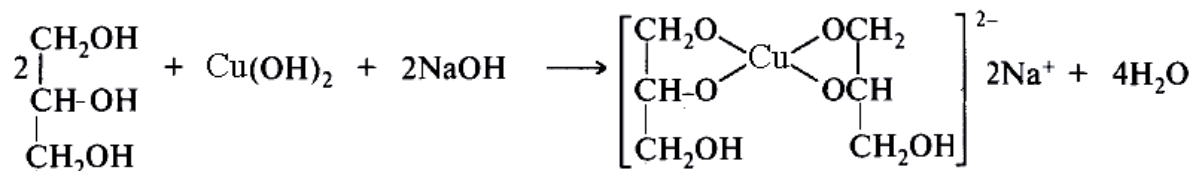
этилат натрия

Алкоголяты спиртов легко разлагаются водой, так как спирты – более слабые кислоты, чем вода:



Кислотные свойства многоатомных спиртов сильнее, чем у одноатомных. Многоатомные спирты способны взаимодействовать с активными металлами и обратимо – с безводными щелочами.

Аналитический интерес представляет специфическое образование многоатомными спиртами внутрикмоплексных (хелатных) солей меди (II), имеющих глубокую синюю окраску:

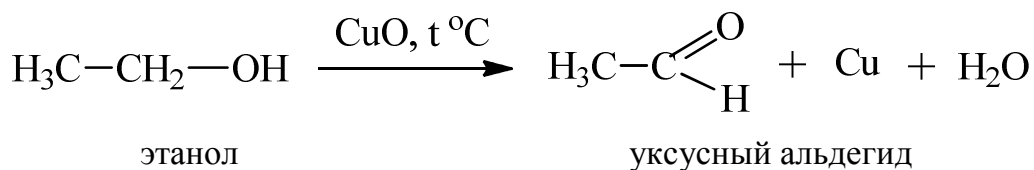


глицерин

глицерат меди

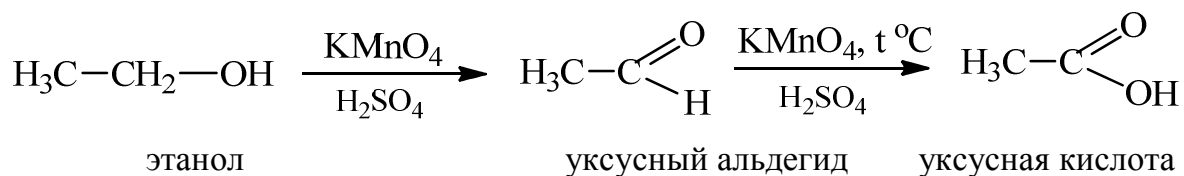
Окисление спиртов. Первичные и вторичные спирты превращаются соответственно в альдегиды и кетоны при пропускании паров

спирта над катализатором (соединения меди, серебра, хрома или цинка) при температуре 300–400 °С, например:

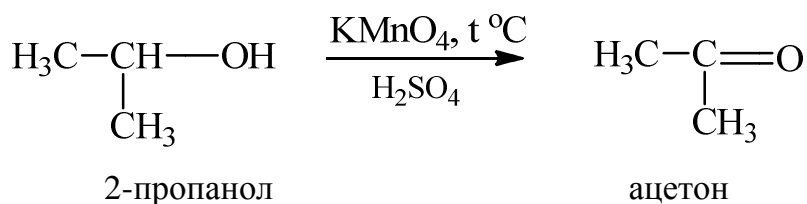


Для окисления спиртов применяют также бихромат калия ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) или натрия ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) либо перманганат марганца (KMnO_4).

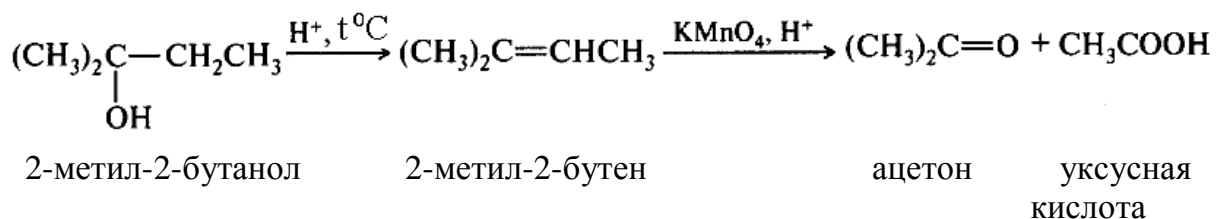
Первичные спирты окисляются перманганатом марганца в нейтральной, щелочной или кислой среде до альдегидов, которые затем, при нагревании, превращаются в карбоновые кислоты:



Вторичные спирты окисляются до кетонов:

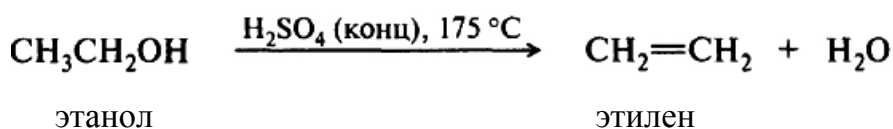


Третичные спирты окисляются с большим трудом (только в кислой среде) и дают смесь продуктов расщепления:

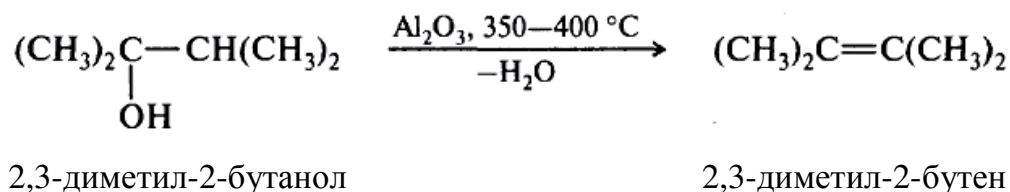


Дегидратация спиртов

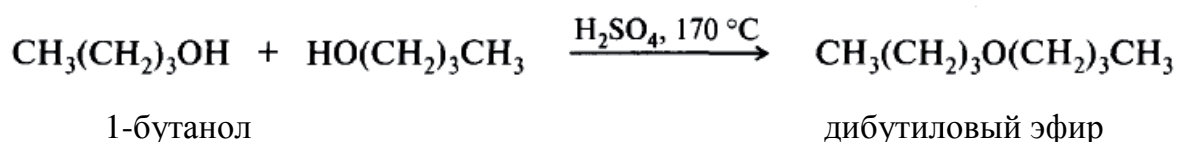
Внутримолекулярная дегидратация. При нагревании спиртов в присутствии минеральных кислот в результате внутримолекулярной дегидратации происходит образование алкенов:



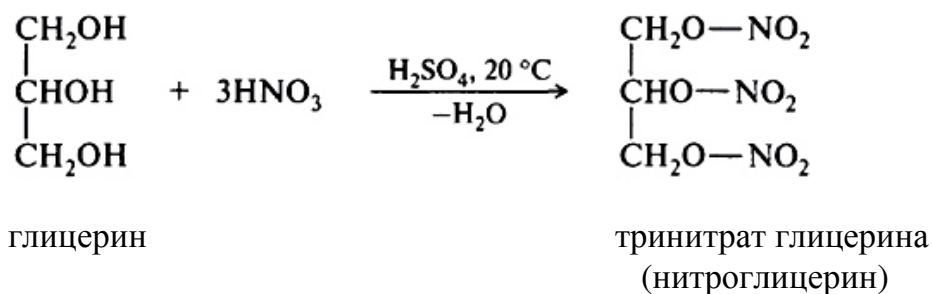
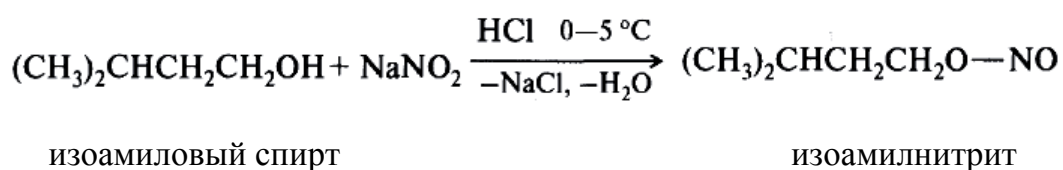
Многие спирты успешно дегидратируются в газовой фазе при температуре 300–400 °С над оксидами алюминия или хрома (III):



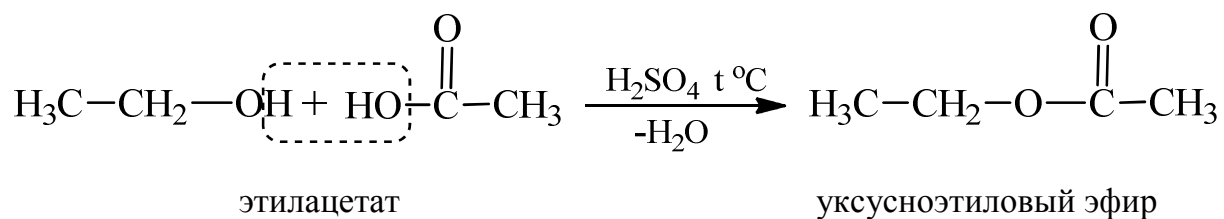
Межмолекулярная дегидратация. Первичные спирты при нагревании с концентрированной серной кислотой, кроме алкенов, образуют в результате межмолекулярной дегидратации простые эфиры симметричного строения:



Реакции этерификации – образование сложных эфиров. Одноатомные и многоатомные спирты взаимодействуют с минеральными и карбоновыми кислотами с образованием сложных эфиров. Например, при взаимодействии с азотистой и азотной кислотой спирты образуют эфиры азотистой кислоты (нитриты) и эфиры азотной кислоты (нитраты), которые используются в медицине в качестве сосудорасширяющих средств при стенокардии:



С карбоновыми кислотами спирты образуют сложные эфиры при нагревании в присутствии концентрированной серной кислоты:

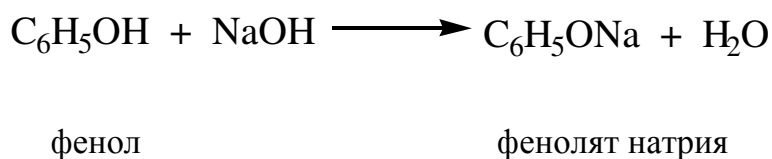


Многие сложные эфиры карбоновых кислот имеют приятный запах и используются в пищевой (изготовление соков, карамели и т. п.) и парфюмерной промышленности.

Химические свойства фенолов. Химические свойства фенолов обусловлены присутствием ароматического цикла и гидроксигруппы OH.

Кислотные свойства фенолов.

Образование фенолятов. Фенолы проявляют значительно большую кислотность, чем спирты или вода. Бензольное кольцо влияет на гидроксильную группу, увеличивая кислотные свойства фенола. Кислотные свойства фенолов обусловлены сопряжением свободной электронной пары атома кислорода с π -электронами бензольного кольца. В отличие от спиртов фенолы взаимодействуют с водными растворами щелочей, превращаясь в феноляты (соли):

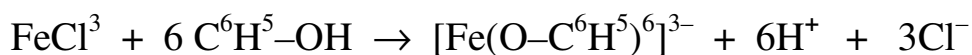


При действии водных растворов минеральных кислот, карбоновых кислот или угольной кислоты из солей получают свободные фенолы:

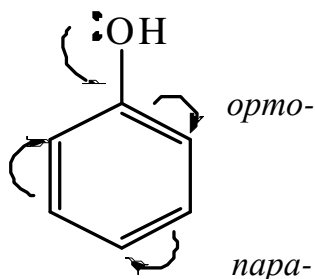


Феноляты хорошо растворимы в воде и в отличие от алкоголятов не разлагаются водой.

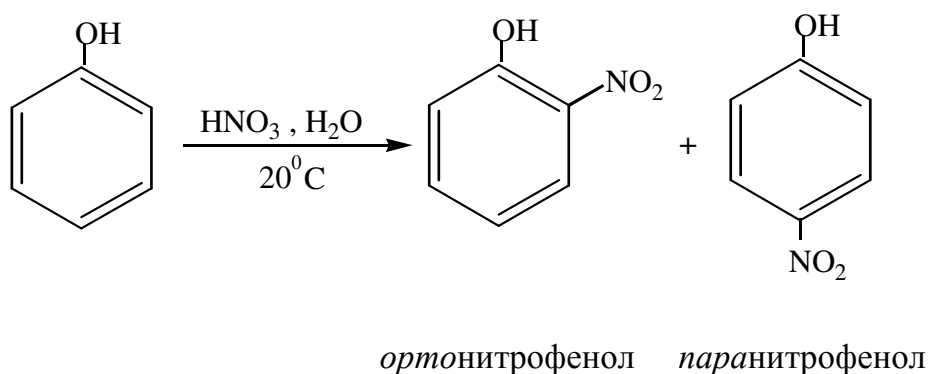
Образование комплексных фенолятов с хлоридом железа (III). Фенолы дают с хлоридом железа в водном, водно-спиртовом растворе или в растворе хлороформа интенсивное окрашивание того или иного цвета, характерное для данного фенола. Окрашивание является результатом образования комплексных фенолятов трехвалентного железа, образующихся по уравнению:



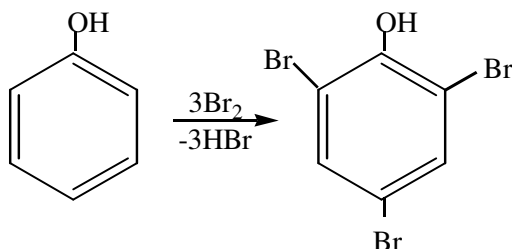
Реакции электрофильного замещения SE. Фенолы легко вступают в реакции замещения водорода в бензольном кольце при взаимодействии с электрофильными реагентами, поскольку гидроксильная группа является сильным электронодонорным заместителем. Реакции проходят преимущественно в *орто*- и *пара*-положениях:



Нитрование фенола. Для получения моонитрофенолов реакцию необходимо проводить в мягких условиях, при комнатной температуре и использовать разбавленную азотную кислоту:

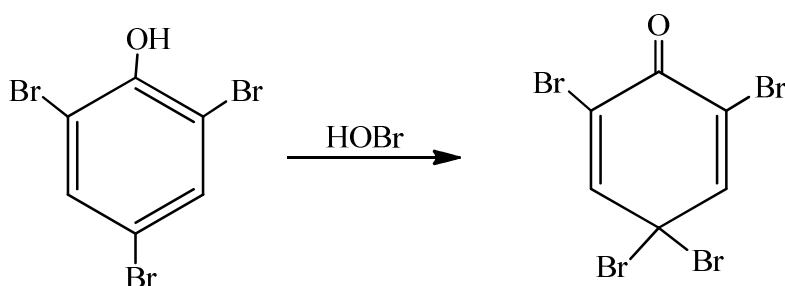


Бромирование фенола. При действии на водный раствор фенола бромной воды происходит замещение атомов водорода в оба *орто*- и *пара* положения ароматического цикла с образованием малорастворимого в воде бесцветного 2,4,6-трибромфенола:



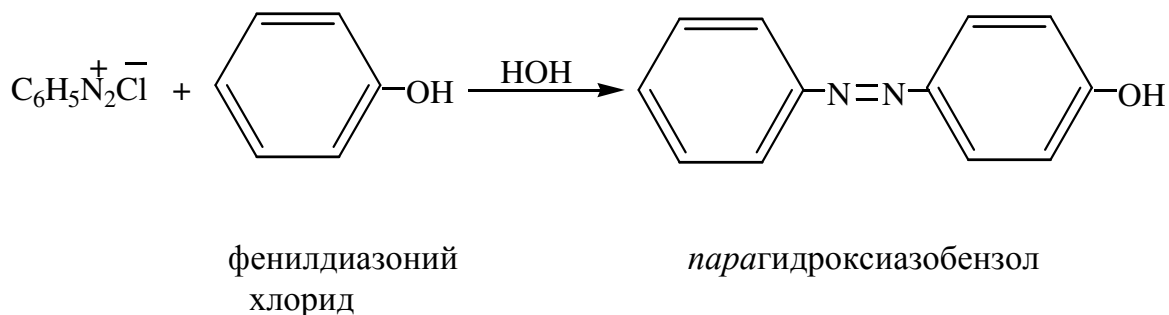
2,4,6,-трибромфенол

При действии избытка бромной воды трибромфенол количественно бромруется до так называемого тетрабромфенола, представляющего собой 2,4,4,6-тетрабромциклогексадиенон:

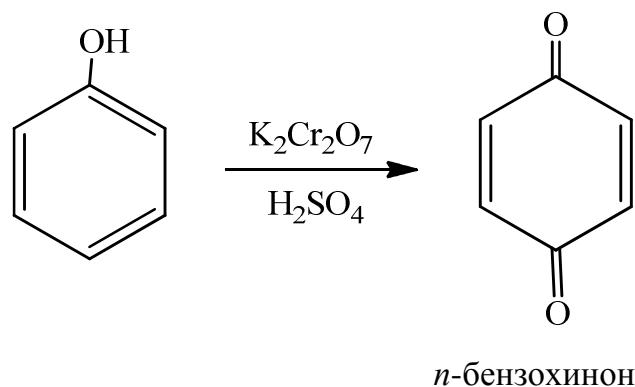


Этот продукт окрашен в желтый цвет и малорастворим в холодной воде.

Азосочетание фенолов. Фенолы (особенно фенолят-анионы) взаимодействуют с солями диазония с образованием арилазофенолов:



Реакции окисления фенолов. Присутствие гидроксильной группы в ароматическом цикле уменьшает его устойчивость к действию окислителей, особенно в *орто*- и *пара*положениях. При окислении хромовой смесью фенола образуется *пара*бензохинон:



Вопросы для самопроверки

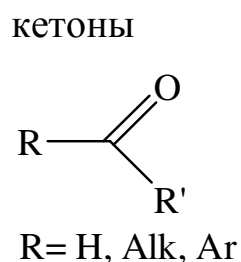
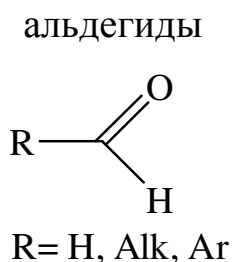
1. Какие продукты образуются при окислении 2-пропанола концентрированным раствором перманганата калия при нагревании?
2. Как реагируют 2-бутанол: а) с металлическим натрием; б) с уксусной кислотой (в присутствии серной кислоты); в) с серной кислотой при нагревании?
3. Какие продукты образуются при взаимодействии этиленгликоля с: а) гидроксидом меди (II), б) с азотной кислотой?

3. АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

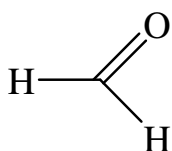
Альдегиды и кетоны содержат карбонильную группу C=O, поэтому их объединяют под общим названием – карбонильные соединения.

Основные реакции альдегидов и кетонов по конечным продуктам можно разделить на две группы: реакции присоединения к карбонильной группе и реакции замещения кислорода. Альдегиды более реакционноспособны по сравнению с кетонами: легко окисляются (реакция «серебряного зеркала»), вступают в реакцию полимеризации.

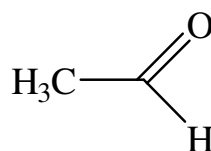
В общем виде формулы альдегидов и кетонов можно представить следующим образом:



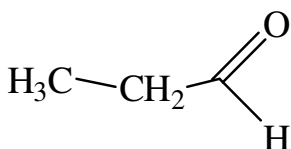
Изомерия альдегидов связана со строением радикалов. Альдегиды называют по кислотам, в которые они переходят после окисления, или по предельным углеводородам с добавлением суффикса *-аль*. Примеры:



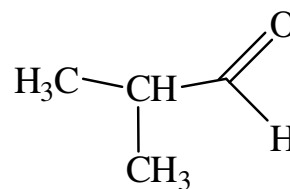
муравьиный альдегид,
метаналь



уксусный альдегид,
этаналь

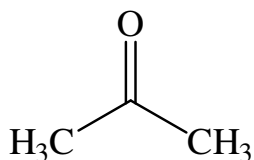


пропионовый альдегид
пропаналь

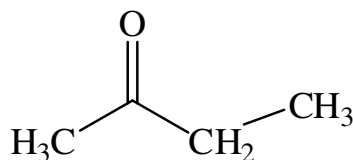


изомасляный альдегид,
2-метилпропаналь

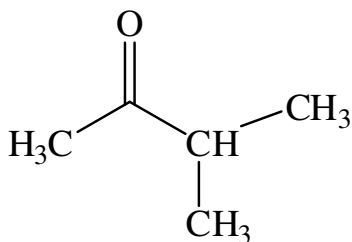
Кетоны называются по наименованию радикалов, связанных с карбонильной группой, или по систематической номенклатуре к названию предельного углеводорода добавляется суффикс *-он*.



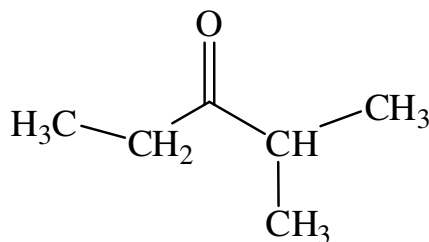
диметилкетон пропанон,
ацетон



метилэтилкетон бутанон

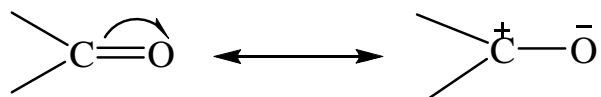


метилизопропилкетон,
3-метил-2-бутанон



этилизопропилкетон
2-метилпентан-3-он

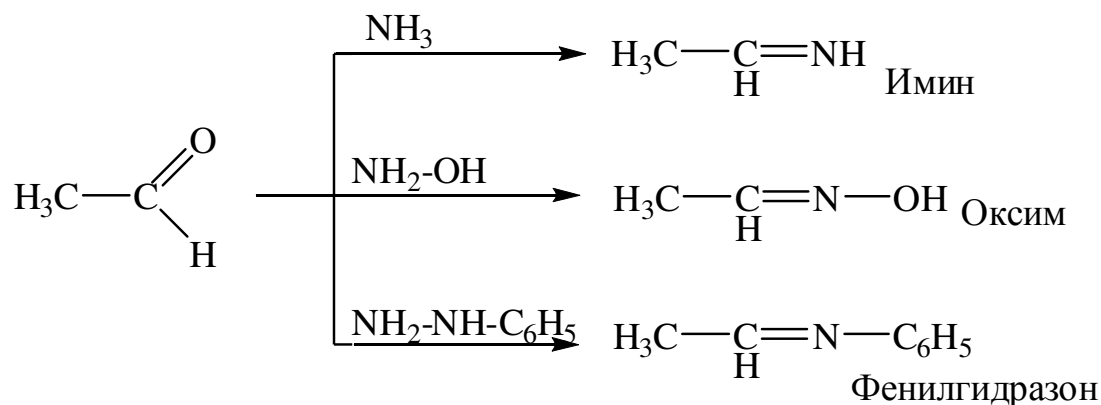
Химические свойства. Альдегиды и кетоны отличаются большой реакционной способностью. Большинство реакций обусловлено присутствием активной карбонильной группы. Вследствие различной электроотрицательности углерода и кислорода двойная связь C=O имеет полярный характер. При этом π-связь поляризована сильнее, чем δ-связь. Это можно изобразить следующим образом:



Благодаря такой поляризации углеродный атом карбонильной группы является электрофильным центром, а кислород карбонильной группы – нуклеофильным центром, поэтому карбонильная группа легко взаимодействует с нуклеофильными реагентами.

Реакции нуклеофильного присоединения. Присоединение азотосодержащих нуклеофильных реагентов типа X – NH₂: аммиака NH₃, алкиламинов – R–NH₂, гидразина NH₂–NH₂, гидроксилamina NH₂–OH, фенилгидразина C₆H₅–NH–NH₂ и др.

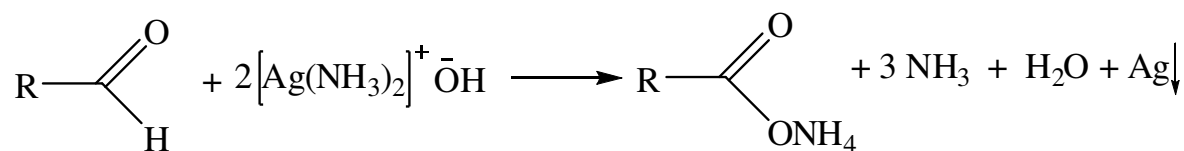
Общая схема реакций образования имина, оксима и фенилгидразона уксусного альдегида (этанала) имеет вид



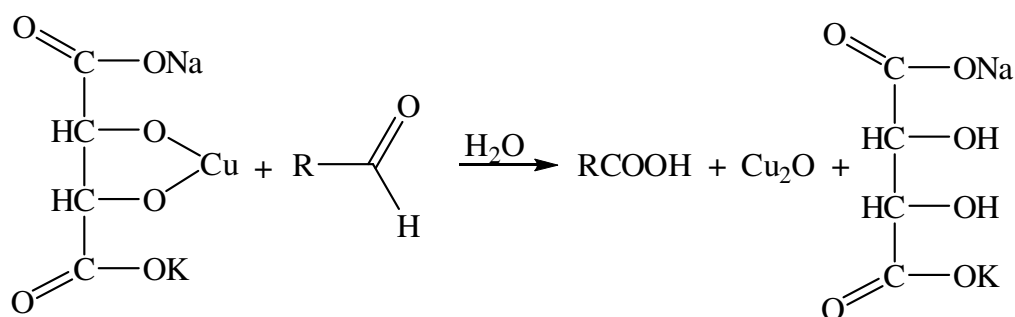
Реакции окисления карбонильных соединений. Окисление альдегидов проходит значительно легче, чем кетонов. Кроме того, окисление альдегидов приводит к образованию кислот без изменения углеродной цепи. Кетоны окисляются, с разрывом углерод-углеродной связи образуя продукты с меньшим числом атомов углерода, чем в исходной структуре.

Окисление альдегидов аммиачным раствором гидроксида серебра (реактивом Несслера) – реакция «серебряного зеркала».

Альдегиды легко окисляются при действии аммиачного раствора гидроксида серебра до карбоновых кислот, восстанавливая соединения серебра до металлического серебра. Эта качественная реакция протекает по уравнению

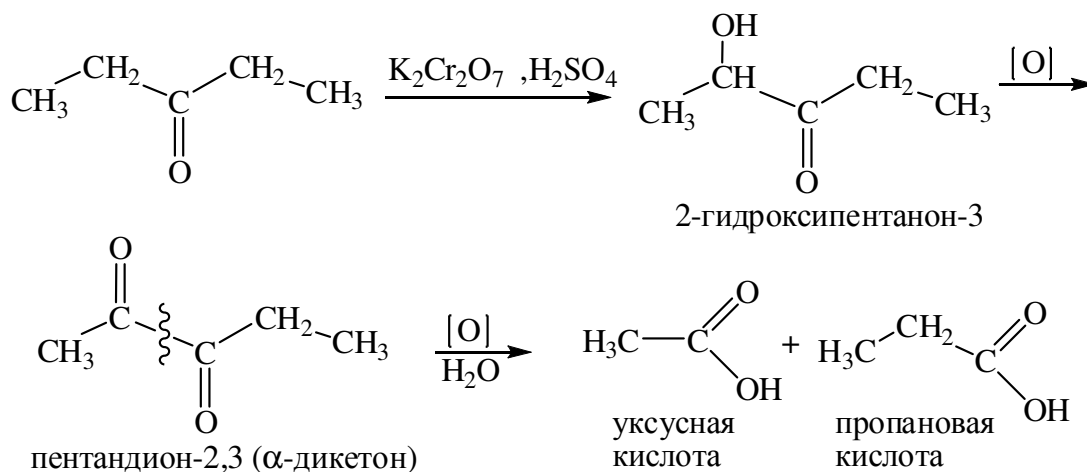


Для альдегидов характерна также реакция с фелинговой жидкостью (водно-щелочной раствор комплексной соли, образовавшейся из гидроксида меди (II) и виннонатрийкалиевой соли):

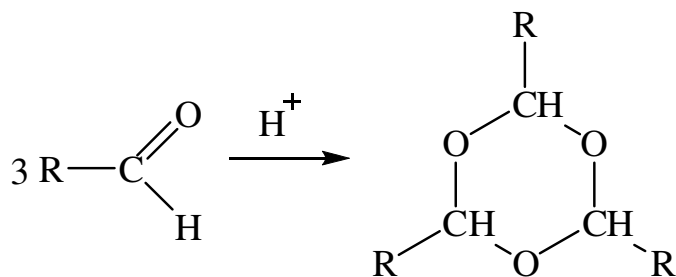


При нагревании альдегидов с фелинговой жидкостью медь (II) восстанавливается до меди (I), а альдегид окисляется до кислоты. Красная окись меди почти количественно выпадает в осадок. С кетонами эта реакция не идёт.

Окисление кетонов проводится более сильными окислителями, чем альдегидов:



Полимеризация. Полимеризация характерна только для альдегидов. Она происходит при действии на альдегиды кислот:



Вопросы и задания для самопроверки

1. Как из ацетилена получить уксусный альдегид по реакции Кучерова?
2. Какие продукты образуются при окислении уксусного альдегида жидкостью Фелинга?
3. При окислении какого спирта можно получить 2-пентанон? Напишите уравнение окисления 1-пентанона хромовой смесью.
4. Напишите реакции бензальдегида и ацетона с реагентами: а) гидросиламином; б) гидразином; в) гидросульфитом натрия.
5. Каким методом формальдегид получают в промышленности?
6. Где применяется формальдегид?

4. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

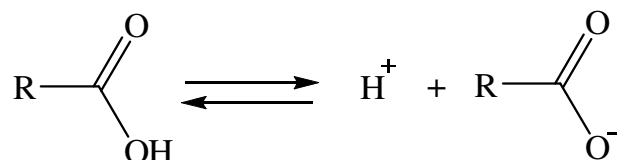
Карбоксильная группа $-\text{COOH}$, которая характеризует карбоновые кислоты, содержит, подобно спиртам, гидроксильную группу, поэтому некоторые превращения карбоновых кислот и спиртов аналогичны, а именно, реакция с металлическим натрием или PCl_5 . Однако благодаря тому, что в спиртах гидроксильная группа связана с алкилом, а в кислотах – с ацильным радикалом, последние обладают ясно выраженными кислотными свойствами.

Важнейшие превращения карбоновых кислот связаны с изменением в карбоксильной группе (получение производных карбоновых кислот) или с изменениями углеводородного радикала (получение замещенных карбоновых кислот). К производным карбоновых кислот относятся соли, эфиры, ангидриды, галогенангидриды и амиды.

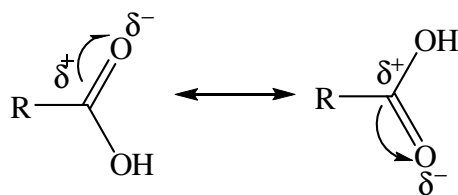
Методы получения и свойства дикарбоновых кислот аналогичны методам получения и свойствам монокарбоновых кислот. В реакцию могут вступать одна или обе карбоксильные группы.

По числу карбоксильных групп различают одно-, двух- и многоосновные кислоты. Органические кислоты могут быть насыщенными, непредельными, ароматическими. Гидроксикислоты содержат заместители: гидроксигруппы (–OH).

Кислотные свойства. Кислотный характер карбоновых кислот ярко выражен:



При диссоциации образуют анион и катион. Это объясняется взаимным влиянием атомов в карбоксильной группе: в ней электронная плотность смещена в сторону наиболее электроноакцепторного атома кислорода. Углерод приобретает положительный заряд и в значительной мере влияет на подвижность водорода в гидроксиле кислоты:



Сила кислоты зависит от величины и характера радикала, связанного с карбоксильной группой. Электроноакцепторные заместители усиливают силу кислоты, а электронодонорные – уменьшают. Например, двухосновная щавелевая кислота обладает более выраженными кислотными свойствами, чем уксусная:



Сила кислотных свойств карбоновых кислот выражается константой кислотности K_a :

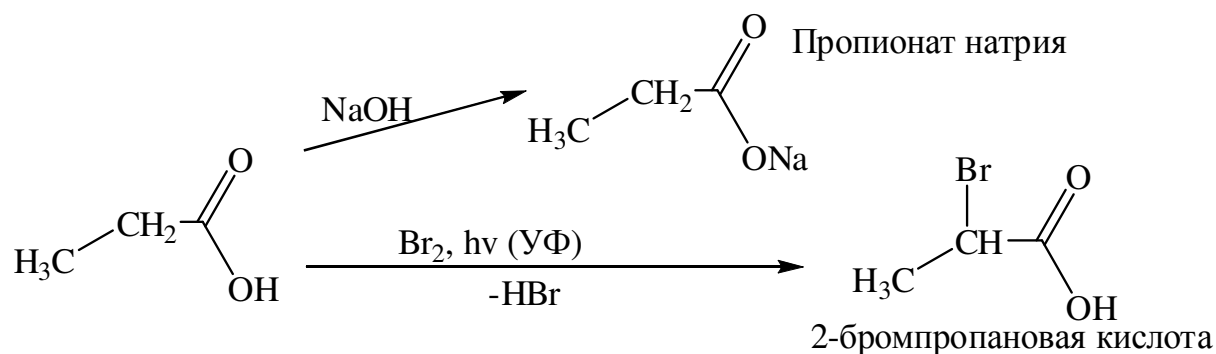
$$K_a = (\text{R COO})^- \cdot (\text{H}_3\text{O})^+ / (\text{RCOOH})$$

Возможно выражение кислотных свойств и через показатель:

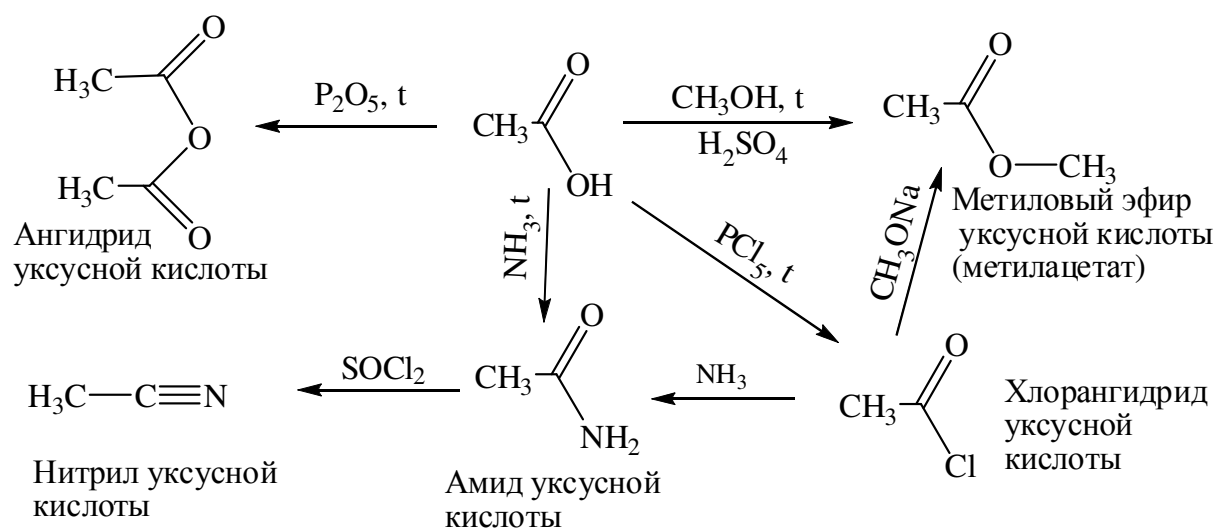
$$\text{p}K_a = -\lg K_a.$$

Химические свойства карбоновых кислот различны. Их можно поделить на три типа реакций: реакции карбоксильной группы, реакции

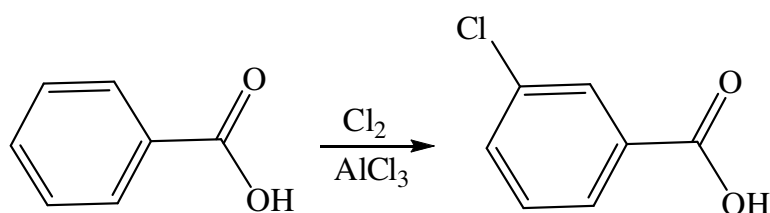
алкильного или арильного остатка, стоящего при карбоксильной группе, и реакции производных карбоновых кислот:



Производные карбоновых кислот. Основными производными кислот являются соли, эфиры, галогенангидриды, ангидриды, амиды, нитрилы:



Для ароматических кислот характерны реакции бензольного кольца. Карбоксильная группа выступает в качестве электроноакцепторного заместителя в бензольном кольце, обладая отрицательными индукционным и мезомерным эффектами, направляет положительно заряженные частицы в метаположение бензольного кольца при протекании реакций электрофильного замещения:



Вопросы и задание для самопроверки

1. Как получить бутановую (масляную) кислоту:
 - а) окислением соответствующего спирта;
 - б) омыление нитрила;
 - в) гидролизом тригалогенопроизводного?
2. Какие производные образуются при взаимодействии пропановой кислоты:
 - а) с гидроксидом кальция;
 - б) аммиаком (при комнатной температуре и при нагревании);
 - в) пятихлористым фосфором?
3. Какое соединение образуется, если на бутанол-1 подействовать фталевым ангидридом?
4. Какие соединения образуются при взаимодействии этилового спирта с уксусным ангидридом, хлористым бензоилом и пропановой кислотой в присутствии минеральной кислоты? Напишите уравнения реакций.

5. НИТРОСОЕДИНЕНИЯ И АМИНЫ

Нитросоединения характеризуются наличием группы $-\text{NO}_2$. Нитросоединения вступают в реакции восстановления со щелочами и реакции с альдегидами.

Подобно аммиаку амины проявляют основные свойства, которые обусловлены наличием у атома азота неподеленной пары электронов. Основные свойства ароматических аминов (NH_2 -группа связана с бензольным кольцом) слабее, чем у аммиака и алифатических аминов, вследствие сопряжения свободной пары электронов у атома азота с π -электронами бензольного кольца.

Амины рассматривают как производные аммиака, в котором атомы водорода могут быть частично или полностью заменены на углеводородный радикал. По числу углеводородных радикалов, входящих в молекулу аммиака, различают первичные амины RNH_2 (с одним радикалом), вторичные амины R_2NH (с двумя радикалами), третичные амины R_3N (с тремя радикалами).

6. УГЛЕВОДЫ

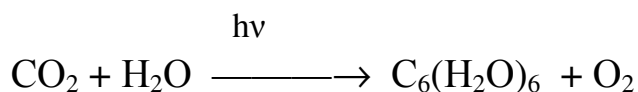
Углеводы – это группа природных соединений, представляющих собой полигидроксиальдегиды и полигидроксикетоны. Большинство углеводов имеет общую формулу $C_n(H_2O)_m$, например: $C_6H_{12}O_6$, $C_5H_{10}O_5$, $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Углеводы – это важнейший класс веществ, необходимых для существования всего живого на Земле. Углеводы входят в состав клеток и тканей всех растительных и животных организмов и по массе составляют основную часть органического вещества на Земле.

В живой природе они имеют большое значение как источники энергии в метаболических процессах (в растениях – крахмал, в животных организмах – гликоген); структурные компоненты клеточных стенок растений (целлюлоза), бактерий, грибов (хитин); составные элементы жизненно важных веществ (нуклеиновые кислоты, коферменты, витамины).

В растениях углеводы образуются в процессе фотосинтеза, при котором под действием солнечного света в присутствии катализатора – хлорофилла – из углекислого газа и воды синтезируется *глюкоза*.

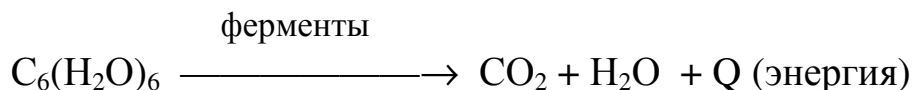
Фотосинтез:



Тысячи молекул глюкозы объединяются в молекулы гораздо большего размера – *целлюлозу*, которая является основным строительным материалом растений. Молекулы глюкозы могут соединяться и иным способом, давая большие молекулы *крахмала* – питательного вещества для роста растений.

Животные организмы не способны синтезировать углеводы и поэтому получают их из растительных источников. В животных организмах в результате метаболизма углеводов высвобождается энергия, необходимая для протекания различных биологических процессов.

Метаболизм:



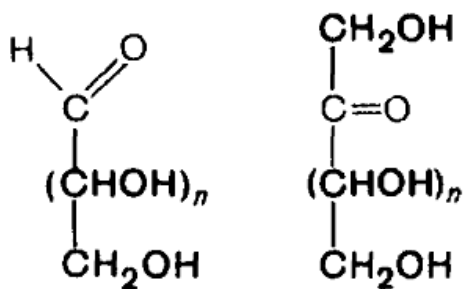
Углеводы условно можно разделить на две группы:

- 1) моносахариды (монозы);
- 2) полисахариды (полиозы).

Моносахариды, в свою очередь, подразделяется на *альдозы* (альдопентозы, альдогексозы – в зависимости от числа углеродных атомов) и на *кетозы* (кетопентозы, кетогексозы и т. д.).

Полисахариды классифицируются на *сахароподобные* (олигосахариды), например, дисахариды, трисахариды и т. д.; *несахароподобные* (крахмал, целлюлоза), которые построены из очень большого количества молекул моносахаридов.

Моносахариды. Моносахариды, содержащие альдегидную группу, называются альдозами, кетонную группу (обычно в положении 2) – кетозами (суффикс *-оза* характерен для названий всех моносахаридов: глюкоза, галактоза, фруктоза). Строение альдоз и кетоз в общем виде можно представить следующим образом:

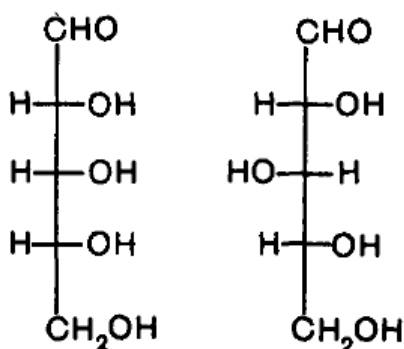


альдозы

кетозы

В природе наибольшее распространение имеют пентозы и гексозы.

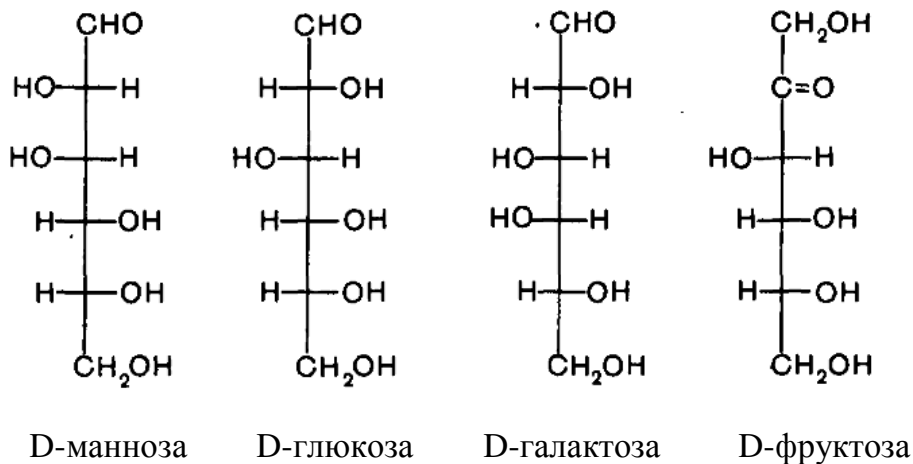
Важнейшие пентозы



D-рибоза

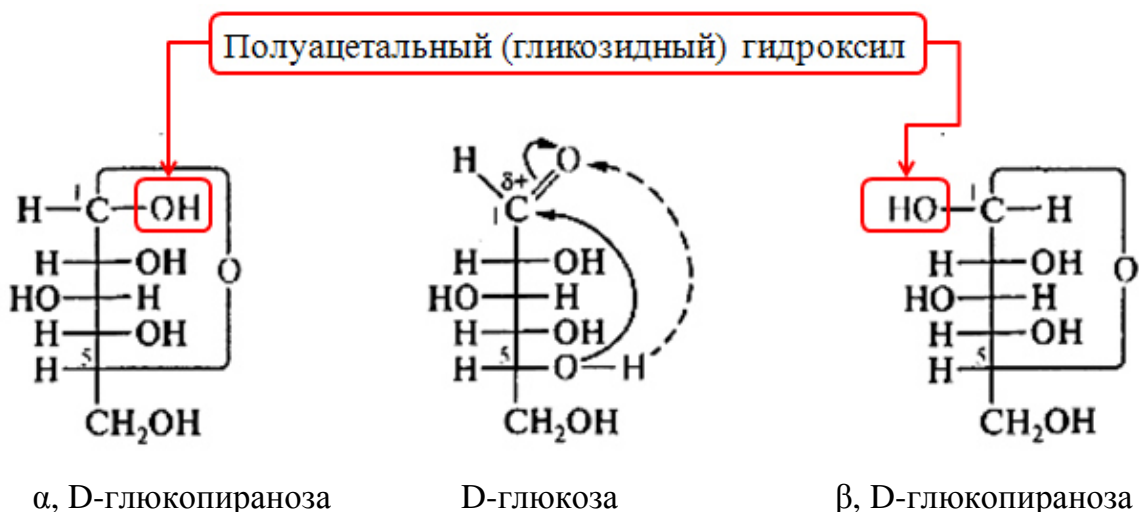
D-ксилоза

Важнейшие гексозы



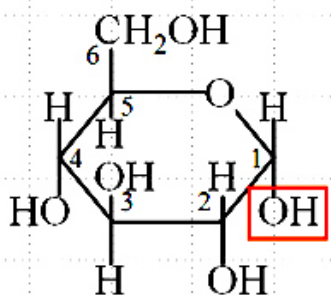
Кольчато-цепная таутомерия моносахаридов. При исследовании химических свойств моносахаридов выяснилось, что они могут существовать как в линейной, так и в циклической форме.

Циклические формы моносахаридов по химической природе являются циклическими полуацетальными. Если обычные полуацетали образуются при взаимодействии молекул двух соединений – спирта и альдегида, то циклические полуацетали получают за счет взаимодействия аналогичных функциональных групп, принадлежащих молекуле одного соединения – полигидроксиальдегида, в частности моносахарида.

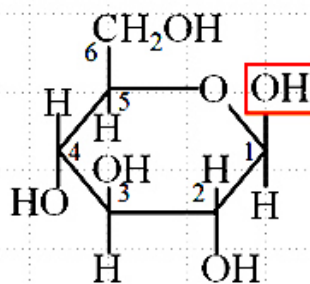


Образовавшийся при этом *полуацетальный* гидроксил, возникающий у верхнего атома углерода, может быть направлен как влево (β -аномер), так и вправо (α -аномер), т. е. образуется особый вид стереоизомеров – аномеры.

Циклические формы моносахаридов принято изображать с помощью перспективных формул Хеуорса, в которых циклы представляются в виде плоских многоугольников, лежащих перпендикулярно плоскости рисунка.

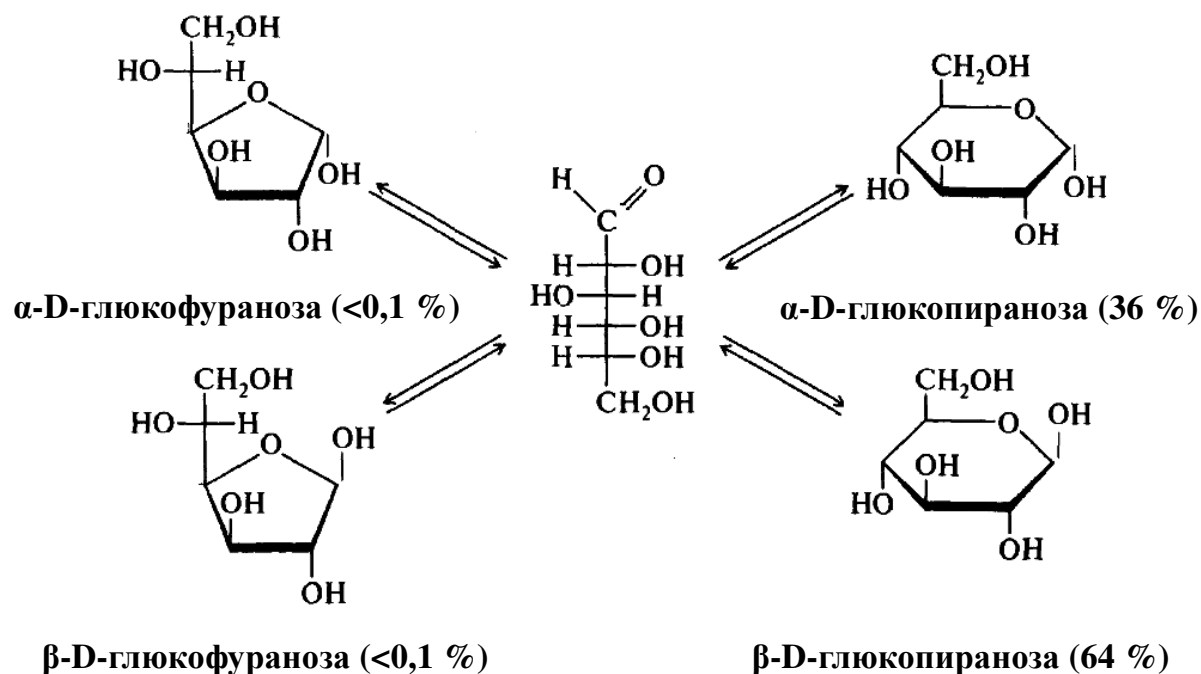


α - аномер
 α -D- глюкопираноза



β - аномер
 β - D-глюкопираноза

В растворах моносахариды существуют в виде равновесной смеси таутомеров – открытой и циклических форм.

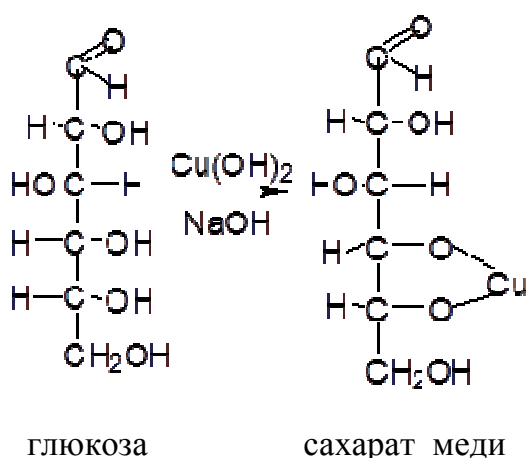


Взаимопревращение α - и β -аномеров друг в друга через промежуточную открытую оксоформу называется аномеризацией. В результате аномеризации у свежеприготовленного раствора каждого

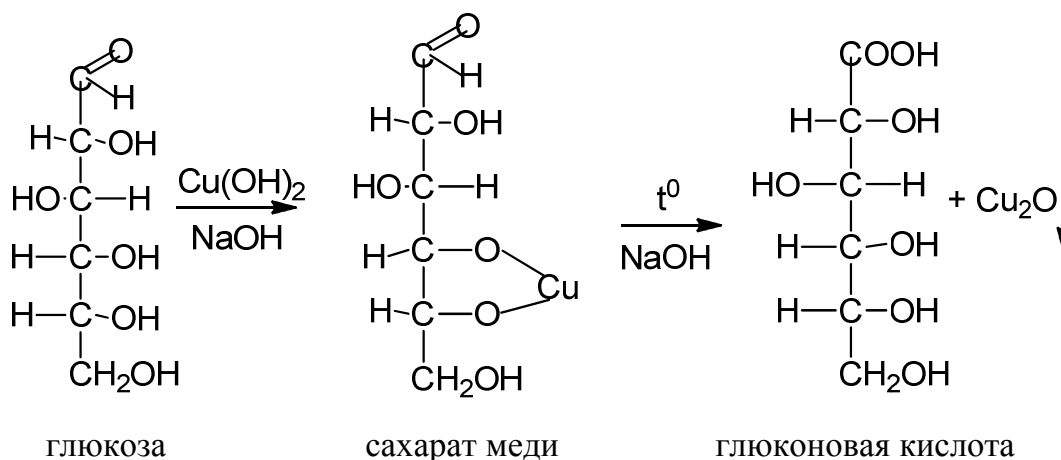
аномера при стоянии наблюдается постепенное изменение удельного вращения плоскости поляризации света до достижения одинакового для того и другого раствора угла вращения. Изменение во времени угла вращения плоскости поляризации света растворами углеводов называется *мутаротацией*.

Химические свойства. Углеводы – это полигидроксикетоны или полигидроксиальдегиды и они проявляют свойства многоатомных спиртов и карбонильных соединений.

Взаимодействие с гидроксидом меди (II). Как и многоатомные спирты (глицерин), моносахариды образуют внутрикомплексные (хелатные) соли меди (II), имеющие глубокую синюю окраску:

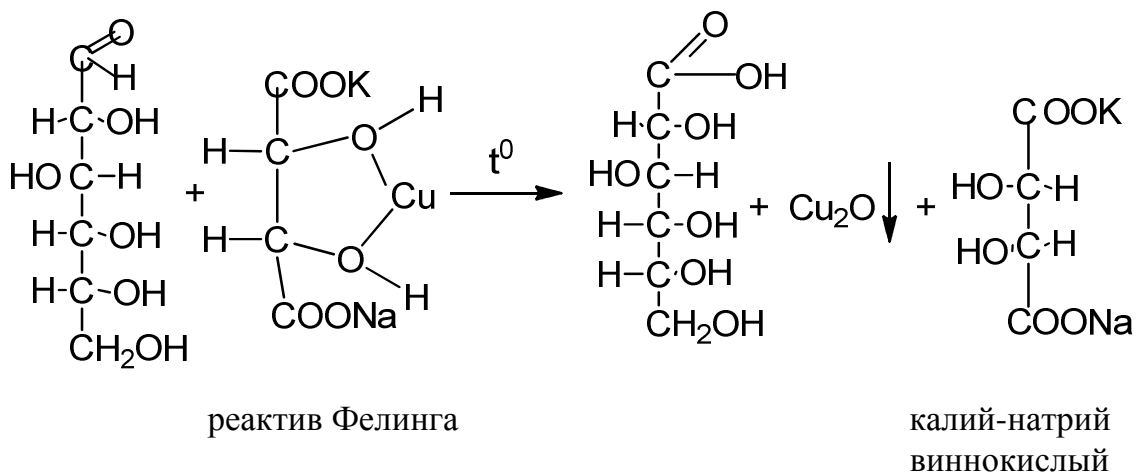


При нагревании сахарата меди в щелочном растворе сахара восстанавливают двухвалентную медь до оксида одновалентной меди (Cu_2O – красно-коричневый осадок), а сами окисляются до полигидроксикислот.

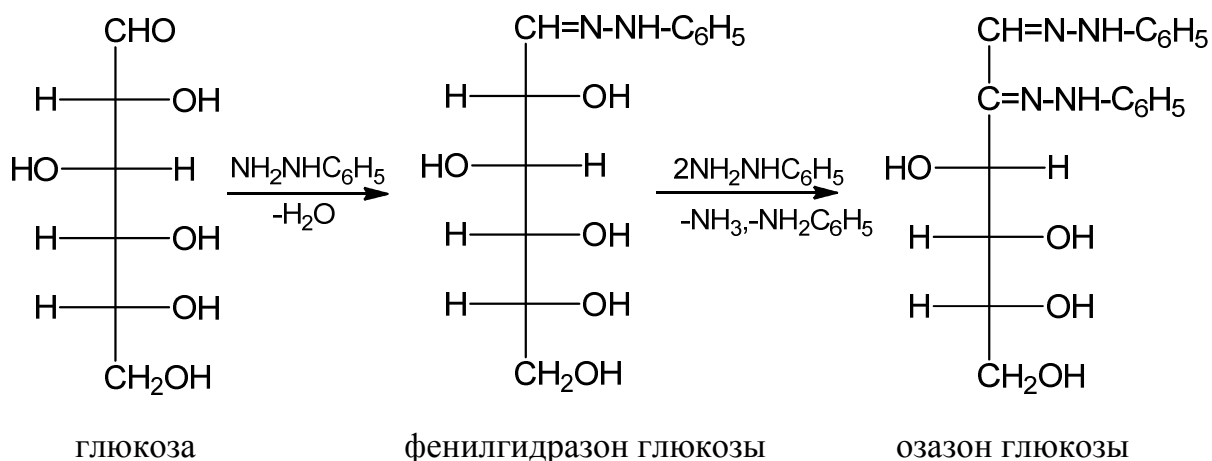


Взаимодействие с медновиннокислым комплексом (реактивом Фелинга). Восстановление двухвалентной меди до одновалентной

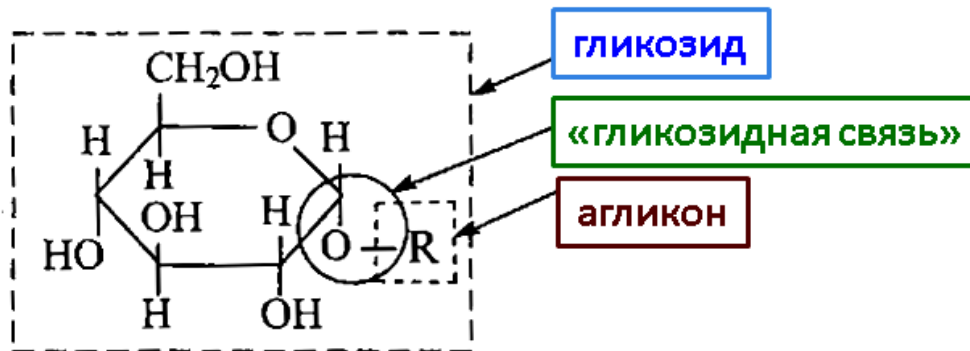
протекает более гладко, если гидрат окиси меди в щелочной среде уже переведен в раствор до введения моносахарида. В фелинговом растворе для этой цели используют калий-натрий виннокислый $C_4H_4O_6NaK \cdot 4H_2O$.



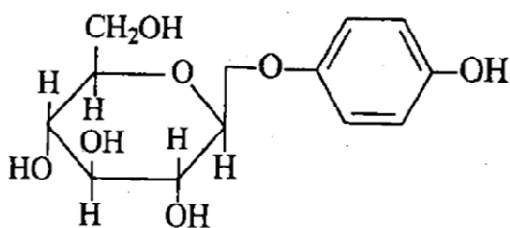
Взаимодействие с фенилгидразином – образование оазона. Фенилгидразин $NH_2NH-C_6H_5$ взаимодействует с карбонильными группами альдоз и кетоз, давая фенилгидразоны. При избытке фенилгидразина образуется оазон моносахарида, аммиак и анилин. Оазоны углеводов менее растворимы в воде, чем фенилгидразоны, и имеют характерную форму кристаллов, поэтому оазоны часто используются для идентификации моносахаридов.



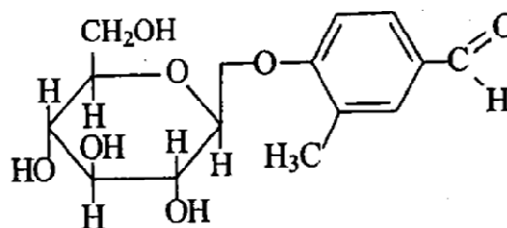
Образование гликозидов. Свободные моносахариды довольно ограниченно распространены в природе. Большой частью моносахаридные остатки входят в состав более сложных соединений – гликозидов.



Гликозидная связь соединяет моносахаридные остатки с неуглеводными компонентами, друг с другом (в олиго- и полисахаридах), с белковыми и липидными молекулами (в смешанных биополимерах). Поэтому образование гликозидов можно считать одной из важнейших реакций в химии и биохимии углеводов.

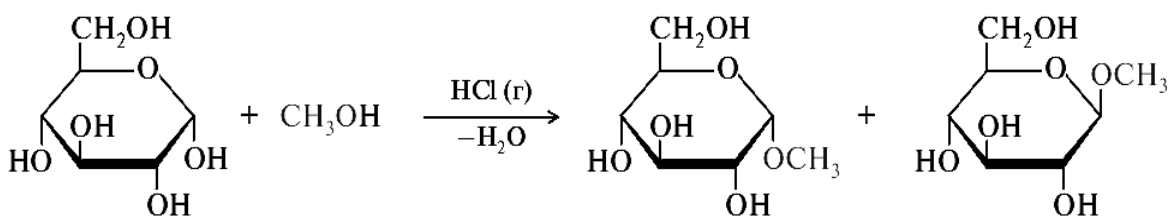


арбутин (толокнянка брусника)



ванилин- β ,D-гликозид (ваниль)

Образуются гликозиды при замещении полуацетального гидроксила на алкокси-(-O-Alk) или арилокси-(-O-Ar) группу.

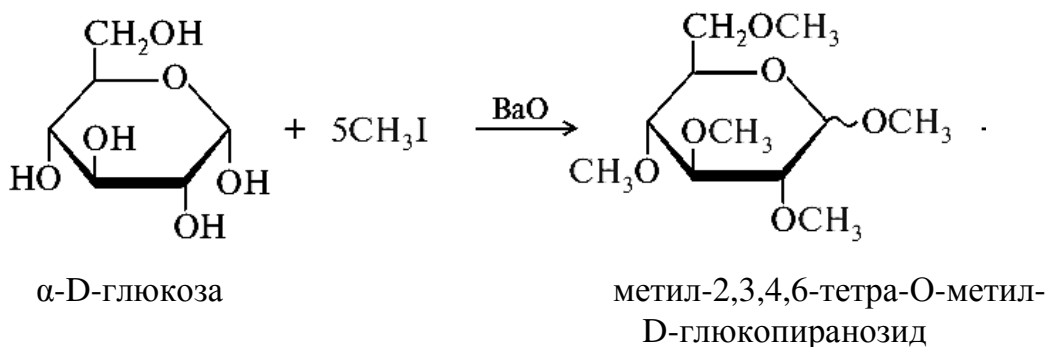


α -D-глюкопираноза

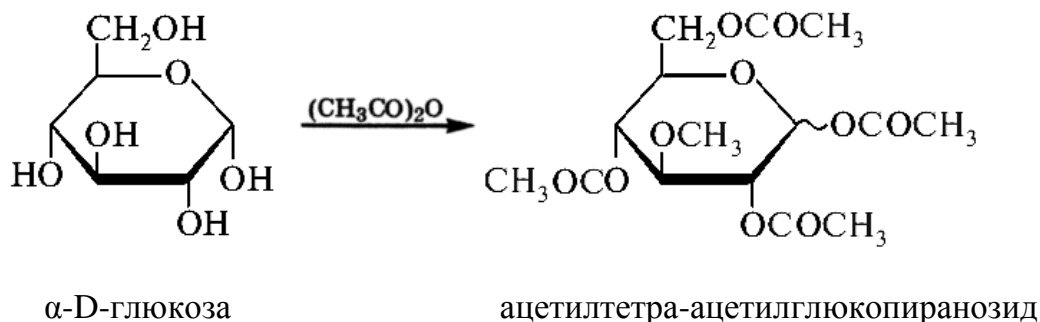
метил- α -D-глюкопиранозид

метил- β -D-глюкопиранозид

Образование простых эфиров. Простые эфиры моносахаридов образуются при взаимодействии гидроксильных групп моносахаридов с алкилгалгенидами.



Образование сложных эфиров. Моносахариды легко ацилируются ангидридами органических кислот, образуя сложные эфиры с участием всех гидроксильных групп. Например, при взаимодействии с уксусным ангидридом получают ацетильные производные моносахаридов.



Большое значение имеют эфиры неорганических кислот, в частности эфиры фосфорной кислоты-фосфаты. Они содержатся во всех растительных и животных организмах и представляют собой метаболически активные формы моносахаридов. К ним, прежде всего, относятся фосфаты D-глюкозы: 1-фосфат D-глюкозы получается при гидролизе гликогена; 6-фосфат глюкозы образуется на первой стадии гликолиза, т. е. катаболизма глюкозы в организме.

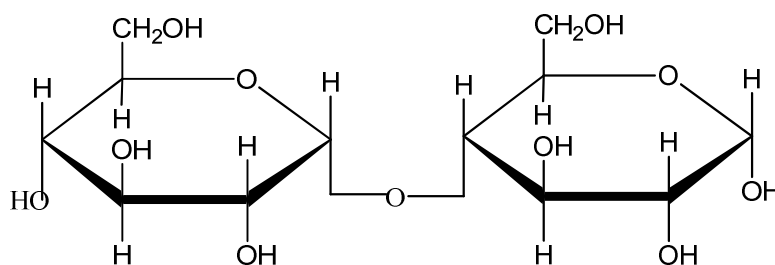
Дисахариды. Дисахариды (другое название – биозы) образуются путем соединения через гликозидную связь двух молекул моносахаридов. Все дисахариды можно разделить на два типа: *восстанавливающие* и *невосстанавливающие*.

Восстанавливающие дисахариды. В их молекуле имеется один свободный гликозидный (полуацетальный) гидроксил, и поэтому они способны к таутомерным превращениям и образовывать карбонильную форму. Они, следовательно, дают реакции на карбонильную группу, восстанавливают двухвалентную медь до одновалентной. Отсюда и их

название – восстанавливающие. К ним относятся, например, мальтоза и целлобиоза.

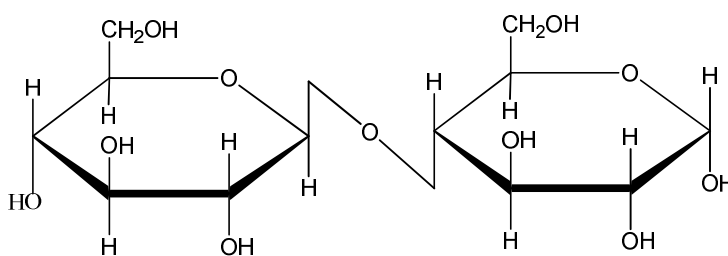
Мальтоза. Этот дисахарид называют еще солодовым сахаром (от лат. *maltum* – солод). Он является основным продуктом расщепления крахмала под действием фермента β -амилазы, выделяемого слюнной железой, а также содержащегося в солоде, т. е. проросших, а затем высушенных и измельченных зернах хлебных злаков. Мальтоза имеет в три раза менее сладкий вкус, чем сахароза.

В мальтозе остатки двух молекул D-глюко-пиранозы связаны $\alpha(1\rightarrow4)$ -гликозидной связью:



Целлобиоза. В целлобиозе остатки двух молекул D-глюкопиранозы связаны $\beta(1\rightarrow4)$ -гликозидной связью, так как аномерный атом углерода, участвующий в образовании гликозидной связи, имеет β -конфигурацию. Этот дисахарид получается при неполном гидролизе полисахарида целлюлозы.

В организме человека мальтоза расщепляется ферментом α -глюкозидазой (мальтазой), который не активен по отношению к целлобиозе. Целлобиоза расщепляется ферментом (β -глюкозидазой, который в человеческом организме отсутствует), поэтому целлобиоза и соответствующий полисахарид целлюлоза не могут перерабатываться и служить источниками питания для человека. В то же время жвачные животные могут питаться целлюлозой (клетчаткой) трав, поскольку находящиеся в их пищеварительном тракте бактерии содержат β -глюкозидазу.

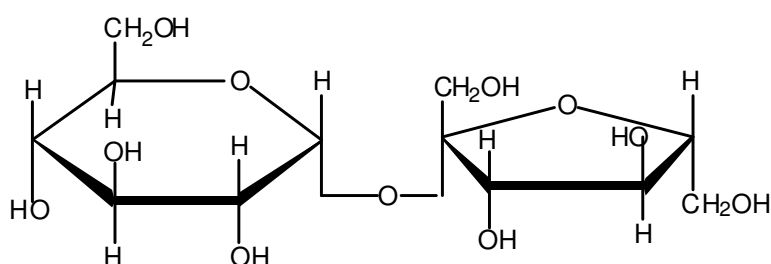


Невосстанавливающие дисахариды. В молекуле таких дисахаридов нет свободного (незамещенного) гликозидного (полуацетального)

гидроксила, и поэтому они не могут давать таутомерную карбонильную форму. Такие дисахариды не способны вступать в реакции, характерные для карбонильных соединений (не восстанавливают двухвалентную медь до одновалентной).

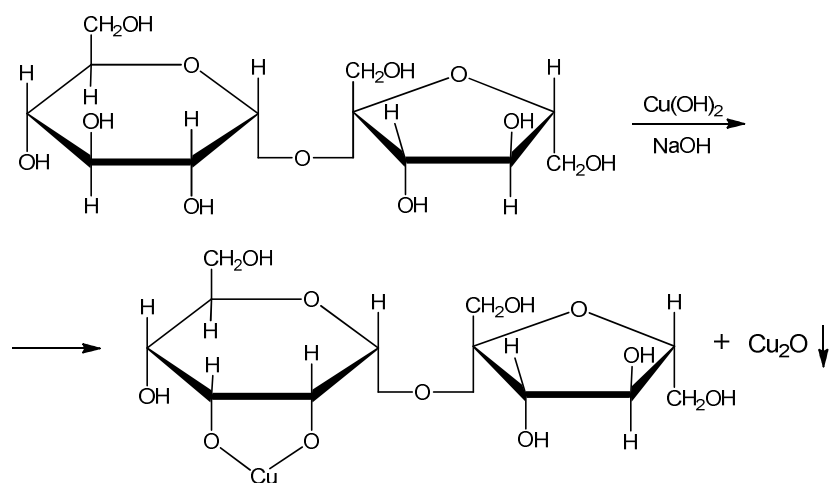
Сахароза. Источником этого дисахарида служат сахарный тростник, сахарная свекла (до 28 % от сухого вещества), соки растений и плодов.

Сахароза построена из остатков D-глюкопиранозы и D-фруктофуранозы, связанных гликозидной связью между полуацетальными гидроксильными группами при аномерных атомах углерода:



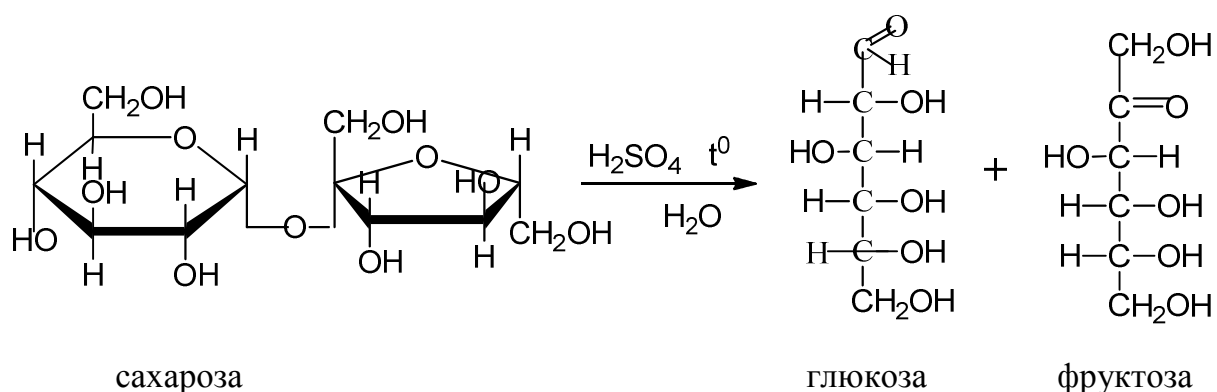
Поскольку в молекуле сахарозы отсутствует свободная полуацетальная гидроксильная группа, она не обладает способностью к кольчато-цепной таутомерии, а значит, не вступает в реакции по карбонильной группе, не восстанавливает двухвалентную медь до одновалентной.

Оба типа дисахаридов (восстанавливающие и невосстанавливающие) вступают в реакции, идущие по гидроксильным группам, и, подобно моносахаридам, дают качественные реакции характерные для многоатомных спиртов. Например, образуют внутрикомплексные (хелатные) соли меди (II), имеющие глубокую синюю окраску:



сахарат меди сахарозы

Гидролиз дисахаридов. При нагревании водных растворов дисахаридов с минеральными кислотами происходит гидролиз – расщепление простой эфирной связи с образованием двух молекул моносахаридов. Сахароза гидролизуется до глюкозы и фруктозы.



Полисахариды. Полисахариды представляют собой соединения, состоящие из многих сотен или даже тысяч звеньев моносахаридов, входящих в состав одной молекулы. Для полисахаридов характерны реакции гидролиза, реакции на спиртовые функциональные группы. Реакция на карбонильную группу у полисахаридов практически отсутствует.

Полисахаридные цепи могут быть разветвленными или неразветвленными (линейными).

Полисахариды делятся на группы:

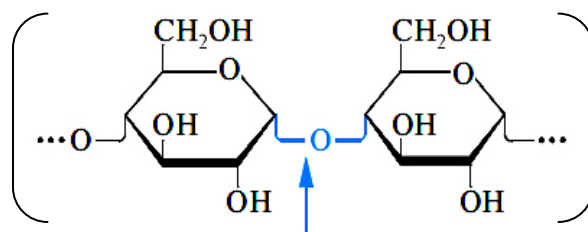
- *гомополисахаридов*, состоящих из остатков одного моносахарида;
- *гетерополисахаридов*, состоящих из остатков разных моносахаридов.

К гомополисахаридам относятся многие полисахариды растительного (крахмал, целлюлоза, пектиновые вещества), животного (гликоген, хитин) и бактериального (декстраны) происхождения.

Гетерополисахариды, к числу которых относятся многие животные и бактериальные полисахариды, также играют важную биологическую роль. Гетерополисахариды в организме связаны с белками и образуют сложные надмолекулярные комплексы.

Крахмал. Этот гомополисахарид представляет собой смесь двух полисахаридов, построенных из D-глюкопиранозных остатков: амилозы (10–20 %) и амилопектина (80–90 %). Он образуется в растениях в процессе фотосинтеза и «запасается» в клубнях, корнях, семенах.

Амилоза – неразветвленный полисахарид с α -(1→4)-гликозидными связями, растворимый в горячей воде. Молекулярная масса – 150–500 тыс. (1–3 тыс. звеньев):

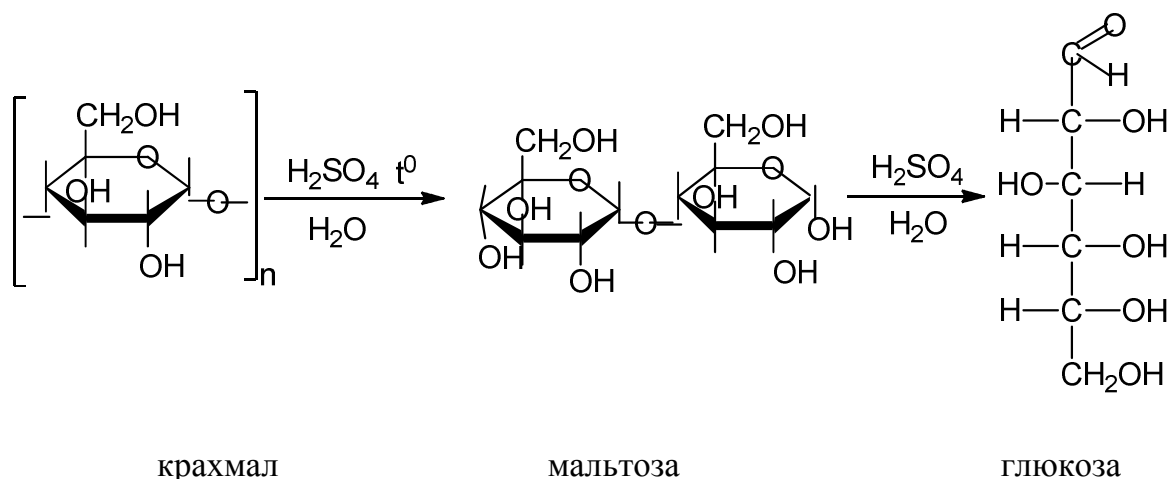


α -(1→4)-гликозидная связь

Амилопектин имеет разветвленное строение и состоит из относительно коротких α -(1→4)-связанных участков типа амилозы, соединенных между собой α -(1→6)-гликозидными связями.

Крахмал – белое аморфное вещество, в холодной воде нерастворим, в горячей набухает и некоторая часть его постепенно растворяется. При нагревании крахмала в воде в присутствии минеральных кислот сначала происходит гидролитическое расщепление макромолекулярной цепи (гидролиз) на более мелкие осколки – декстрины.

Декстрины дальше гидролизуются до дисахарида мальтозы, а мальтоза – до глюкозы, конечного продукта гидролиза.



крахмал

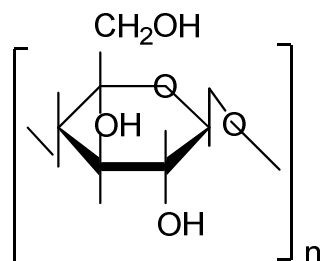
мальтоза

глюкоза

Целлюлоза. Этот полисахарид, называемый также клетчаткой, является наиболее распространенным растительным полисахаридом. Целлюлоза обладает большой механической прочностью и выполняет роль опорного материала растений. Древесина содержит 50–70 % целлюлозы; хлопок представляет собой почти чистую целлюлозу.

Целлюлоза является важным сырьем для ряда отраслей промышленности (целлюлозно-бумажной, текстильной и т. п.).

Целлюлоза построена из остатков D-глюкопиранозы, звенья которой в полисахаридной цепи связаны $\beta(1\rightarrow4)$ -гликозидными связями:

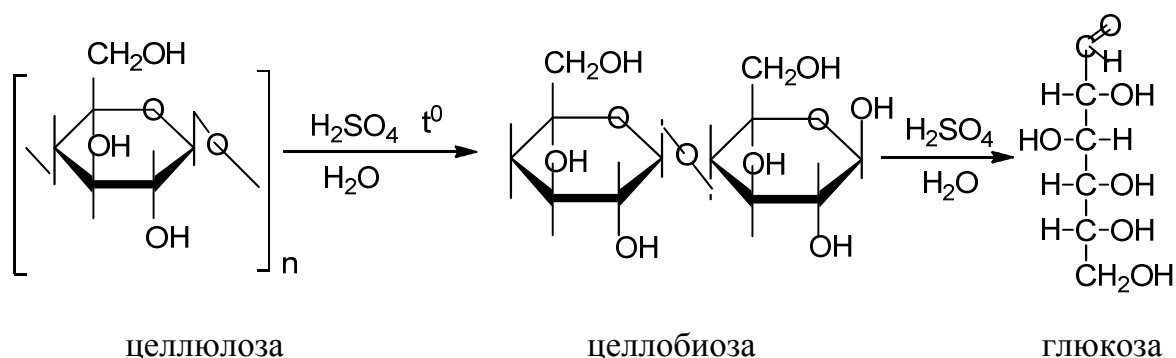


Биозный фрагмент целлюлозы представляет собой целлобиозу.

Макромолекулярная цепь не имеет разветвлений, в ней содержится 2 500–12 000 глюкозных остатков, что соответствует молекулярной массе от 400 тыс. до 1–2 млн. Макромолекула целлюлозы имеет строго линейное строение. Этому способствует образование водородных связей внутри цепи, а также между соседними цепями.

Такая упаковка цепей обеспечивает высокую механическую прочность, волокнистость, нерастворимость в воде и химическую инертность, что делает целлюлозу прекрасным материалом для построения клеточных стенок растений. Целлюлоза не расщепляется обычными ферментами желудочно-кишечного тракта, но она является необходимым для нормального питания балластным веществом.

Продолжительное действие достаточно концентрированной серной кислоты на целлюлозу вызывает полное растворение и глубокий гидролиз целлюлозы. При этом сначала, при комнатной температуре, образуются малорастворимые высокомолекулярные продукты (амилоид, гидроцеллюлоза и др.), которые при разбавлении водой выделяются в осадок. Нагревание этого кислотного раствора способствует дальнейшему гидролизу и приводит в конечном счете к целлобиозе и глюкозе.



Большое практическое значение имеют эфирные производные целлюлозы: ацетаты (искусственный шелк), ксантогенаты (вискозное волокно, целлофан), нитраты (взрывчатые вещества, коллоксилин) и др.

Гликоген. В животных организмах этот резервный полисахарид содержится во всех тканях, преимущественно в печени и мышцах. Он является не только функциональным аналогом крахмала, но и ближайшим структурным аналогом амилопектина. Гликоген, как и амилопектин, имеет разветвленное строение и состоит из коротких α -(1 \rightarrow 4)-связанных остатков α -D-глюкопиранозы со связями α -(1 \rightarrow 6) в точках ветвления. Гликоген больше разветвлен, чем амилопектин. Цепи ветвления содержат 10–12 остатков глюкозы. Гликоген имеет молекулярную массу порядка 10⁷–10⁸.

Вопросы для самопроверки

1. Какие соединения относят к классу углеводов? Приведите классификацию углеводов.
2. Объясните, что такое кольчато-цепная таутомерия моносахаридов. Напишите формулы Хеуорса для рибозы и галактозы.
3. Какие продукты образуются при окислении глюкозы, маннозы? Напишите схемы реакций, укажите условия окисления, окислители.
4. Как образуется озазон галактозы?
5. Из чего образуются сахараты глюкозы и сахарозы?
6. Какие моносахариды образуются при гидролизе сахарозы, целлобиозы? Напишите уравнения реакций.
7. Какие различия имеются в строении и химическом поведении крахмала и клетчатки?
8. Как происходит гидролиз крахмала и целлюлозы?

7. ТЕРПЕНЫ И СМОЛЯНЫЕ КИСЛОТЫ

Терпенами называют непредельные углеводороды растительного происхождения состава C₁₀H₁₆. Терпены и их кислородные производные (спирты, альдегиды, кетоны, эфиры) весьма широко распространены в природе: они содержатся в эфирных маслах, растительных смолах и бальзамах.

Наряду с терпенами C₁₀H₁₆ и их кислородными производными в эфирных маслах и смолах присутствуют углеводороды состава C₁₅H₂₄, C₂₀H₃₂ и их кислородные производные. Первые называются сесквитерпенами (полутерпенами), вторые – дитерпенами. Из некоторых природных смол были выделены многочисленные кислородные

производные тритерпенов $C_{30}H_{48}$. Широко распространенные в природе каротиноиды являются представителями тетратерпенов $C_{40}H_{64}$.

Классификация терпенов. Терпены в зависимости от строения углеродного скелета подразделяют на четыре класса:

1) алифатические терпены или терпены жирного ряда (имеют открытую углеродную цепь и три двойные связи);

2) моноциклические терпены (содержат один цикл и две двойные связи и являются производными циклогексана);

3) бициклические терпены (характеризуются наличием двух конденсированных циклов и одной двойной связи);

4) трициклические терпены (содержат три конденсированных цикла и не имеют двойных связей).

Согласно систематической классификации органических соединений терпены принадлежат к различным классам углеводов. Терпены могут содержать гидроксильную, карбоксильную, эфирную группы и поэтому могут являться спиртами, кислотами или эфирами, но все их выделяют в особую группу – терпены.

Моноциклические терпены имеют углеродный скелет 1-метил-4-изопропилциклогексана, называемого *параментаном*, следовательно, являются ментадиенами. Самый распространенный из них – лимонен. Лимонен, изолимонен и фенантрены – это оптически активные органические соединения.

Известно около двадцати бициклических терпенов, но практическую ценность представляют α -пинен, β -пинен, 3-карен и камфен. Эти терпены построены асимметрично и обладают оптической деятельностью. Они входят в состав многих эфирных масел и составляют основную массу скипидаров. Наиболее распространенным является α -пинен.

Скипидар. Скипидаром называют масла, получаемые путем промышленной переработки живицы или смолистой, главным образом сосновой древесины. В зависимости от происхождения и способа получения различают следующие виды скипидаров:

– *живичный скипидар, или терпентинное масло*, получается при переработке еловой и кедровой живицы с водяным паром, является наиболее ценным;

– *экстракционный скипидар* получается извлечением смолистых веществ из пневого и стволового осмола бензином прямой гонки: из экстракта отгоняют растворитель и далее отделяют терпеновую фракцию;

– *сульфатный скипидар* является побочным продуктом производства целлюлозы сульфатным способом;

– *сухоперегонный скипидар* представляет собой очищенное от примесей масло, получаемое при сухой перегонке смолистой сосновой древесины.

Состав и свойства скипидара зависят от многих факторов: они определяются породой хвойного дерева, его возрастом, местом и климатическими условиями произрастания и, наконец, способом получения.

Некоторые живичные скипидары почти полностью состоят из α -пинена, а у других терпённых масел преобладают иные соединения. Например, в масле из мягкоигльчатой сосны содержится 98–99 % α -пинена, а в масле из закрытой сосны основным компонентом является β -пинен (75 %), в скипидаре итальянской сосны Пиния – лимонен (75 %). В сосновом скипидаре дитерпены встречаются редко. Однако в скипидаре из белокорой сосны их содержится до 30 %. Скипидар получил достаточно широкое применение: он используется как сырьё для синтеза камфары, флотореагентов различных инсектицидов, многих душистых веществ, ряда лекарственных препаратов, высококачественных смазок и других ценных соединений, а также в качестве растворителя лаков, масляных красок, смол и сиккативов.

Эфирные масла. Эфирные масла выделяют из цветов, листьев, плодов, корней и других частей растений перегонкой с водяным паром. В состав эфирных масел входят герантеол, цитраль, ментол, терпинеолы.

Большинство эфирных масел имеют сильный и приятный запах, некоторые из них обладают антисептическими свойствами и поэтому находят достаточно разнообразное применение. Аромат многих цветов, смолистый запах хвойного леса, запах свежескошенного сена обязаны ничтожными дозами эфирного масла, накапливаемого растением в определённых органах. Эфирные масла применяют либо целиком, либо из них выделяют наиболее ценные компоненты. Большая часть вырабатываемых масел потребляется парфюмерной, мыловаренной, фармацевтической и пищевой промышленностями.

Среди эфирных масел особо важное значение имеет терпентинное масло, или скипидар, о котором говорилось выше.

Живица. Живицей, или терпентином, называют смолу, которая добывается из растущих хвойных деревьев посредством подсочки. Живица представляет собой раствор твердых, нелетучих при обычных условиях смоляных кислот и нейтральных веществ в жидкой смеси летучих терпеновых углеводородов.

Подсочка с закрытой раной, обеспечивающей полную герметизацию приёмников, позволяет получать живицу почти в натуральном виде с максимальным содержанием летучих соединений. Такая живица содержит 35,5 % жидких и 64,5 % твердых компонентов. По мере нахождения на воздухе живица теряет часть летучих веществ, поэтому промышленная живица содержит их значительно меньше. По средним данным, промышленная сосновая живица содержит 74–75 % твердых и 18–20 % жидких компонентов, 5–6 % воды и 0,8–1,5 % серы. В еловой живице жидких веществ содержится не более 12 %. Из живицы получают живичный скипидар и живичную канифоль.

Канифоль. Канифоль представляет собой в основном трудно разделимую смесь смоляных кислот. Она получается из живицы некоторых хвойных пород путём отгонки летучих с водяным паром терпеновых соединений или непосредственно из древесины извлечением органическими растворителями или щелочами при повышенной температуре. В зависимости от способа получения канифоль подразделяется на живичную, экстракционную и талловую. Живичная канифоль получается главным образом из сосновой древесины; экстракционная – из пневого и стволового осмола извлечением смолистых веществ бензином; талловая канифоль выделяется при фракционной перегонке таллового масла, которое является побочным продуктом при получении сульфатной целлюлозы.

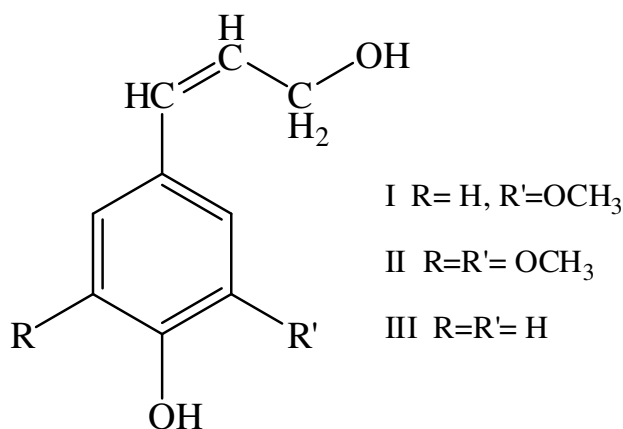
Смоляные кислоты. Смоляные кислоты – главные компоненты живицы и канифоли – представляют собой дитерпеновые кислоты, молекулярный состав которых выражается формулой $C_{20}H_{30}O_2$ или $C_{19}H_{30}O_2$. При переработке живицы на скипидар и канифоль смоляные кислоты неоднократно подвергаются действию повышенной температуры, при этом полимеризуются. Вследствие этого химический состав кислотной части живицы и канифоли отличается.

Лигнин (от лат. *lignum* – дерево, древесина) – природный полимер, который входит в состав почти всех наземных растений и по распространённости уступает только полисахаридам. Содержание лигнина в древесине хвойных и лиственных пород составляет 23–38 и 14–25 % по массе соответственно.

Лигнин расположен в клеточных стенках и межклеточном пространстве растений и скрепляет целлюлозные волокна. Вместе с гемицеллюлозами он определяет механическую прочность стволов и стеблей. Кроме того, лигнин снижает проницаемость клеточных стенок для воды и питательных веществ. Лигнин – аморфное вещество от светло-кремового до темно-коричневого цвета (в зависимости от способа выделения), плотность – 1,25–1,45 г/см³.

Из растительных тканей лигнин может быть выделен растворением углеводных (полисахаридных) компонентов, например, их гидролизом в присутствии минеральных кислот (сернокислотный и солянокислый лигнин). Лигнины, выделенные различными способами, отличаются по составу и свойствам как от продукта в нативной форме (протолигнина), так и друг от друга.

При нагревании лигнин растворяется в гидротропных растворах (например, в водных растворах Na-солей ксилол- или цимолсульфокислоты), из которых его выделяют разбавлением водой. В кислых водных растворах лигнин реагирует с тиогликолевой кислотой и растворяется в ней при последующей обработке щелочью. Лигнин – нерегулярный полимер, его разветвленные макромолекулы построены из остатков замещенных фенолоспиртов:



3-метоксигидроксикоричного, или кониферилового (I), 3,5-диметокси-4-гидроксикоричного, или синапового (синапинового) (II), и *n*-гидроксикоричного, или *n*-кумарового (III). Лигнин древесины хвойных пород включает в основном остатки спирта (I), лиственных пород – спиртов (I) и (II), травянистых растений и некоторых древесных пород (например, осины) – также спирта (III).

8. Пестициды

В лесном хозяйстве все шире внедряется процесс химизации с целью направленного воздействия на развитие растительности. Используются пестициды – такие химические вещества, которые уничтожают те или иные виды организмов. В зависимости от направления применения пестициды делят на следующие основные группы: арборизиды – для уничтожения нежелательной древесной и кустарниковой растительности; гербициды – для борьбы с сорными растениями; ака-

рициды – для борьбы с клещами; инсектициды – для борьбы с вредными насекомыми; фунгициды – для борьбы с болезнями растений и различными грибами; репелленты – препараты для отпугивания насекомых; аттрактанты – препараты привлечения насекомых.

Из перечисленных групп препаратов наиболее широкое применение получили гербициды, инсектициды и фунгициды. К фунгицидам относят антисептики и бактерициды, препараты контактного или системного воздействия (передвигающиеся по сосудистой системе растений). Кроме того, их делят на препараты профилактического действия, применяемые для предохранения растений от различных инфекций, и на препараты искореняющего действия, т. е. используемые для лечения растений.

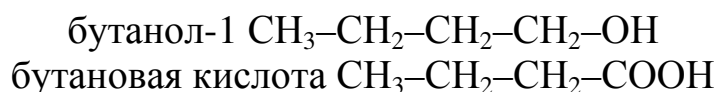
Органические соединения: антрацен, дифенил, фенол, крезолы, гексахлорбензол, галогеннитробензолы, галогеннитротолуолы, алифатические и ароматические амины, их соли – используют в качестве фунгицидов.

ОБЩИЕ УКАЗАНИЯ К ВЫПОЛНЕНИЮ КОНТРОЛЬНОЙ РАБОТЫ

Прежде чем приступить к выполнению контрольной работы, следует внимательно изучить соответствующий раздел пособия. При этом необходимо обратить внимание на основные способы получения, химические свойства, условия реакций и на смесь данного класса соединений с другими классами.

Уравнения реакций следует записывать с указанием условий (температуры, давления, катализатора, растворителя). Для всех органических соединений необходимо приводить формулы строения, причем можно не указывать все связи углерод – водород. Функциональные группы в формулах обычно записываются в правой части.

Например:



Задачи можно разделить на четыре основных типа:

- 1) изомерия и номенклатура органических соединений;
- 2) синтез органических соединений;
- 3) сравнение химических свойств ряда соединений;
- 4) определение строения вещества по данным описания его свойств.

1. Составление структурных формул изомеров. Структурные изомеры различаются последовательностью связей атомов в молекуле. Существует три вида структурной изомерии:

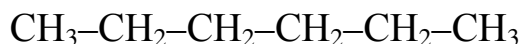
- углеродного скелета;
- положения кратных связей;
- положения функциональных групп.

Для вывода структурных изомеров, различающихся последовательностью связей углеродных атомов в молекуле, рекомендуется:

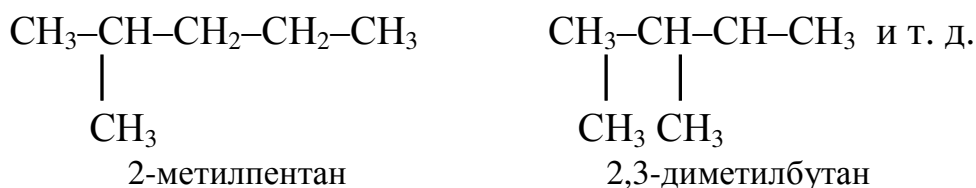
- составить структурную формулу углеродного скелета углеводорода нормального строения с заданным числом атомов углерода;
- укоротить цепь на один атом углерода и произвести все возможные перестановки одного или нескольких радикалов.

ПРИМЕР 1. Составить структурные формулы всех изомерных углеводородов состава C_6H_{14} .

Решение. Составляют формулу углеродного скелета с нормальной цепью из шести атомов углерода

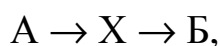


Укорачивают цепь на один атом углерода и осуществляют все возможные перестановки группы, избегая получения идентичных соединений:



2. *Синтез органических соединений.* Схема планирования синтеза состоит из следующих этапов:

– изображается условие задачи в виде схемы со структурными формулами исходного и конечного продукта реакции



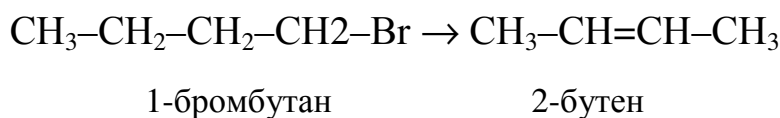
где А – формула исходного продукта; В – формула конечного продукта;

– сравнивают А и В с точки зрения принадлежности к классу, длины углеродной цепи, порядка связей, углеродных атомов и определяют, какие операции следует выполнить для проведения превращения: укорочение или удлинение углеродной цепи, изменение порядка связей атомов углерода, введение новых функциональных групп и т. д.;

– анализируют все способы образования функциональных групп, которые необходимо ввести в молекулу А для получения продукта В.

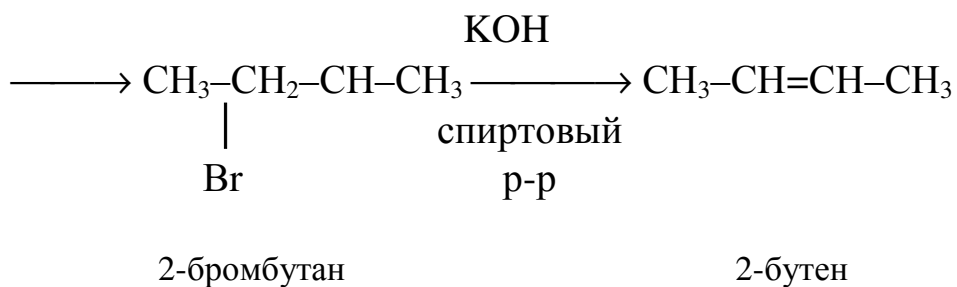
ПРИМЕР 2. Получить 2-бутен из 1-бромбутана.

Решение. Согласно условию задачи исходный продукт относится к классу галогенопроизводных, а продукт реакции – этиленовый углеводород, число атомов углерода в цепи одинаково.



Общая схема превращений имеет следующий вид:





3. Сравнение химических свойств ряда соединений. К этому типу относятся задачи на разделение смеси веществ либо разных классов, либо одного класса органических соединений, но обладающих специфическими свойствами, характерными для определенного представителя класса.

Для решения задач такого типа необходимо различать общие реакции, относящиеся ко всем представителям данного класса соединений, и специфические.

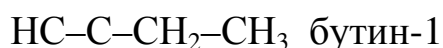
План решения таких задач:

– определяют принадлежность каждого вещества в смеси к классу органических соединений;

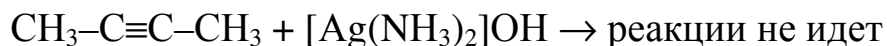
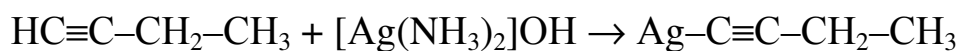
– при принадлежности веществ к разным классам органических соединений разделение или распознавание основано на реакциях, наиболее характерных для данных классов органических соединений.

ПРИМЕР 3. Предложите способ разделения (химическими методами) смеси изомерных алкинов 1-бутина и 2-бутина.

Решение. 1-бутин и 2-бутин относятся к одному классу углеводородов, но отличаются друг от друга положением кратной связи.



Анализируя свойства класса алкинов, устанавливают, что реакции замещения характерны только для алкинов с концевой тройной связью, в приведенном примере это 1-бутин; 2-бутин в реакцию замещения не вступает. Исходя из этого, следует возможность их разделения:



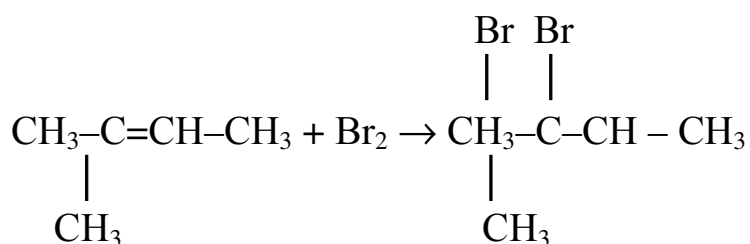
Смесь алкинов смешивают с аммиачным раствором гидроксида

серебра, 1-бутин образует ацетиленид и выпадает в осадок, а 2-бутин можно собирать в подходящем растворителе.

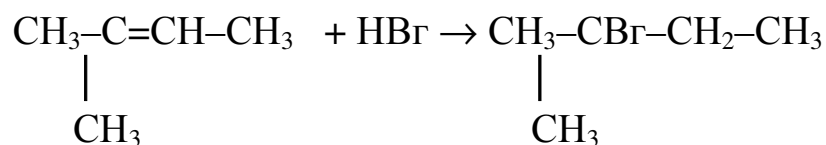
4. *Определение структуры органических соединений.* На основании ряда химических свойств продуктов реакции составляют схему всех перечисленных в условиях задачи реакций. На основании предполагаемых структур продуктов реакции составляют конкретную структурную формулу исходного соединения, относящегося к определенному классу.

ПРИМЕР 4. Установите строение вещества состава C_5H_{10} , если известно, что оно обесцвечивает бромную воду, в результате взаимодействия с бромистым водородом образует третичное бромпроизводное, а при окислении концентрированным раствором перманганата калия образует уксусную кислоту и ацетон.

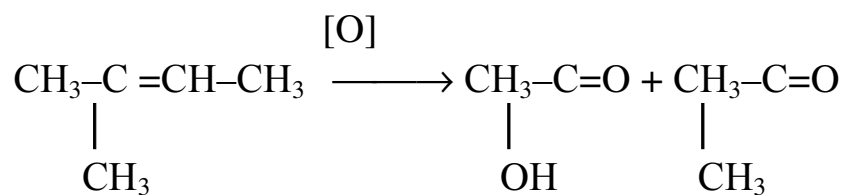
Решение. Общая формула вещества и способность его обесцвечивать бромную воду указывает на то, что это этиленовый углеводород.



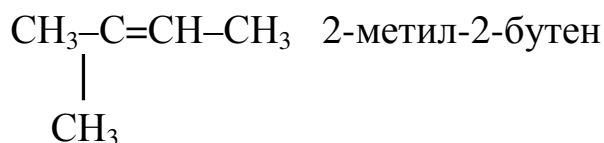
Образование при гидробромировании третичного бромпроизводного указывает на первично-третичный или вторично-третичный характер этиленовой группировки.



При окислении концентрированным раствором $KMnO_4$ уксусная кислота и ацетон могут образоваться из алкена, имеющего вторично-третичную структуру



Следовательно, исследуемый алкен имеет следующее строение:



Таблица

Номенклатура органических соединений (ИЮПАК)

Классы органических соединений	Окончания	Формула	Наименование
Алканы	-ан	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	Пропан
Алкены	-ен	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$	Пропен
Алкины	-ин	$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{CH}$	Пропин
Спирты	-ол	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{OH}$	1-Пропанол
Альдегиды	-аль	$\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{CHO}$	Пропаналь
Кетоны	-он	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$	Пропанон
Карбоновые кислоты	-овая кислота	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}-\text{OH} \end{array}$	Пропановая кислота
Амины	-амин	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$	Пропиламин

Для названия органических соединений можно пользоваться таблицей, где указаны окончания для большинства классов алифатических органических соединений, используемых в международной номенклатуре. В качестве примера взяты углеводороды из трех углеродных атомов.

ПРИМЕРЫ ЗАДАНИЙ ДЛЯ КОНТРОЛЬНОЙ РАБОТЫ

Вариант 1

1. Предельные углеводороды. Привести все возможные изомеры с четырьмя и пятью углеродными атомами, назвать их по систематической номенклатуре и показать химические свойства данного класса на примере 2-метилбутана.

2. Написать получение и химические свойства галогенопроизводных жирного ряда на двух примерах – бромистого этила и хлористого винила. Привести цепную полимеризацию хлористого винила.

3. Этиловый спирт. Написать технические способы получения и химические свойства.

4. Показать способы получения производных уксусной кислоты: солей, галогенангидридов, ангидридов, сложных эфиров и ангидридов кислот.

5. Описать аминокислоты и связь их с белками.

6. Написать строение α - и β -глюкозы в циклической форме, привести реакции образования из них α - и β -метилгликозидов.

7. Описать взаимодействие целлюлозы с уксусным ангидридом и техническое значение этой реакции.

8. Написать классификацию терпеновых углеводов по составу и строению. Привести структурные формулы представителей каждой группы.

9. Анилин. Написать способ получения, химические свойства и значение.

10. Написать строение гетероциклических соединений, входящих в молекулу хлорофилла и гемина.

Вариант 2

1. Написать изомеры углеводорода C_5H_{12} . Назвать их по международной номенклатуре и на одном из изомеров показать химические свойства этого класса соединений.

2. Получить из ацетилена хлоропреновый каучук и указать его значение.

3. Диэтиловый эфир. Описать его получение и взаимодействие с йодисто-водородной кислотой.

4. Глицерин. Написать реакции его взаимодействия с азотной кислотой и указать использование полученного продукта в технике.

5. Написать химические свойства аминокислотной кислоты и показать ее связь с полипептидами и белками.

6. Фруктоза. Дать ее строение в открытой и циклической формах. Сколько каждая из форм имеет асимметрических углеродных атомов? Отметить их звездочкой (C*).

7. Скипидар. Написать формулы строения терпеновых углеводов, входящих в его состав. На одном из представителей показать действие серной кислоты и брома.

8. Заместители 1-го и 2-го рода в ароматическом ряду. Написать уравнения реакций нитрования толуола и бензойной кислоты.

9. Пирроля. Химические свойства. Привести примеры природных веществ, в которых содержатся ядра пиррола.

10. Описать получение, химические свойства и применение салициловой кислоты.

Вариант 3

1. Получить пропен всеми возможными способами и показать на нем реакции присоединения галогеноводородов и серной кислоты. Правило Марковникова. Цепкая полимеризация пропена.

2. Получить ацетилен из карбида кальция и дать на его основе синтезы технически важных продуктов.

3. Привести технические способы получения этилового спирта.

4. На примере пропионового альдегида показать химические свойства альдегидов.

5. Оптическая изомерия винных кислот. Написать все ее стереоизомеры.

6. Аминокислоты и их отношение к нагреванию. Написать реакции.

7. D-ксилоза. Ее нахождение в природе, получение и химические свойства.

8. Дать открытое и циклическое строение дисахарида целлобиозы. Показать гидролиз и реакцию взаимодействия с окисью серебра в аммиаке.

9. Нуклеиновые кислоты. ДНК. Написать общую формулу. Выделить один нуклеотид (структурную единицу ДНК) .

10. Охарактеризовать гетероауксин и его роль в жизни растений.

Вариант 4

1. Рассказать о происхождении, переработка и техническом значении нефти.
2. Дать формулы строения важнейших диеновых углеводов, содержащих в молекуле двойные связи в сопряженном положении. На одном из них показать реакцию цепной полимеризации.
3. Получить диэтиловый эфир и написать реакцию его взаимодействия с избытком йодистоводородной кислоты.
4. Жиры (твердые и жидкие). Написать реакцию гидрогенизации жиров, указав ее техническое значение.
5. Подучить 2-нитропропан по реакции М. И. Коновалова. Дать реакцию его восстановления.
6. Отношение α -аминокислот к нагреванию. Дипептиды и дикетопиперазины.
7. D-Глюкоза. Написать строение ее в оксикарбонильной и циклической форме. Мутаротация глюкозы и ее сущность.
8. Написать строение дисахарида мальтозы в открытой и циклической формах, дать реакции ее гидролиза и взаимодействия с окисью серебра в аммиаке.
9. Написать формулы строения терпеновых углеводов, входящих в состав скипидара. Чем объясняется оптическая деятельность этих углеводов?
10. Написать формулу строения хлорофилла и указать его значение в жизни растений.

Вариант 5

1. По реакции Вюрца подучить 2-метилпропан и подействовать на него: а) разбавленной азотной кислотой; б) хлористым сульфуром.
2. Какое значение в технике имеет бутадиен-1,3? Написать способ его получения по С. В. Лебедеву и показать на нем механизм цепной полимеризации.
3. Написать, к какому классу соединений относится ацетон, и показать на нем химические свойства данного класса.
4. Высшие жирные кислоты. Жиры, мыла.
5. Белки, их строение и гидролиз.
6. Углеводы. Написать их классификацию и привести примеры представителей каждой группы (структурно).
7. Получить сложные эфиры целлюлозы с азотной кислотой и указать их техническое значение.

8. Монотерпены. Написать классификацию монотерпенов по строению и привести структурные формулы представителей каждой группы.
9. Фенол. Его строение, получение, химические свойства и техническое значение.
10. Нуклеиновые кислоты: их строение и значение.

Вариант 6

1. Этиленовые углеводороды с двумя, тремя и четырьмя углеродными атомами. Написать их строение, назвать по систематической номенклатуре и на одном из них показать химические свойства.
2. Природный и синтетический каучуки. Написать их строение.
3. Написать все возможные изомеры соединений состава C_3H_8O , назвать и привести реакции, отличающие их друг от друга.
4. Диметилкетон. Способы его получения и техническое значение.
5. Написать возможные изомеры нитросоединений состава $C_3H_7NO_2$. Назвать их по систематической номенклатуре и восстановить в амины.
6. Что такое амиды кислот и аминокислоты? Дать их строение и реакции, их отличающие.
7. D-глюкоза. Ее строение и химические свойства.
8. Написать структурную формулу целлюлозы и реакцию ее исчерпывающего гидролиза.
9. Живица. Ее получение и состав. Написать структурные формулы составных частей живицы.
10. Привести примеры соединений, применяемых в качестве химических средств защиты растений.

Вариант 7

1. Этилен. Его способы получения и цепная полимеризация. Значение этой реакции.
2. Показать химические свойства ацетиленовых углеводородов на примере пропина.
3. Написать все возможные изомеры спиртов состава $C_4H_{10}O$. Дать им названия по систематической номенклатуре и привести реакции окисления этих спиртов.
4. На примере уксусной кислоты дать способы получения и химические свойства предельных одноосновных кислот.
5. На примере пропаналя показать основные реакции альдегидов.
6. Белки, их строение.

7. Моносахариды. Написать реакции, доказывающие наличие альдегидной группы в D-глюкозе.

8. Написать реакции получения α -терпинеола из α -пинена. Применение α -терпинеола.

9. Написать уравнение окисления толуола и назвать полученные продукты.

10. Хлорофилл. Его строение и значение в жизни растений.

Вариант 8

1. На примере пропена дать способы получения этиленовых углеводородов. Написать реакцию озонирования пропена и разложения полученного озонида водой.

2. Строение и техническое значение природного каучука.

3. На примере бутанола-2 показать химические свойства спиртов.

4. Двухосновные кислоты. Написать формулы строения важнейших представителей и показать их отношение к нагреванию.

5. Написать все возможные изомеры нитросоединений состава $C_4H_9NO_2$ и показать реакции их восстановления.

6. Аминокислоты. На примере аминокислоты показать реакции образования двух типов солей и получения сложного эфира.

7. Крахмал. Написать его строение и реакцию гидролиза.

8. Написать структурную формулу дисахарида сахарозы. Показать отношение сахарозы к реактиву Фелинга. Охарактеризовать инверсию тростникового сахара.

9. Живица. Ее получение и состав. Привести формулы строения составных частей живицы (структурно).

10. Гербициды и их значение.

Вариант 9

1. Этиленовые углеводороды. Написать реакции присоединения водорода, галогенов, галогеноводородов и серной кислоты к бутену-1. Цепная полимеризация бутена-1.

2. Метилацетилен. Написать реакцию взаимодействия его с окисью серебра, с водой (гидратация по Кучерову).

3. Этиловый спирт. Получение, химические свойства и значение в промышленности.

4. Дать определение оптической изомерии. Написать структурные формулы изомеров винной кислоты.

5. Написать структурные формулы первичных, вторичных и третичных аминов жирного ряда, назвать их и показать взаимодействие с HCl.

6. Написать уравнения реакций получения этилового спирта из крахмала.

7. Дисахариды – восстанавливающие и невосстанавливающие, написать их строение и свойства.

8. Строение жиров. Гидролиз твердых жиров в щелочной среде. Написать уравнения реакций.

9. Двух- и трехатомные фенолы. Их связь с лигнином.

10. Охарактеризовать алкалоиды. Привести формулы строения важнейших представителей (кониин, никотин).

Вариант 10

1. Описать получение и техническое значение этиленгликоля.

2. Рассмотреть химические свойства ацетиленовых углеводородов на примере ацетилена.

3. Охарактеризовать уксусную кислоту, получение и химические свойства.

4. Написать все возможные изомеры кислот и эфиров состава $C_4H_8O_2$ и назвать их. Какие из изомеров будут взаимодействовать с NaOH на холоде?

5. Амины жирного ряда. Дать способы получения и химические свойства на примере пропиламина.

6. Привести уравнения реакций, доказывающих наличие спиртовых групп в α -D-глюкозе.

7. Написать реакции получения сложных эфиров клетчатки и указать их применение в промышленности.

8. Бициклические терпены. Написать формулы их строения и показать на одном из них реакции присоединения брома и озона.

9. Строение, получение, химические свойства и применение салициловой кислоты. Охарактеризовать аспирин и салол.

10. Альдегиды ароматического ряда. Описать строение, получение и химические свойства.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотренные вопросы строения и химических свойств основных классов соединений имеют практическое значение для обоснованного выбора материалов и оборудования для осуществления производственной деятельности, а также разработки малоотходных, энергосберегающих и экологически чистых машин и технологий, обеспечивающих безопасность жизнедеятельности людей и их защиту от возможных последствий аварий, катастроф и стихийных бедствий. Знание о свойствах органических соединений позволяет применять способы рационального использования сырьевых, энергетических и других видов ресурсов в машиностроении для внедрения технологических и продуктовых инноваций.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

Основной

1. Артеменко, А. И. Органическая химия для нехимических направлений подготовки [Электронный ресурс]. – Электрон. дан. – М. : Лань, 2013. – Режим доступа: http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_cid=25&pl1_id=38835[\\$http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_cid=25&pl1_id=38835](http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_cid=25&pl1_id=38835).
2. Гаврилова, Н. А. Химия. Органическая химия : сб. описаний лабораторных работ по органической химии / Н. А. Гаврилова, Е. С. Семиченко, Т. А. Фроленко. – Красноярск : СибГТУ, 2013 – 57 с.
3. Органическая химия. [Электронный ресурс]. – 2012. – Режим доступа: <http://library.sibgtu.ru>.
4. Шабаров, Ю. С. Органическая химия [Электронный ресурс]. – М. : Лань, 2013. – Режим доступа: http://e.lan-book.com/books/element.php?pl1_cid=25&pl1_id=4037[\\$http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_cid=25&pl1_id=4037](http://e.lanbook.com/books/element.php?pl1_cid=25&pl1_id=4037).
5. Шабаров, Ю. С. Органическая химия : учебник / Ю. С. Шабаров. – СПб. : Лань, 2011. – 848 с.

Дополнительный

1. Грандберг, И. И. Органическая химия : практические работы и семинарские занятия / И. И. Грандберг. – М. : Дрофа, 2001. – 352 с.
2. Грандберг, И. И. Органическая химия : учебник / И. И. Грандберг, Н. Л. Нам, 2013. – 608 с.
3. Иванов, В. Г. Практикум по органической химии : учеб. пособие для вузов / В. Г. Иванов, О. Н. Гева, Ю. Г. Гаверова. – М. : Академия, 2000. – 288 с.
4. Перекрестова, Е. Н. Высокомолекулярные соединения : учеб. пособие / Е. Н. Перекрестова. – Оренбург, 2011. – 114 с.
5. Петров, А. А. Органическая химия : учебник / А. А. Петров, Х. В. Бальян, А. Т. Трощенко – СПб. : изд-во «Иван Федоров», 2002. – 624 с.
6. Товбис, М. С. Химия природного сырья. Органическая химия. Основы биоорганической химии : курс лекций для студентов химико-технологических специальностей / М. С. Товбис, Т. И. Никуличева. – Красноярск : СибГТУ, 2008. – 120 с.
7. Хамитова, А. И. Основы органической химии. Органические полимерные материалы : учеб. пособие / А. И. Хамитова, Л. В. Антонова, Т. Е. Бусыгина ; под ред. А. М. Кузнецова. – Казань, 2010. – 97 с.

Официальные издания

1. Средства защитные для древесины. Методы испытаний : сб. стандартов. – М. : Изд-во стандартов, 2002. – 99 с. (Государственные стандарты.)

Справочно-библиографические издания

1. Краткий справочник по химии / И. Т. Гороновский, Ю. П. Назаренко, Е. Ф. Некряч ; ред. О. Д. Куриленко. – 4-е изд., испр. и доп. – Киев : Наук. думка, 1974. – 991 с.

Периодические издания

1. Известия вузов. Серия : Химия и химическая технология. – Иваново. – Выходит ежемесячно.

2. Журнал органической химии. – СПб. – Выходит ежемесячно.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение А (справочное)

Ключевые слова

Алкадиен

Алкан

Алкен

Алкин

Альдегид

Амин

Ароматический углеводород

Карбоновые кислоты

Кетон

Нитросоединение

Спирт

Углеводород

Углевод

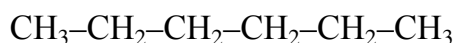
Фенол

Пример выполнения контрольной работы

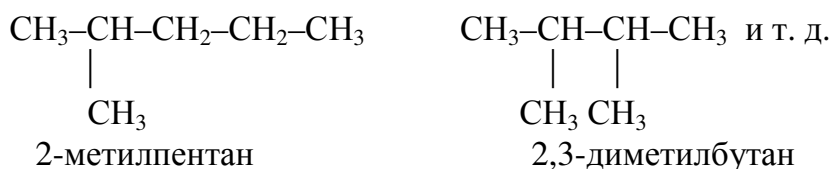
Вариант 1

1. Предельные углеводороды. Приведите все возможные изомеры с шестью углеродными атомами, назовите их по международной номенклатуре и покажите химические свойства данного класса на примере 2-метилбутана.

Решение. Составьте формулу углеродного скелета с нормальной цепью из шести атомов углерода



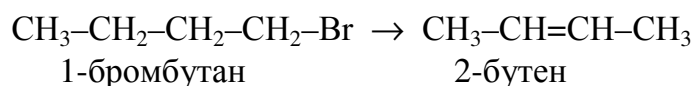
Укоротите цепь на один атом углерода и осуществите все возможные перестановки группы, избегая получения идентичных соединений:



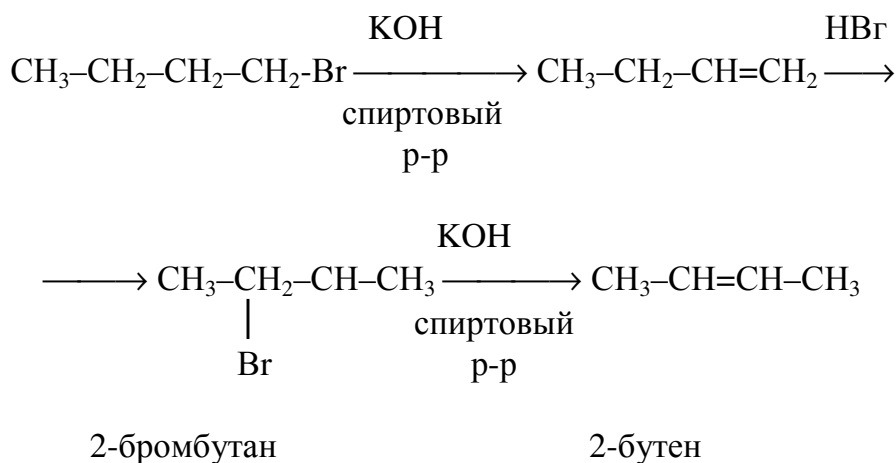
Изучите свойства алканов по учебникам, указанным в библиографическом списке, затем напишите уравнения реакций нитрования, хлорирования, сульфохлорирования, окисления, сульфокисления 2-метилбутана.

2. Напишите получение и химические свойства галогенопроизводных жирного ряда. Получите из 1-бромбутана 2-бутен.

Решение. Согласно условию задачи исходный продукт относится к классу галогенопроизводных, а продукт реакции – этиленовый углеводород, число атомов углерода в цепи одинаково:

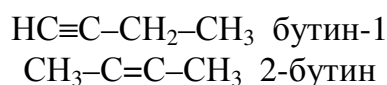


Общая схема превращений имеет следующий вид:

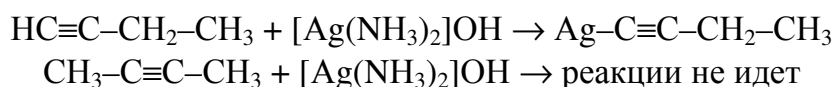


3. Предложите способ разделения (химическими методами) смеси изомерных алкинов 1-бутина и 2-бутина.

Решение. 1-Бутин и 2-бутин относятся к одному классу углеводородов, но отличаются друг от друга положением кратной связи:



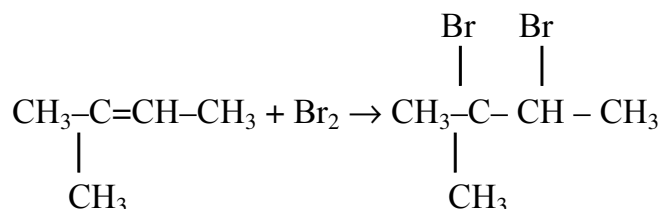
Анализируя свойства класса алкинов, устанавливают, что реакции замещения характерны только для алкинов с концевой тройной связью, в приведенном примере это 1-бутин, 2-бутин в реакцию замещения не вступает. Исходя из этого, следует возможность их разделения:



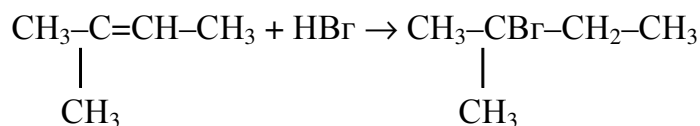
Смесь алкинов смешивают с аммиачным раствором гидроксида серебра, 1-бутин образует ацетиленид и выпадает в осадок, а 2-бутин можно собирать в подходящем растворителе.

4. Установите строение вещества состава C_5H_{10} , если известно, что оно обесцвечивает бромную воду, в результате взаимодействия с бромистым водородом образует третичное бромпроизводное, а при окислении концентрированным раствором перманганата калия – уксусную кислоту и ацетон.

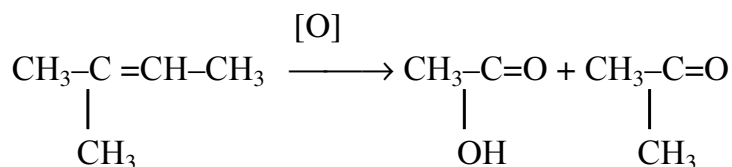
Решение. Общая формула вещества и способность его обесцвечивать бромную воду указывает на то, что это этиленовый углеводород:



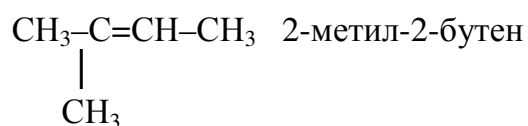
Образование при гидробромировании третичного бромпроизводного указывает на первично-третичный или вторично-третичный характер этиленовой группировки и имеет вид



При окислении концентрированным раствором KMnO_4 уксусная кислота и ацетон могут образоваться из алкена, имеющего вторично-третичную структуру:



Следовательно, исследуемый алкен имеет следующее строение:



5. Этиловый спирт. Напишите технические способы получения и химические свойства.

После изучения раздела «Спирты» в учебниках, приведенных в библиографическом списке, в ответе необходимо привести уравнения реакций промышленного получения этилового спирта из этилена, а также уравнения реакций, характерных для спиртов (дегидратации, этерификации, окисления и т. д.).

Содержание тем дисциплины

Направление подготовки 15.03.02 (151000.62) «Технологические машины и оборудование», 38.03.02 (080200.62) «Менеджмент».

Модуль 1. Теоретические основы органической химии и соединения класса углеводов.

Тема 1.2. Строение и электронные эффекты органических соединений. Классификация органических реакций.

Виды гибридизации атома углерода, σ - и π -связи. Типы химических связей. Классификация органических реакций. Взаимное влияние атомов в молекулах и его природа. Понятие об индуктивном эффекте, эффекте сопряжения и гиперконъюгации. Классификация органических реакций по характеру химического превращения (замещения, присоединения, отщепления, изомеризации), по способу разрыва связи в исходной молекуле (гомолитические, гетеролитические). Классификация ионных реакций и реагентов (нуклеофильные и электрофильные).

Тема 1.3. Углеводороды алифатического ряда насыщенные: алканы.

Природные источники алканов. Промышленные методы получения. Лабораторные способы получения. Строение алканов. Физические свойства. Химические свойства. Общая характеристика химических свойств. Реакция замещения. Реакция с разрывом связей C–C. Крекинг и пиролиз. Окисление алканов. Насыщенные углеводороды как топливо.

Тема 1.4. Углеводороды алифатического ряда ненасыщенные: алкены, алкины.

Структурная и геометрическая изомерия алкенов. Способы получения. Строение алкенов: sp^2 -состояние атома углерода. Характеристика двойной связи (длина, энергия, полярность и поляризуемость). Физические свойства. Химические свойства. Реакции электрофильного присоединения галогенов, галогеноводородов, серной кислоты, воды, гипогалоидных кислот. Окисление алкенов. Понятие о ступенчатой и цепной полимеризации алкенов. Применение алкенов в промышленном органическом синтезе. Алкины. Способы получения. Строение: sp -состояние атома углерода. Химические свойства. Кислотные свойства алкинов с концевой тройной связью. Ацетилениды, строение, применение. Реакции присоединения. Гидратация алкинов по М. Г. Кучерову. Полимеризация ацетилена. Окисление.

Тема 1.5. Ароматические углеводороды. Бензол и его гомологи.

Причины выделения ароматических соединений в особый ряд. Понятие ароматичности. Современные электронные и квантово-химические представления о строении бензола. Объяснение особых свойств бензола. Способы получения бензола и его гомологов. Химические свойства. Электрофильное замещение в ароматическом ядре. Примеры реакций электрофильного замещения: нитрование, галогенирование, алкилирование, ацилирование, сульфирование бензола. Реакции бензола с нарушением ароматичности. Реакции боковых цепей гомологов бензола.

Модуль 2. Монофункциональные производные углеводов.

Тема 2.1. Спирты.

Одноатомные спирты. Классификация: первичные, вторичные и третичные. Номенклатура. Способы получения. Строение, характеристика связей С–О и О–Н. Химические свойства. Кислотность. Образование алкоголятов. Ацилирование спиртов (образование сложных эфиров карбоновых кислот). Реакции спиртов с минеральными кислотами с образованием эфиров минеральных кислот. Реакции отщепления: внутримолекулярная и межмолекулярная дегидратация. Окисление и дегидрирование. Двухатомные спирты (гликоли). Трехатомные спирты. Особенности физических и химических свойств двухатомных и трехатомных спиртов.

Тема 2.2. Фенолы.

Одноатомные фенолы. Изомерия. Номенклатура. Способы получения. Химические свойства. Кислотность фенола, её причина. Влияние заместителей в бензольном кольце на кислотность. Образование простых эфиров фенола, их свойства и применение (анизол, фенетол и др.) Сложные эфиры фенолов, их получение и свойства. Реакции электрофильного замещения фенола (галогенирование, нитрование, сульфирование, нитрозирование). Фенолформальдегидные смолы. Двухатомные фенолы: пирокатехин, резорцин, гидрохинон. Получение, свойства, применение. Трёхатомные фенолы: пирогаллол, оксигидрохинон, флороглюцин.

Тема 2.3. Карбонильные соединения.

Насыщенные альдегиды и кетоны. Ароматические альдегиды и кетоны. Изомерия. Номенклатура. Способы получения. Строение карбонильной группы. Химические свойства. Реакции нуклеофильного присоединения по карбонильной группе. Реакции присоединения аммиака и его производных. Альдольная и кротоновая конденсации. Восстановление. Окисление.

Тема 2.4. Карбоновые кислоты и их функциональные производные.

Изомерия. Номенклатура. Способы получения. Строение карбоксильной группы. Химические свойства. Кислотные свойства. Константа кислотности, влияние на нее структурных и электронных факторов. Реакции кислот со щелочами, карбонатами, гидрокарбонатами, металлами, реактивами Гриньяра. Реакции нуклеофильного замещения гидроксила в карбоксильной группе – образование функциональных производных карбоновых кислот. Реакции декарбоксилирования и восстановления. Функциональные производные карбоновых кислот. Галогенангидриды, сложные эфиры, ангидриды, амиды, нитрилы. Способы получения и важнейшие свойства. Реакционная способность функциональных производных карбоновых кислот. Гидролиз. Алифатические двухосновные карбоновые кислоты. Особенности физических и химических свойств. Кислотность. Щавелевая, малоновая, янтарная, глутаровая и адипиновая кислоты. Ароматические дикарбоновые кислоты: фталевая, изофталевая, терефталевая. Получение, свойства, применение.

Направления подготовки 35.03.02 «Технология лесозаготовительных и деревообрабатывающих производств», 35.03.01 «Лесное дело» (профили «Лесное дело» и «Лесное хозяйство»), 35.03.10 «Ландшафтная архитектура» (профиль «Ландшафтное строительство»).

Модуль 1. Углеводороды.

Тема 1.1. Предельные углеводороды (алканы, парафины).

Алканы. Строение алканов. Получение алканов: промышленные способы (из природного сырья), лабораторные способы. Химические свойства. Общая характеристика, реакции галогенирования, нитрования, сульфирования, сульфокисления, окисления, термолиз. Отдельные представители. Применение.

Тема 1.2. Этиленовые углеводороды (алкены).

Алкены. Строение алкенов. Способы получения (крекинг, каталитическое дегидрирование алкенов, дегидратация спиртов, дегидрогалогенирование галогеналканов). Физические свойства. Химические свойства. Реакции присоединения водорода, галогенов. Механизм реакций электрофильного присоединения. Реакции: присоединения галогеноводородов (правило Марковникова, его электронная трактовка), гидратация, присоединение кислот, галогенидных кислот. Реакции окисления, озонолиза. Реакции полимеризации и их техническое значение, отдельные представители: этилен, пропилен.

Тема 1.3. Ацетиленовые углеводороды (алкины).

Алкины (ацетиленовые углеводороды). Гомологический ряд. Общая формула. Изомерия. Номенклатура. Способы получения из дигалогеналканов через металлорганические соединения. Физические свойства. Химические свойства: реакции присоединения (гидрирование, галогенирование, присоединение галогеноводородов, гидратация), присоединение синильной кислоты. Реакции замещения (образование ацетиленидов). Реакции полимеризации. Отдельные представители: ацетилен, его промышленное значение, (синтезы на основе свойств ацетилена). Сравнительная характеристика химических свойств предельных и непредельных углеводородов.

Тема 1.4. Диеновые углеводороды (алкадиены).

Диеновые углеводороды. Общие формулы. Типы диеновых углеводородов. Изомерия, номенклатура. Общая характеристика химических свойств. Диеновые углеводороды с сопряженными двойными связями. Дивинил и изопрен. Особенности строения и специфичность их свойств. Реакции полимеризации. Понятие о натуральном каучуке и синтетических каучуках.

Тема 1.5. Ароматические углеводороды.

Ароматические углеводороды (арены). Определение класса. Причины выделения ароматических соединений в особый ряд. Бензол, строение, формула А. Кекуле. Сравнение свойств алкенов (циклогексен) и бензола. Термодинамические данные по реакции гидрирования циклогексена, циклогексадиена, циклогексатриена и бензола. Энергия стабилизации бензола. Современные представления о строении бензола. Электрофильное замещение в ароматическом ядре. Понятие о σ - и π -комплексах. Правило замещения в ряду бензола. Заместители I и II ряда. Гомологический ряд бензола. Изомерия. Номенклатура. Источники ароматических соединений, каменноугольная смола, коксовый газ, нефть. Ароматизация нефти. Синтетические способы получения бензола и его гомологов. Химические свойства. Реакции электрофильного замещения.

Модуль 2. Функциональные производные углеводов.

Тема 2.1. Спирты (1-, 2-, 3-атомные).

Спирты и фенолы. Одноатомные спирты. Гомологический ряд предельных одноатомных спиртов. Общая формула. Классификация. Изомерия, понятие о первичных, вторичных и третичных спиртах. Номенклатура. Получение спиртов гидролизом галогеналкилов действием металлоорганических соединений на альдегиды, кетоны, сложные эфиры гидратацией непредельных соединений, восстановлением карбонильных соединений. Физические свойства. Водородная связь. Ее влияние на температуры кипения спиртов. Химические свойства. Реакции с щелочными металлами, с галогеноводородными кислотами, галогенидами фосфора. Получение простых и сложных эфиров органических и минеральных кислот. Дегидратация, окисление спиртов. Метилловый, этиловый, пропиловый, бутиловый и амиловый спирты. Способы их технического применения и получения.

Тема 2.2. Фенолы.

Одноатомные фенолы. Изомерия и номенклатура фенолов. Выделение фенолов из каменноугольной смолы. Получение фенолов и их сульфокислот, галогенопроизводных. Физические свойства фенолов, химические свойства. Образование фенолятов, алкилирование и ацилирование фенолов, действие галогенов, азотной и серной кислот. Фенол и его применение в промышленности, фенолформальдегидные смолы.

Тема 2.3. Альдегиды и кетоны.

Альдегиды и кетоны. Гомологические ряды предельных альдегидов и кетонов и ароматических. Изомерия. Номенклатура. Получение альдегидов и кетонов: окислением и дегидрированием спиртов, пиролизом солей карбоновых кислот, гидратацией ацетиленов и его гомологов (М. Г. Кучеров) по реакции Гриньяра. Оксосинтез. Строение карбонильной группы. Отличие $C=O$ от связи $C=C$. Характеристика связи $C=O$. Физические свойства альдегидов и кетонов. Химические свойства. Реакции нуклеофильного присоединения по карбонильной группе: воды, спиртов, синильной кислоты, реактива Гриньяра. Механизмы этих реакций.

Химические свойства альдегидов и кетонов. Взаимодействие с аммиаком, аминами, гидросиламином, гидразином и его производными. Механизмы этих реакций. Сравнение реакционной способности альдегидной и кетонной групп в реакциях нуклеофильного присоединения. Реакции альдегидов и кетонов, обусловленные активностью атомов углерода при α -углеродном атоме. Альдольная и кротоновая конденсация, их механизм. Окисление и восстановление карбонильных соединений. Особые свойства ароматических альдегидов: реакция Канницаро, бензоиновая конденсация. Муравьиный альдегид. Получение в технике. Особенности химических свойств и применение. Реакция Канницаро. Уксусный альдегид. Его получение и применение. Ацетон, технические методы получения, применение.

Тема 2.4. Карбоновые кислоты.

Предельные одноосновные карбоновые кислоты. Гомологический ряд одноосновных карбоновых кислот. Изомерия. Номенклатура. Получение окислением первичных спиртов и альдегидов из галогенопроизводных, через нитрилы. Промышленные способы получения окислением парафиновых углеводов

оксосинтезом. Строение карбоксильной группы и карбоксилат-иона. Физические свойства. Водородные связи. Химические свойства. Кислотные свойства. Получение функциональных кислот, солей, сложных эфиров (механизм реакций этерификации), галогенангидридов, ангидридов, амидов, нитрилов. Реакция ацилирования. Реакция хлорирования. Муравьиная и уксусная кислоты. Получение, применение. Высшие жирные кислоты (пальмитиновая, стеариновая).

Тема 2.5. Карбоновые кислоты непредельные.

Реакция электрофильного присоединения. Акриловая и метакриловая кислоты и их эфиры. Акрилонитрил. Олеиновая кислота. Жиры и масла, их строение и состав. Высыхающие масла. Гидрогенизация жиров. Двухосновные карбоновые кислоты. Особенности физических и химических свойств. Щавелевая, малоновая, адипиновая кислоты: технические способы получения, свойства и применение. Фталевая кислота, фталевый ангидрид. Поликонденсация, полиэферы и полиамиды, их практическое значение.

Модуль 3. Высокомолекулярные соединения.

Тема 3.1. Терпены. Строение и свойства.

Терпены как природные соединения.

Тема 3.2. Углеводы. Моносахариды.

Значение углеводов в природе и промышленности. Классификация углеводов. Моно-, ди- и полисахариды. Моносахариды. Классификация. Строение моносахаридов: карбонильная и полуацетальная форма. Пиранозные и фуранозные формы моноз альфа-, бета-изомеры моносахаридов. Явление мутаротации. Получение моносахаридов: гидролизом ди- и полисахаридов, оксинитрильным способом. Физические свойства. Химические свойства: окисление, восстановление, взаимодействие с сильной кислотой, гидроксиламином. Образование фенилозазонов, сахаратов, алкилирование, ацилирование. Действие кислот и щелочей. Понятие о брожении моносахаридов. Альдопентозы (ксилоза, арабиноза, рибоза, депоксирибоза). Альдо- и кетонгексозы: D-глюкоза, D-манноза, D-галактоза, D-фруктоза.

Тема 3.3. Дисахариды, полисахариды.

Классификация. Восстанавливающие дисахариды: мальтоза, целлобиоза, лактоза. Невосстанавливающие дисахариды: трегалоза, сахароза. Инверсия сахарозы. Высшие полисахариды: крахмал, клетчатка. Распространение в природе. Строение, применение. Гидролиз крахмала и клетчатки. Эфиры целлюлозы. Нитроклетчатка. Целлулоид. Искусственные волокна на базе целлюлозы.

Тема 3.4. Лигнин.

Выделение из древесины. Строение ароматической структурной единицы полимера. Строение и свойства лигнина.

Учебное издание

Гаврилова Наталья Алексеевна
Семиченко Елена Сергеевна
Фроленко Тимофей Александрович

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебное пособие

Редактор *А. А. Быкова*
Оригинал-макет и верстка *Т. В. Межовой*

Подписано в печать ____ .2019. Формат 60×84/16. Бумага офисная.
Печать плоская. Усл. печ. л. 4,2. Уч.-изд. л. 4,5. Тираж 50 экз.
Заказ . С 158/18.

Санитарно-эпидемиологическое заключение
№ 24.49.04.953.П.000032.01.03 от 29.01.2003 г.

Редакционно-издательский отдел СибГУ им. М. Ф. Решетнева.
Отпечатано в редакционно-издательском центре
СибГУ им. М. Ф. Решетнева.
660037, г. Красноярск, просп. им. газ. «Красноярский рабочий», 31.