

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ  
федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования  
КРАСНОЯРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ им. В.П. АСТАФЬЕВА  
(КГПУ им.Астафьева)

ФАКУЛЬТЕТ БИОЛОГИИ, ГЕОГРАФИИ И ХИМИИ  
Кафедра химии

Милевская Дарина Геннадьевна

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА

**АРЕНОЛЫ В ШКОЛЬНОМ И ВУЗОВСКОМ КУРСЕ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ.  
ПРИРОДНЫЕ АРЕНОЛЫ. ИЗУЧЕНИЕ РЕАКЦИЙ  
5-ГИДРОКСИ-1,4-НАФТОХИНОНА С 2,2-ДИГИДРОКСИ-1,3-ИНДАНДИОНОМ**

Направление подготовки: 44.03.05 – Педагогическое образование  
(с двумя профилями подготовки)

Профиль: «Биология и химия»

ДОПУСКАЮ К ЗАЩИТЕ:

Зав. кафедрой: д.х.н., профессор Горностаев Л.М.  
(ученая степень, ученое звание, фамилия, инициалы)

27.05.16г. Астафьев  
(дата, подпись)

Руководитель: д.х.н., профессор Горностаев Л.М.  
(ученая степень, ученое звание, фамилия, инициалы)

27.05.16г. Астафьев  
(дата, подпись)

Дата защиты: 29 июня 2016 г.

Обучающийся: Милевская Д.Г.  
(фамилия инициалы)

27.05.16г. Милевская  
(дата, подпись)

Оценка \_\_\_\_\_  
(прописью)

Красноярск, 2016

## Реферат

выпускной квалификационной работы Милевской Дарины Геннадьевны «Аренолы в школьном и вузовском курсе органической химии. «Природные аренолы. Изучение реакций 5-гидрокси-1,4-нафтохинона с 2,2-дигидрокси-1,3-индандионом»

Объектами нашего исследования являются юглон (5-гидрокси-1,4-нафтохинон) и нингидрин (2,2-дигидрокси-1,3-индандион). Юглон встречается в природе в листьях, корнях и коре грецкого ореха *Juglans regia*, который широко распространен в Молдавии. Юглон относится к классу хинонов и обладает различными видами биологической активностью.

Нингидрин используется как качественный и количественный реагент при определении первичных аминов и аминокислот. Нингидрин (2% раствор в этаноле или ацетоне) используется в криминалистике для выявления следов папиллярного узора на пористых поверхностях, например на бумаге.

Данная работа посвящена изучению реакции 5-гидрокси-1,4-нафтохинона (юглона) с 2,2-дигидрокси-1,3-индандионом (нингидрином) и установлению структуры полученного продукта; а также анализу изучения темы «Фенолы» в школьном и вузовском курсе органической химии и разработке урока-игры по данной теме.

Структура продукта реакции подтверждена с помощью данных физико-химических методов анализа (УФ-, ИК-, ЯМР<sup>1</sup>H-спектроскопии и масс-спектрометрии).

В рамках методической главы автором был разработан урок по теме «Фенолы» с использованием игровых технологий.

Объем выпускной квалификационной работы составляет 68 страницы, содержит 5 таблиц, 3 рисунка, 17 схем, 3 приложения, использовано 46 литературных источников, в том числе 11 источников для методической главы.

## Оглавление

<b>Введение</b> .....	5
<b>Глава 1. Литературный обзор</b> .....	7
<b>1.1. Способы получения 5-гидрокси-1,4-нафтохинона</b> .....	7
<b>1.1.1. Окисление оксипроизводных нафталина</b> .....	7
<b>1.1.2. Окисление аминопроизводных нафталина</b> .....	9
<b>1.1.3. Диеновый синтез</b> .....	10
<b>1.2. Химические свойства юглона</b> .....	11
<b>1.2.1. Галогенпроизводные юглона</b> .....	11
<b>1.2.2. Серосодержащие производные</b> .....	13
<b>1.3. Способы получения нингидрина</b> .....	16
<b>1.3.1. Гидратация трикетона</b> .....	16
<b>1.3.2. Шестичленный синтез нингидрина</b> .....	16
<b>1.4. Химические свойства нингидрина</b> .....	17
<b>1.4.1. Нингидриновая реакция</b> .....	17
<b>1.4.2. Анализ аминокислот. Реакция с нингидрином</b> .....	17
<b>Глава 2. Обсуждение экспериментальных данных</b> .....	19
<b>Глава 3. Экспериментальная часть</b> .....	25
<b>Глава 4. Методическая глава</b> .....	26
<b>4.1. Сравнительный анализ изучения темы «Фенолы» в школьных учебниках по органической химии за 10 класс</b> .....	26
<b>4.1.1. Анализ темы «Фенолы» в учебниках по органической химии базового уровня</b> .....	28

4.1.2. Анализ темы «Фенолы» в учебниках по органической химии профильного уровня .....	29
4.2. Анализ изучения темы «Фенолы» в вузовском курсе органической химии .....	30
4.3. Содержание темы «Фенолы» .....	31
4.3.1. Аренолы (одноатомные фенолы) .....	33
4.3.2. Природные фенолы .....	48
4.4. Дидактические игры .....	53
4.4.1. Урок «Своя игра» .....	57
<b>Заключение (выводы) .....</b>	<b>62</b>
<b>Список литературы .....</b>	<b>63</b>
<b>Приложение .....</b>	<b>68</b>

## Введение

С развитием науки химия все прочнее закрепляется в нашей жизни. Особое место в ней занимает такой класс веществ как фенолы. Их значение очень велико, потому как сфера их влияния очень широка. Фенол является сырьем для производства пластмасс, дифенилолпропана, капролактама, используется при производстве эпоксидных смол, органических красителей, адипиновой и салициловой кислот и др. Чистые крезолы применяются для синтеза красителей, медицинских препаратов, антисептических веществ, антиоксидантов.

Антиоксиданты широко применяются для предотвращения различных окислительных процессов. Несмотря на достигнутые успехи в области создания высокоэффективных препаратов, обладающих антиоксидантной активностью, во многих случаях их применение оказалось либо мало эффективным, либо вызывало различные побочные эффекты, в связи с этим до сих пор остается актуальной задача синтеза и изучения свойств новых представителей данного типа соединений. В ряду известных антиоксидантов наибольшим разнообразием химических свойств и биологической активности отличаются фенольные соединения. Результаты исследований подтверждают необходимость сочетания в молекуле функционально-замещенного фрагмента и пространственно-затрудненной фенольной группы, что способствует созданию новых соединений, обладающих комплексом полезных свойств, в том числе проявляющих биологическую активность.

Особой интерес представляют фенолы, в которых гидроксильная группа входит в состав хиноидных соединений. Такие природные и синтетические соединения обладают рядом полезных свойств. Например, некоторые из них обладают лекарственными свойствами. Среди хиноидных соединений известны противовирусные, противоопухолевые, противовоспалительные препараты, витамины. Однако методы получения таких хинонов изучены недостаточно хорошо.

В связи с этим синтез и проведение комплексного исследования реакционной способности и антиоксидантных свойств хинонов является актуальной задачей и представляет не только научный интерес, но и практическую значимость.

**Целью** данной работы является изучение реакции 5-гидрокси-1,4-нафтохинона (юглона) с 2,2-дигидрокси-1,3-индандионом (нингидрином), анализ изучения темы «Фенолы» в школьном и вузовском курсе органической химии и разработка урока-игры по данной теме.

**Задачи** выпускной квалификационной работы:

1. Анализ литературных данных о свойствах юглона и нингидрина;
2. Изучение реакции 5-гидрокси-1,4-нафтохинона с 2,2-дигидрокси-1,3-индандионом;
3. Определение структуры полученного соединения с помощью физико-химических методов анализа;
4. Анализ содержания темы «Фенолы» в учебниках разных авторов в школьном и вузовском курсе органической химии;
5. Разработка урока по теме «Фенолы» с использованием игровых технологий.

## Глава 1. Литературный обзор

**Юглон**, также называемый 5-гидрокси-1,4-нафтохинон (ИЮПАК), представляет собой органическое соединение с молекулярной формулой  $C_{10}H_6O_3$ . Он нерастворим в бензоле, но растворяется в диоксане, из которого он кристаллизуется в виде желтых игл.

Юглон встречается в природе в листьях, корнях, шелухе и коре грецкого ореха *Juglans regia*, который широко распространен в Молдавии и является химической фабрикой для производства ряда важных веществ. В сухих листьях ореха обнаружены кофейная кислота, никотин, серотонин, таннин и витамин С.

Традиционно, юглон использовался как природный краситель для одежды и тканей, особенно шерсти, а также в качестве чернил. Из-за его тенденции к созданию темно-оранжево-коричневые пятна, юглону нашли применение в качестве окрашивающего агента для пищевых продуктов и косметики, такие как краски для волос.

В настоящее время юглон представляет интерес в связи с его противораковыми свойствами.

### 1.1. Способы получения 5-гидрокси-1,4-нафтохинона

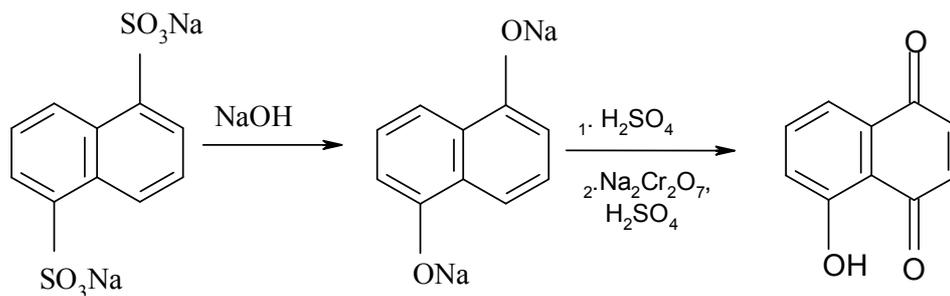
#### 1.1.1. Окисление оксипроизводных нафталина

В работе [1] показано, что окислением  $\alpha$ -нафтола перекисью водорода, хромовым ангидридом или перманганатом калия можно получить 2-окси-1,4-нафтохинон (лаусон) с выходом 53-57%.

2-Этил- $\alpha$ -нафтол окисляется вначале до 2-этил-1,4-диоксинафталина персульфатом натрия в щелочной среде, затем хлорным железом до 2-этил-1,4-нафтохинона [2].

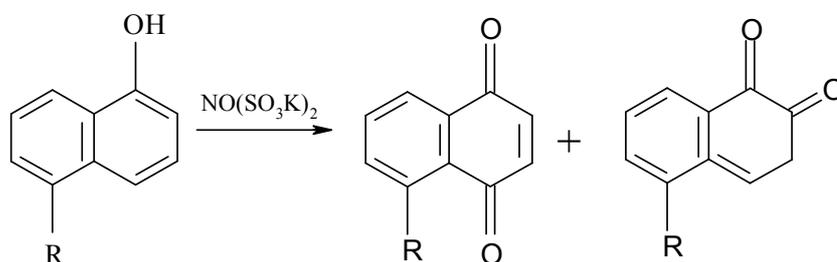
Для получения юглона окисляют 1,5-диоксинафталин, получаемый в результате щелочного плавления натриевой соли 1,5-нафталиндисульфокислоты:

### Схема 1



При окислении  $\alpha$ -нафтола солью Фреми образуется не один 1,4-нафтохинон (как было сообщено первоначально [3], а его смесь с 1,2-нафтохиноном, причем соотношение 1,4- и 1,2- продукта составляет соответственно 74,9 и 15,1 % [4] (см.также [5] ). Содержание о-хинона в смеси увеличивается одновременно с увеличением объема заместителя у C<sub>5</sub> исходного нафтола: при окислении 5-метоксинафтола-1 получают 91,6 % о-хинона и следы п-хинона, а в случае 5-фенил- и 5-изопропилнафтола-1 производные п-хинона вообще не образуются.

### Схема 2



Препаративный интерес может представить фотоокисление нафтолов. Несколько десятков лет назад появилась работа [6], в которой сообщается, что для фотосенсибилизированного окисления растворы  $\alpha$ -нафтолов ( $10^{-2}$  M) в смеси хлористого метилена и метанола (9:1), содержащие метиленовую синь, облучают видимым светом (вольфрамовая лампа) в атмосфере кислорода. Таким путем получены 1,4-нафтохинон(выход 64%), юглон (выход 70%), 5-метокси-1,4-нафтохинон (выход 43%) и 2-окси-1,4-нафтохинон(выход 50%). 1,2-Хиноны при этом не образуются. Почти в это же время было показано [7], что надуксусная кислота окисляет 1,5-диоксинафталин в смесь юглона и 5-окси-1,5-нафтохинона; при этом

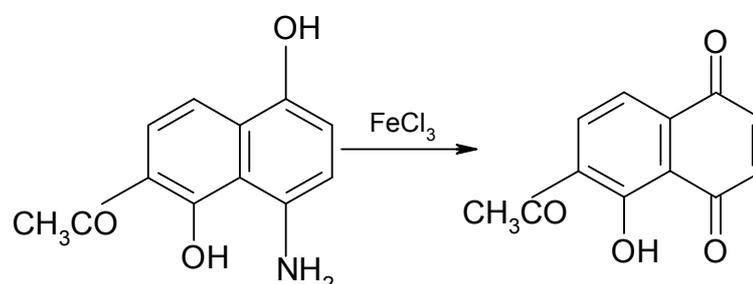
предполагается, что первой стадией реакции является, по-видимому, дегидрирование исходного соединения с образованием высокореакционноспособного 1,5-нафтохинона, который в присутствии избытка окислителя стабилизируется в результате гидроксирования; при этом существенная роль принадлежит последовательности прибавления реагентов: 1,5-диоксинафталин необходимо прибавлять к избытку окислителя, а не наоборот.

### 1.1.2. Окисление аминопроизводных нафталина

Из полученных результатов [8] известно, что 2-ацетил-1,4-нафтохинон синтезируют окислением 2-ацетил-4-аминонафтола-1 хлорным железом или 1,4-диокси-2-ацетилнафталина окисью серебра.

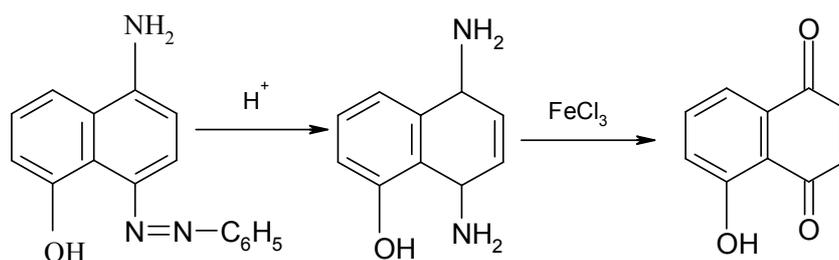
1,5-диокси-4-амино-6-ацетилнафталин окисляется хлорным железом в 6-ацетилюглон [8]:

**Схема 3**



Юглон можно получать из 4-бензолазо-1,5-аминонафтола: последний восстанавливают гидросульфитом в водно – спиртовой щелочи до 5,8-диамино- $\alpha$ -нафтола, который окисляют 10% раствором хлорного железа в юглон.

**Схема 4**



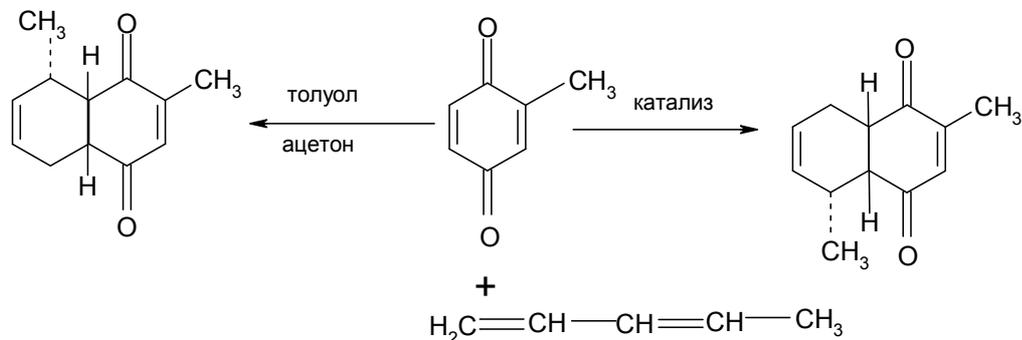
### 1.1.3. Диеновый синтез

Известно, что для получения 1,4-нафтохинонов в реакцию Дильса-Альдера вводили бензохинон и соответствующий диен с последующим окислением продукта присоединения. Так например, при взаимодействии бензохинона с хлоропреном образуется 6-хлор-1,4-нафтохинон[9].

5-метил-1,4-нафтохинон (т.пл. 122-123 °С) готовят диеновым синтезом, исходя из п-бензохинона и пиперилена ( аддукт перегруппировывают при взаимодействии хлористого олова в 1,4-диокси-5,8-дигидронафталин, который далее окисляют [10].

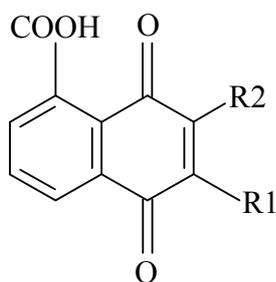
Присоединение 1-замещенных 1,3-бутадиена, а также 1,2 – и 1,3-диалкилдиенов к 2,6-диметил-1,4-бензохинону и толухинону по Дильсу-Альдеру катализируется кислотами Льюиса путем образования реакционноспособной соли хинон-кислота, что приводит к изменению ориентации процесса [10].

Схема 5



В работе [11] было доказано, что при взаимодействии бензохинона и диметилциклогексадиената можно получать диметилловый эфир 7-оксиюглона.

Так же из работы [12] известно, что при взаимодействии винилакриловой кислоты и ее метилового эфира с толухиноном и п-бензохиноном в качестве диенофилов образуется ряд соединений типа (1.1)



1.1

- а)  $R=H, R_1=CH_3, R_2=H$
- б)  $R=CH_3, R_1=CH_3, R_2=H$
- в)  $R=CH_3, R_1=H, R_2=CH_3$

Однако, в тоже время неожиданно оказалось, что юглон ( в смеси с 1,4-нафтохиноном, а также возможно и с продуктами ацетилирования юглона), образуется при взаимодействии бензохинона с тиофеном в присутствии м-хлорнадбензойной кислоты[13].

## 1.2. Химические свойства юглона

Особое место в химии хинонов принадлежит юглону и его производным: фенольный гидроксил увеличивает чувствительность 1,4-нафтохинона по отношению к щелочам и окислителям, что придает определенные особенности их химическим превращениям.

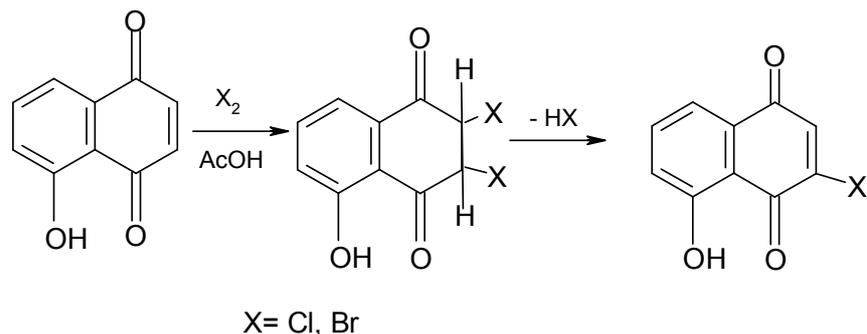
Юглон образует ацетат и диоксим, легко галогенируется, присоединяет остатки аминов, восстанавливается и окисляется [14].

### 1.2.1. Галогенпроизводные юглона

Наиболее изученными являются галогенпроизводные юглона. 1,4-Нафтохиноны галогенируются (бромируются и хлорируются) достаточно легко, и в зависимости от среды реакция может протекать либо по бензольному, либо по хиноидному кольцу.

При обработке юглона бромом или хлором в уксусной кислоте на холоду образуются дигалогенпроизводные, которые при кипячении в спирте легко претерпевают дегидрогалогенирование с образованием 3-галогензамещенного:

### Схема 6



Таким способом может быть получен 3-хлорюглон [15], а при нагревании 2-оксиюглона с бромом в уксусной кислоте можно получить 2-окси-3-бромюглон.

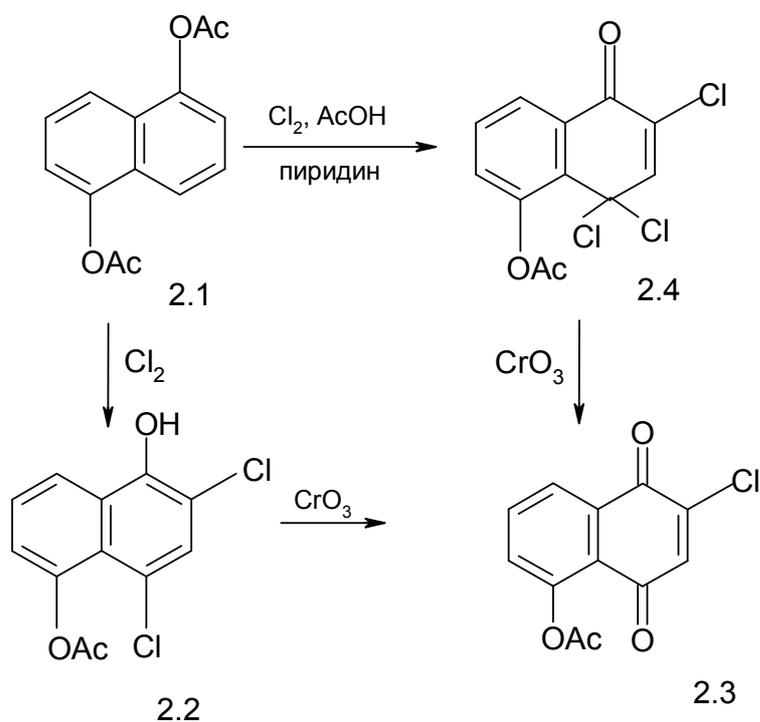
Известно, что для синтеза хлорпроизводных юглона используют взаимодействие соответствующих оксинафтохинонов с хлористым тиоилом [16], например, из 2-окси-6-метил-1,4-нафтохинона получен 2-хлор-6-метил-1,4-нафтохинон, а из 2-окси-6-хлор-1,4-нафтохинона и хлористого тионила получен 2,6-дихлор-1,4-нафтохинон.

Однако это не единственный способ получения хлорпроизводных юглона. При хлорировании 1,4-нафтохинонов можно применять хлорноватистую кислоту: например, с помощью данной кислоты 1,4-нафтохинон превращают в 2-хлор-1,4-нафтохинон [16]. Так же этот продукт образуется и при пропускании тока хлора через кислый водный раствор исходного 1,4-нафтохинона в присутствии эмульгатора (алифатического полиэфира) [17].

Исходя из 1,5-диацетокси-нафталина(2.1) был получен ряд моно- и дигалогенпроизводные юглона [17,18]: при пропускании газообразного хлора через его раствор в уксусной кислоте получают 2,4-дихлор-5-ацетокси-1-нафтол (2.2), если его окислить хромовым ангидридом, то получится 2-хлор-5-ацетокси-1,4-нафтохинон(2.3). Если эту реакцию проводить в уксусной кислоте в присутствии пиридина, то образуется соединение (2.4), с хромовым ангидридом оно также превращается в

соединение (2.3). дальнейшее хлорирование этого соединения (2.3) дает циклопроизводное- 2,3-дихлор-5- ацетокси-1,4-нафтохинон.

**Схема 7**



Так же дигалогенпроизводные юглона могут быть получены путем дополнительного галогенирования 3-моногогалогензамещенных в уксусной кислоте.

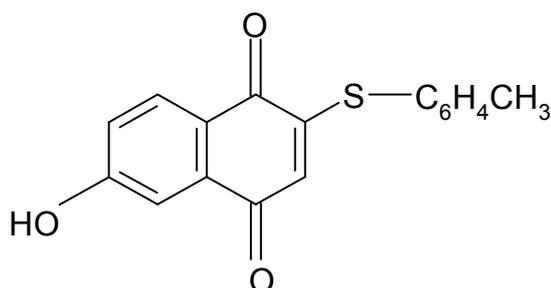
Обработкой 2-хлор- или 3-хлорюглона избытком хлора в уксусной кислоте в течении трех часов на водяной бане получают 2,3-дихлорюглон. И аналогично может быть получен 2,3- дибромюглон [19].

Для получения 2,3-дихлор-5-нитро-1,4-нафтохинона 5-нитро-1,4-нафтохинон хлорируют в уксусной кислоте в присутствии йода[20].

### 1.2.2. Серосодержащие производные

Установлено, что 1,4-нафтохиноны можно рассматривать как аналоги  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасыщенных кетонов с открытой цепью, однако они обладают большей реакционной способностью. При реакции хинонов с меркаптанами происходит присоединение и обратимое окисление-восстановление с образованием меркаптозамещенных хинонов.

Если 6-окси-1,4-нафтохинон обработать *n*-толилмеркаптаном с последующим окислением бихроматом натрия в серной кислоте, то можно получить 2-(*n*-толил)меркапто-6-окси-1,4-нафтохинон (2,5) [9].

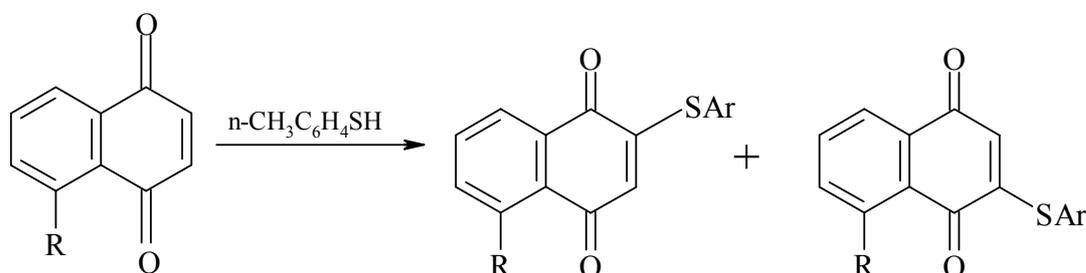


2.5

В результате реакции 6-замещенных 1,4-нафтохинона с *n*-толилмеркаптаном образуются, как правило, смеси равных количеств двух возможных изомеров.

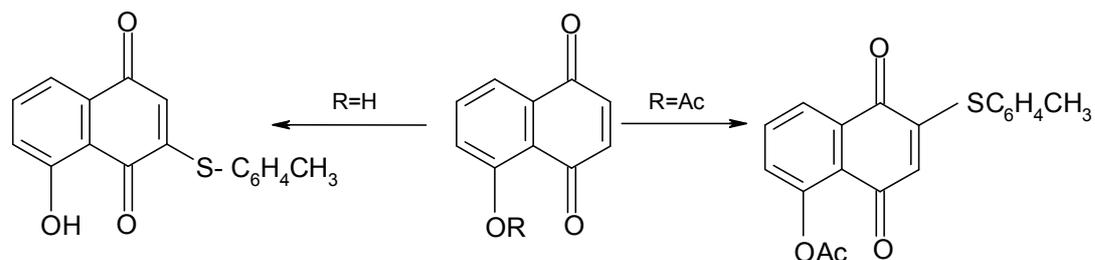
Ниже приведена схема, которая иллюстрирует зависимость выхода изомеров от природы заместителя у  $C_5$  молекулы исходного 1,4-нафтохинона:

**Схема 8**



В работе [21] показано, что юглон взаимодействует с *n*-толилмеркаптаном в спирте, образуя 3-(пара-толил)меркаптоюглон, но в присутствии его ацетата механизм и направление реакции меняются, и она завершается образованием 2-(пара-толил)меркапто-5-ацетокси-1,4-нафтохинона. Данные превращения и их продукты подробно рассматриваются также в [22,23].

### Схема 9



В результате взаимодействия юглона и 3-хлорюглона с фенилмеркаптаном в спирте в присутствии пиридина был получен 3-фенилмеркаптоюглон [24].

**Нингидрин** (трикетогидринденгидрат, 2,2-диогидрокси-1,3-индандион)  $C_9H_6O_4$  — органическое соединение, относящееся к классам кетонов, спиртов и конденсированных карбоциклов. Хорошо растворим в воде и щелочах, плохо в спирте. Нингидрин дает реакции характерные для кетонов (восстанавливает раствор Фелинга[25] и аммиачный раствор азотно-кислого серебра), а также ряд цветных реакций: при действии водного раствора КОН на холоду появляется желтое окрашивание; при нагревании желтое окрашивание переходит в синее; при действии  $Na_2CO_3$  появляется красное окрашивание. С различными аминокислотами и иминокислотами нингидрин дает окрашивание (*см. нингидриновую реакцию*). Цветные реакции с нингидрином дают многие первичные и вторичные амины; третичные амины с нингидрином не реагируют. С пирролом и его производными нингидрин реагирует с образованием пигментов.

Нингидрин используется как качественный и количественный реактив при определении первичных аминов и аминокислот.

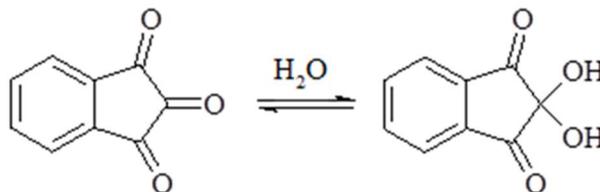
2% Раствор нингидрина в этиловом спирте или ацетоне используется в криминалистике для выявления следов папиллярного узора на пористых поверхностях, например на бумаге.

### 1.3. Способы получения нингидрина

#### 1.3.1. Гидратация трикетона

Взаимодействие 1Н-инден-1,2,3-триона (трикетона) с водой приводит к образованию 2,2-дигидрокси-1Н-1,3-инден-1,3(2Н)-диона (нингидрина).

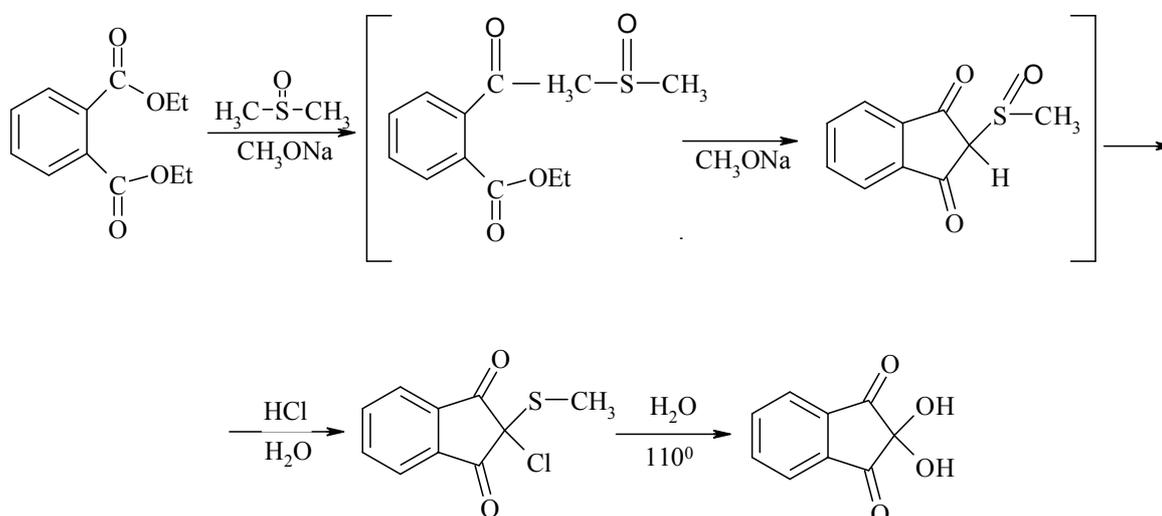
Схема 10



#### 1.3.2. Шестичленный синтез нингидрина

Шестичленный синтез нингидрина исходя из двойной сложноэфирной конденсации диметилфталата с этил ацетатом описан в качестве учебного опыта [26]. В новом синтезе [27] на первой стадии диэтилфталат добавляют по каплям к суспензии метилата натрия в ДМСО при перемешивании в токе азота. Первоначально образующийся  $\beta$ -кетосульфоксид претерпевает внутримолекулярную сложноэфирную конденсацию и образует 1,3-индандионовую систему, которая в присутствии соляной кислоты перегруппировывается по Пуммереру в 2-хлор-2-метилмеркаптоиндандион-1,3. Полученный кристаллический продукт с т.пл. 63 ° (80%-ный выход) гидролизуется в кипящей воде с почти количественным выходом в нингидрин.

Схема 11

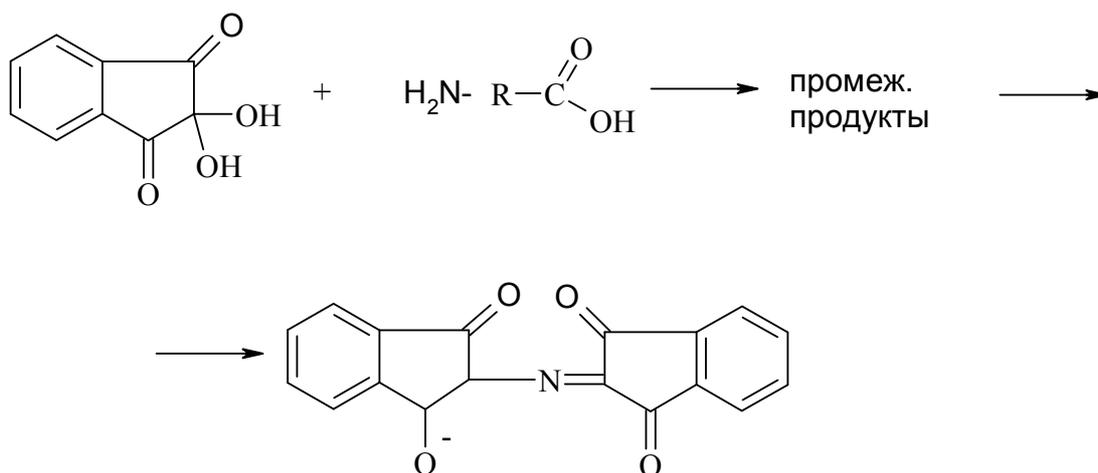


## 1.4. Химические свойства нингидрина

### 1.4.1. Нингидриновая реакция

Нингидриновая реакция [28] – реакция аминокислот, иминокислот и аминов с нингидрином, сопровождающаяся образованием окраски в щелочной среде:

Схема 12



Наиболее вероятным является механизм, в основе которого лежит разложение по Штреккеру [29]. Иминокислоты и амины реагируют, по-видимому, таким же образом. Большинство аминокислот дает голубое или лиловое окрашивание, аспаргин – оранжево-коричневое, пролин и оксипролин – желтое. Нингидриновую реакцию широко применяют для колориметрического определения аминокислот.

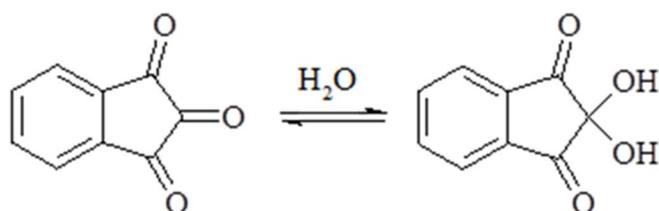
### 1.4.2. Анализ аминокислот. Реакция с нингидрином

В ходе исследования во многих случаях необходимо располагать простым и чувствительным методом анализа аминокислот, особенно при работе с малым количеством веществ. Открытие  $\alpha$ -аминокислот типа

$$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ | \\ \text{RCHCO}_2\text{H} \end{array}$$
 легко может быть осуществлено с помощью «цветной нингидриновой реакции», которая заключается в нагревании спиртового раствора трикетона «нингидрина» с раствором, содержащим аминокислоту, в результате чего появляется фиолетово-синяя окраска. Чувствительность и

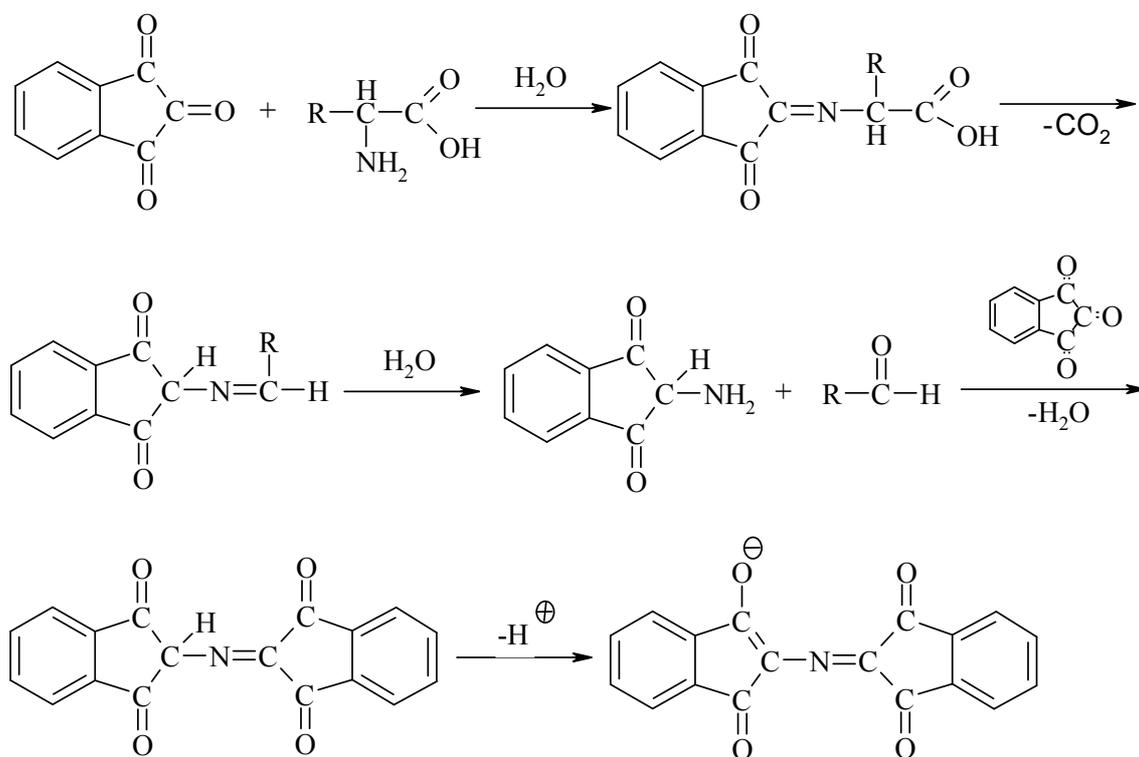
надежность этой пробы таковы, что 0,1 мкмоль аминокислоты дает окраску, интенсивность которой воспроизводится с точностью до нескольких процентов; при этом необходимо присутствие восстанавливающего агента, например хлорида олова (II), для предотвращения окисления окрашенной соли растворенным кислородом.

**Схема 10**



Большинство  $\alpha$ -аминокислот независимо от их структуры дает одну и ту же цветную реакцию. Последовательность превращений при этой реакции приведена ниже:

**Схема 13**

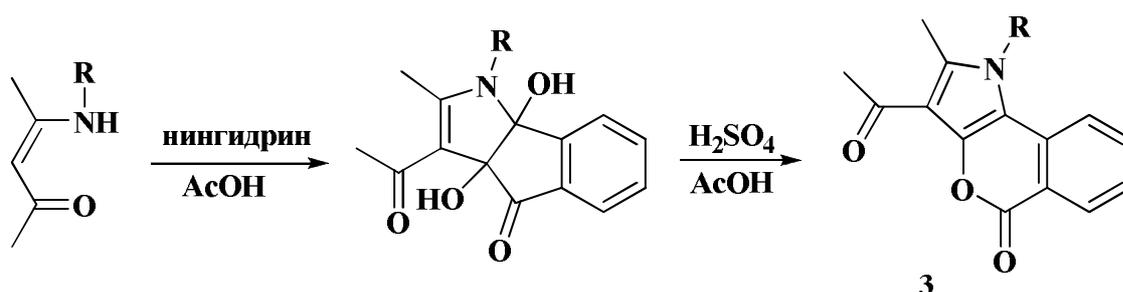


## Глава 2. ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ДАННЫХ

Известно, что 2,2-дигидрокси-1*H*-1,3-инден-1,3(2*H*)-дион (нингидрин) взаимодействуя с первичными аминокислотами образует сине-фиолетовый комплекс, известный как пурпур Руэмана [30]. Сам же нингидрин используют в суд-медэкспертизе для обнаружения отпечатков пальцев, а также как качественный и количественный реактив при определении первичных аминов и аминокислот.

На основе реакции первичных аминов с нингидрином и ацетилацетона были получены аналоги изокумаринов, обладающих флуоресцентными свойствами [31].

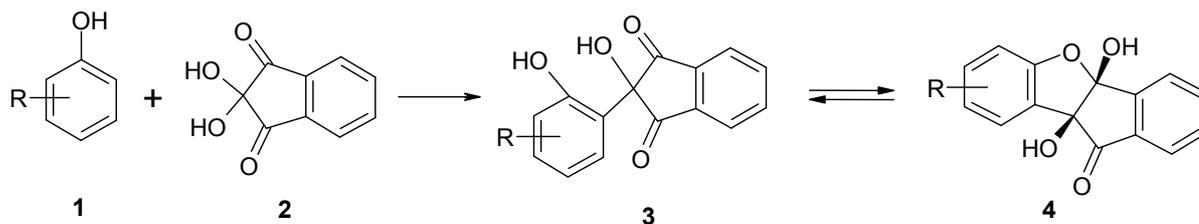
Схема 14



Данные соединения проявляют широкий спектр биологической активности.

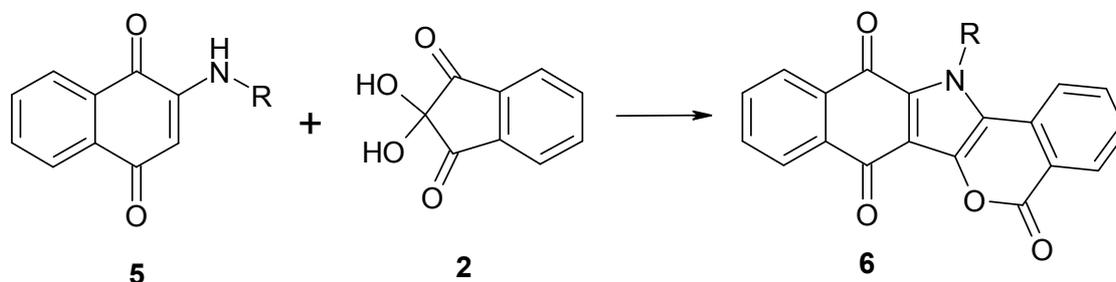
Ранее сообщалось [32] о взаимодействии фенолов, содержащих электронодонорные заместители, с нингидрином. Эта реакция протекает с образованием продуктов алкилирования фенолов центральным фрагментом нингидрина в *орто*-положение по отношению к фенольному гидроксилу. Полученные продукты алкилирования (3) находятся в равновесии с полициклическим 1,2-диолом (4).

### Схема 15



Недавно нами была опубликована работа, посвященная взаимодействию 2-алкиламино-1,4-нафтохинонов с нингидрином (схема 2). Полученные соединения **6** обладают флуоресцентными свойствами и потенциальной биологической активностью [33].

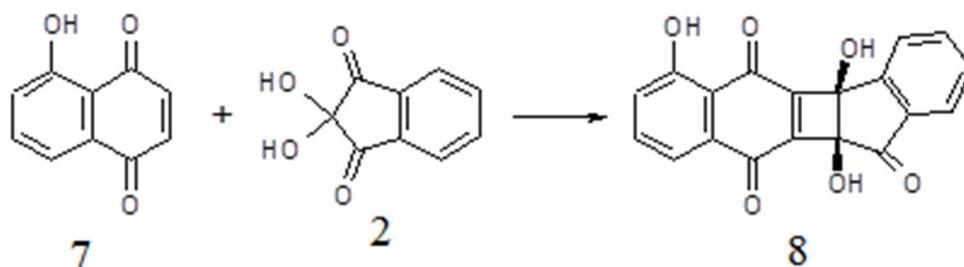
### Схема 16



R = Pr(a), Bu(b), i-Bu(c), 3-Me-Bu(d)

Литературных данных о взаимодействии незамещенного юглона с нингидрином нами найдено не было. В связи с этим было интересным изучить реакцию взаимодействия 2,2-дигидрокси-1*H*-1,3-инден-1,3(2*H*)-диона с 5-гидрокси-1,4-нафтохиноном. В отличие от аминопроизводных **5** реакция незамещенного юглона (**7**) с нингидрином (**2**) протекает довольно неожиданным путем. Согласно данным ЯМР<sup>1</sup>H-спектроскопии (рис.1) продукта **8** в ходе изучаемой реакции не затрагивалось фенольное кольцо юглона, поэтому полученному продукту на основании спектральных данных была приписана структура **8** (схема 3).

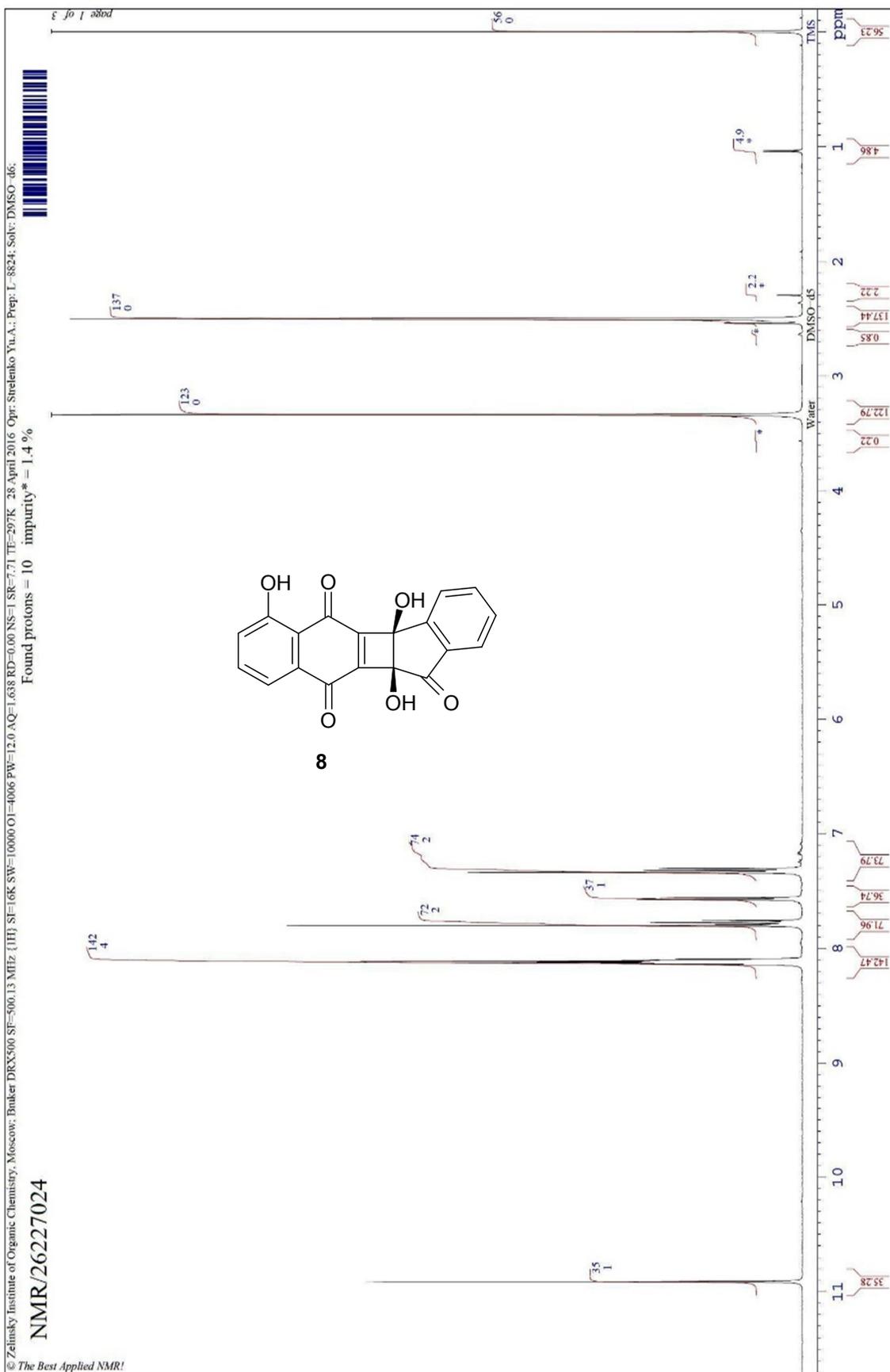
### Схема 17



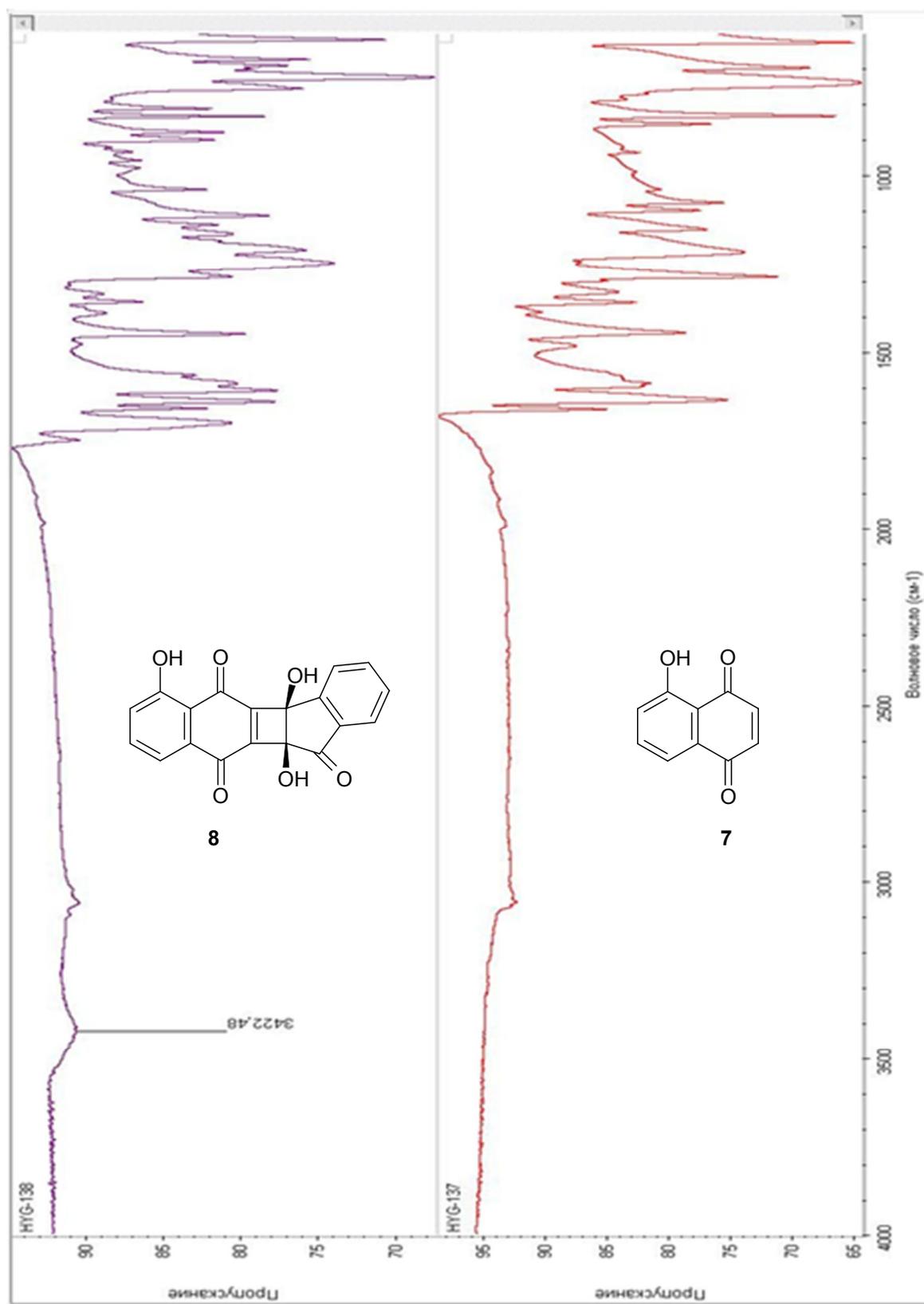
На данном спектре видно, что в слабом поле при 7.32 м.д., 7.57 м.д. и 7.78 м.д. находятся сигналы протонов ароматической группы фрагмента юглона. Также в слабом поле в области 8.09- 8.15 м.д. наблюдаются сигналы протонов ароматической группы бензольного кольца. В области 7.34, 7.81 и 10.91 м.д. обнаружены сигналы протонов гидроксильных групп.

Строение соединения 8 подтверждено также другими физико-химическими методами анализа (ИК- и УФ-спектроскопия).

Так, в ИК-спектре (рис.2) соединения 8, имеется характеристическая полоса валентных колебаний гидроксильной группы в области  $3422.40 \text{ см}^{-1}$ .



**Рис. 1.** ЯМР<sup>1</sup>H-спектр 4b,6,10b-тригидрокси-4виндено[1',2':3,4] циклобута[1,2-b]нафталин-5,10,11(10bH)-триона (8).



**Рис. 2.** ИК-спектры 4b,6,10b-тригидрокси-4bH-индено[1',2':3,4]циклобута[1,2-b]нафталин-5,10,11(10bH)-триона (8) и 5-гидрокси-1,4-нафтохинона (7).

На рис. 3 изображены спектры электронного поглощения юглона 7 и продукта его гетероциклизации 8. Максимумы поглощения приходятся на 230 нм и 425 нм и мало отличаются для соединений 7 и 8.

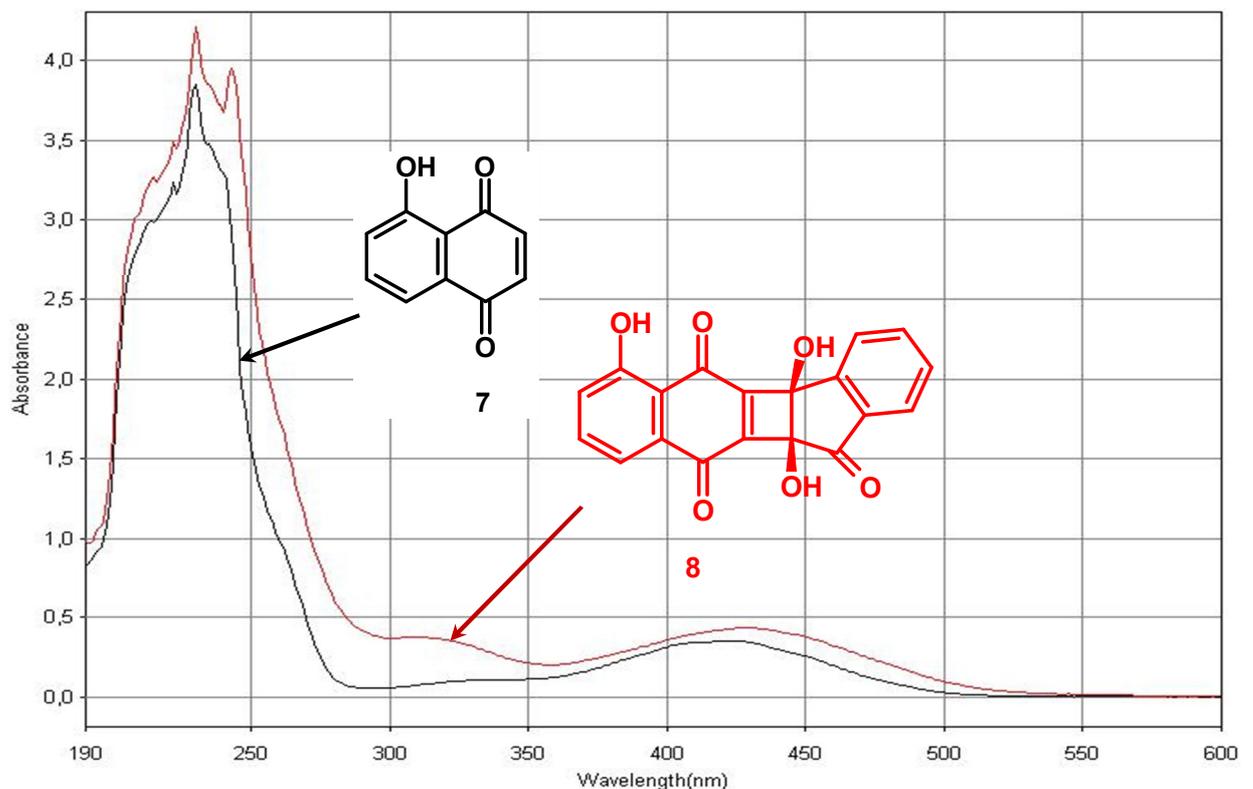


Рис. 3. УФ-спектры 4b,6,10b-тригидрокси-4bH-индено[1',2':3,4]циклобута[1,2-b]нафталин-5,10,11(10bH)-триона (8) и 5-гидрокси-1,4-нафтохинона (7).

Таким образом, нами был обнаружен довольно новый оригинальный путь реагирования юглона с нингидрином.

### Глава 3. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Спектры ЯМР<sup>1</sup>H получены на спектрометре Bruker DRX-500 (500МГц) в DMSO-*d*<sub>6</sub>, внутренний стандарт – TMC. Масс-спектры регистрировали на приборе Finnigan MAT 8200. Электронные спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре Evolution 300 (Thermo Scientific) при толщине слоя 1 см в этаноле (1·10<sup>-4</sup> моль/л). Ход реакций и чистоту синтезированных соединений контролировали методом ТСХ на пластинках Silufol с использованием системы растворителей толуол-ацетон, 4:1. Температуры плавления измеряли на микронагревательном столике Voetius.

#### **4b,6,10b-Тригидрокси-4bH-индено[1',2':3,4]циклобута[1,2-b]нафтален-5,10,11(10bH)-трион**

К 0.87 г (5 ммоль) 5-гидрокси-1,4-нафтохинона в 30 мл пропанола-2 и 5 мл уксусной кислоты прибавили 1.78 г (10 ммоль) нингидрина. Реакционную массу перемешивали при 200-250°C в течение 8 часов, затем охладили до комнатной температуры. Выпавший осадок оранжевого цвета отфильтровали, промыли водным спиртом (1:1). Перекристаллизовывали из смеси толуола и пропанола-2 (1:1). Выход 0.58 г (30%). T<sub>пл.</sub>=269-280°C.

ИК спектр, см<sup>-1</sup>: 3422 (OH), 3093 (C<sub>sp3</sub>-H), 3061 (C<sub>sp3</sub>-H), 3018 (C<sub>sp3</sub>-H), 1750, 1703 (C=O), 1661 (C=O), 1641 (C=O).

УФ спектр, λ<sub>макс.</sub>, нм (lgε): 230 (4.62), 308 (3.58), 429 (3.64).

Спектр ЯМР<sup>1</sup>H (DMSO-*d*<sub>6</sub>, δ, м.д., J, Гц): 7.32 д (1H, H<sup>9</sup>, J 8.0), 7.34 с (1H, C<sup>4b</sup>OH), 7.57 д (1H, H<sup>7</sup>, J 8.0), 7.78 т (1H, H<sup>8</sup>, J 8.0), 7.81 с (1H, C<sup>10b</sup>OH), 8.09-8.15 м (4H, H<sup>1,2,3,4</sup>), 10.91 с (1H, C<sup>6</sup>OH).

Масс-спектр, m/z (Iотн., %): 334 (100) [M]<sup>+</sup>, 306 (18.12), 289 (20.32), 278 (12.51), 165 (18.22), 133 (23.92), 105 (22.72), 104 (60.36), 92 (26.43), 89 (19.62), 77 (26.93), 76 (54.65), 63 (23.72), 51 (16.22), 50 (21.52). C<sub>19</sub>H<sub>10</sub>O<sub>6</sub>. M 334.29.

## Глава 4. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

### 4.1. Сравнительный анализ изучения темы «Фенолы» в школьных учебниках по органической химии за 10 класс

Проблема школьного учебника широко обсуждается в педагогической литературе в самых разных аспектах: содержание, структурные особенности, гигиенические характеристики, воспитательные функции и т. д.

В сложной системе обучения химии учебник занимает важное место. Роль учебника гораздо более значительна, чем роль таблиц, экранных пособий, приборов, и т. д. В учебнике отражено содержание химических знаний в объеме школьного образования. Учебник формирует мировоззрение учащихся, сообщая им определенные методологические знания и философские идеи, обеспечивает развитие умственной деятельности учащихся, формирование химических и учебных умений и навыков. В учебнике последовательно реализуются все требования комплексного подхода, которые предъявляют к обучению. В нем присутствуют все структурные элементы, которые присущи обучению химии в целом: содержание предмета химии, методы обучения, средства обучения и элементы организации учебной деятельности учащегося.

Преподавание химии в средней школе может вестись на двух уровнях: уровень 1 – «приобщение и ознакомление», – восприятие, знакомство, расширение кругозора – т.е. уровень общеобразовательный, предназначенный для «непрофильного», базового обучения. Для преподавания предмета на данном уровне, в условиях недостатка учебного времени, обычно отводится 1 час химии в неделю.

Уровень 2 – «обучение и изучение» – наработка конкретных способностей, когда обучаемый готовится к самостоятельной профессиональной деятельности в данной или смежной области.

Уровень 2 соответствует профильному обучению, когда учащиеся профильных классов могут выполнять полноценные практические работы по той же химии. На изучение химии второго уровня отводится 2 часа химии в неделю.

При составлении учебников перед авторами стоит задача, как можно точно донести общую информацию по предмету «базового» уровня, и повысить интерес к дальнейшему профессиональному изучению химии.

В своей работе я привожу анализ темы: «Фенолы» по трем авторским линиям учебников по органической химии за 10 класс на «базовом» и «профильном» уровне обучения:

1. **О.С. Габриелян, Ф. Н. Маскаев, С. Ю. Пономарев, В. И. Теренин.** Химия. 10 класс. Базовый уровень. М.: Дрофа, 2014.
2. **О.С.Габриелян, И.Г. Остроумов, С.Ю. Пономарев.** Химия. 10 класс. Профильный уровень. М.: Дрофа, 2013.
3. **Н. Е. Кузнецова, Н. Н. Гара, И. М. Титова.** Химия. 10 класс. Базовый уровень. М.: Вентана-Граф, 2011.
4. **Н. Е. Кузнецова, Н. Н. Гара, И. М. Титова.** Химия. 10 класс. Профильный уровень. М.: Вентана-Граф, 2012.
5. **И. И. Новошинский, Н.С. Новошинская.** Химия. 10 класс. Базовый уровень. М.: Русское слово, 2012.
6. **И. И. Новошинский, Н.С. Новошинская.** Химия. 10 класс. Профильный уровень. М.: Русское слова, 2012.

#### **4.1.1. Анализ темы «Фенолы» в учебниках по органической химии базового уровня**

Учебники базового уровня содержат материал для непрофильных классов (1ч. в неделю). На изучение данной темы отводится 1 час.

В учебниках О.С. Gabrielyana [1] и Н. Е. Кузнецовой [3] в теме «Фенолы» рассматриваются основные понятия и пункты: понятия – состав и строение фенолов, получение фенолов, физические и химические свойства, качественные реакции на фенолы, практическое применение фенола и его роль в жизни человечества. В ходе изучения данной темы в учебнике О.С. Gabrielyana предусматривается демонстрация коллекции «Каменный уголь и продукты его переработки», а также демонстрационные опыты качественных реакций на фенолы. В учебнике Н.Е. Кузнецовой рассматриваются те же самые основные понятия и пункты, но в учебнике данного автора предусмотрены демонстрационные опыты на физические свойства фенолов (вода с кристалликами фенола); химические свойств (растворенный фенол с очищенным кусочком натрия), а также демонстрационные опыты по исследованию химических свойств фенола (реакции с участием гидроксильной группы, реакции с участием бензольного кольца). В конце параграфа в учебниках О.С. Gabrielyana и Н.Е. Кузнецовой приведены вопросы и задания, на которые ученики должны уметь отвечать по окончании изучения темы «Фенолы». Проверка качества усвоенного материала проверяется, как правило, разработанной самостоятельной работой. На усмотрение учителя проводится контрольная работа.

В учебнике базового уровня автора И. И. Новошинского[5] изучение данной темы не предусмотрено.

#### **4.1.2. Анализ темы «Фенолы» в учебниках по органической химии профильного уровня**

Учебники профильного уровня предназначены для изучения углубленного изучения химии (2 часа в неделю). Данная тема рассчитана на 2 часа.

В учебниках авторов О.С. Габриеляна [2] и Н.Е. Кузнецовой [4] изучаются те же основные понятия как и на базовом уровне, но более углубленно. Отличие учебников профильного уровня состоит в том, что у О.С. Габриеляна более подробно рассматриваются способы получения и применения фенолов, а также их химические свойства. А учебники базового и профильного уровня Н.Е. Кузнецовой различаются лишь количеством заданий после параграфа. Демонстрационные опыты на профильном уровне такие же как и на базовом. У учителей есть возможность, по желанию внести свои изменения в демонстрациях.

В учебнике профильного уровня Н.И. Новошинского[6] изучение данной темы не предусмотрено.

## 4.2. Анализ изучения темы «Фенолы» в вузовском курсе органической химии

Данная тема изучается в курсе «органической химии» на третьем году обучения. На изучения темы отводится 14 часов (4 ч. лекций, 6 лабораторных работ и 8 часов на самостоятельное изучение).

При изучении темы «Фенолы» в университете студентам предлагаются учебники на выбор.

1. **Н.А. Тюкавкина**, В.Л. Белобородов, С.Э. Зурабян, И.А. Селиванова, А.П. Лузин, Н.Н. Артемьева. Органическая химия: (II). М.: ГЭОТАР-Медиа, 2015.
2. **В.Ф. Травень**. Органическая химия: пособие для вузов: в 3 т. (II). М.: БИНОМ, 2013.

Оба учебника соответствуют требованиям совершенствования учебного процесса на базе инновационных технологий, в частности компетентностно-ориентированного обучения.

Учебники написаны на высоком научно-методическом уровне, содержит обширный справочный материал, хорошо структурированы и снабжены оригинальными иллюстративными материалами.

Содержание данных учебников очень похоже и могут дополнять друг друга.

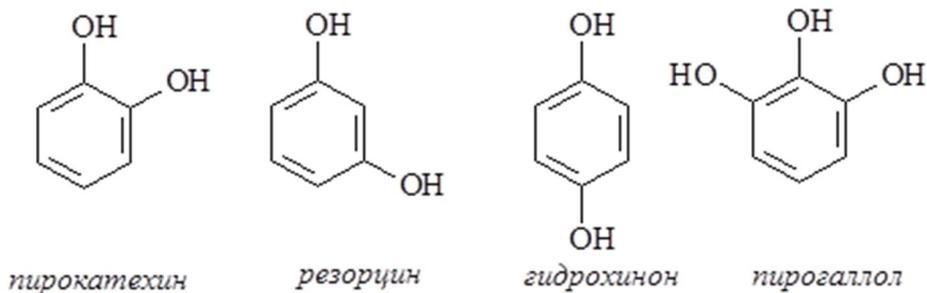
### 4.3. Содержание темы «Фенолы»

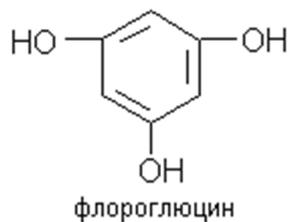
Фенолы [34] – это производные ароматических углеводородов, в которых одна или несколько гидроксильных групп непосредственно связаны с бензольным ядром.

В 1834 г. немецкий химик-органик **Фридрих Фердинанд Рунге** обнаружил в продуктах перегонки каменноугольной смолы белое кристаллическое вещество с характерным запахом. Ему не удалось определить состав этого вещества. Это сделал в 1842г. **Огюст Лоран**. Новое вещество обладало выраженными кислотными свойствами и было производным открытого незадолго до этого бензола. О. Лоран называл бензол "феном", поэтому новая кислота получила название *фениловой*. Друг и соотечественник Лорана **Шарль Фридерик Жерар** считал, что полученное вещество является спиртом и поэтому предложил называть его *фенолом*. Было установлено, что целая группа веществ обладает подобным строением и свойствами, поэтому их назвали "*фенолами*".

В зависимости от числа гидроксильных групп в ядре различают одно-, двух- и трехатомные фенолы.

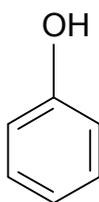
Для названия фенолов часто используют тривиальные названия (фенол, крезолы, пирокатехин, резорцин, гидрохинон, пирогаллол, флороглюцин).



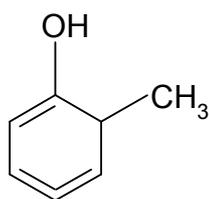


Замещенные фенолы называют как производные фенола или как гидроксипроизводные соответствующего ароматического углеводорода.

Самым известным представителем аренолов является фенол-кристаллическое вещество с т. пл. 43°C, обладает характерным едким запахом, вызывает ожоги на коже. Это один из первых примененных в медицине антисептиков. Применяется в больших количествах для получения пластических масс (конденсация с формальдегидом), лекарственных препаратов, красителей, взрывчатых веществ.



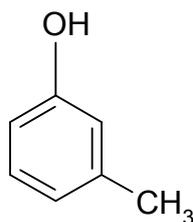
фенол  
гидроксibenзол  
(тривиальное название: карбооваяжислота)



орто-крезол

*2-метилфенол*

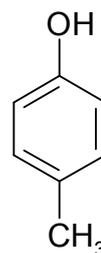
*2-гидрокситолуол*



мета-кризол

*3-метилфенол*

*3-гидрокситолуол*



пара-крезол

*4-метилфенол*

*4-гидрокситолуол*

### 4.3.1. Аренолы (одноатомные фенолы)

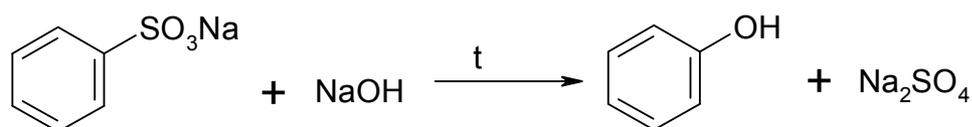
#### Способы получения

Природным источником фенола и его гомологов служит каменный уголь, при сухой перегонке которого образуется каменноугольная смола. При разгонке смолы получают фракцию «карболового масла» ( $t^{\circ} 160-230^{\circ}\text{C}$ ), содержащую фенол и крезолы.

#### 1. Сплавление солей ароматических сульфокислот со щелочами

Реакция лежит в основе промышленных методов получения фенолов.

Реакция проводится при нагревании бензолсульфокислоты с твердой щелочью (KOH, NaOH) при температуре  $250-300^{\circ}\text{C}$ :



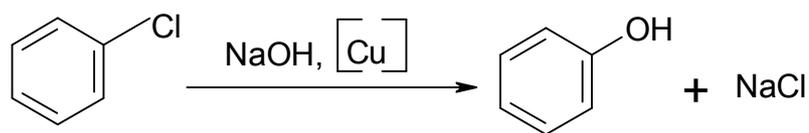
Реакция протекает по механизму нуклеофильного замещения  $\text{S}_{\text{N}}2_{\text{аром}}$  (присоединение-отщепление).

Присутствие электроноакцепторных заместителей в орто- и пара-положениях по отношению к месту замещения облегчает реакцию нуклеофильного замещения.

#### 2. Гидролиз арилгалогенидов

Арилгалогениды, не содержащие активирующих электроноакцепторных заместителей, вступают в реакцию в очень жестких условиях.

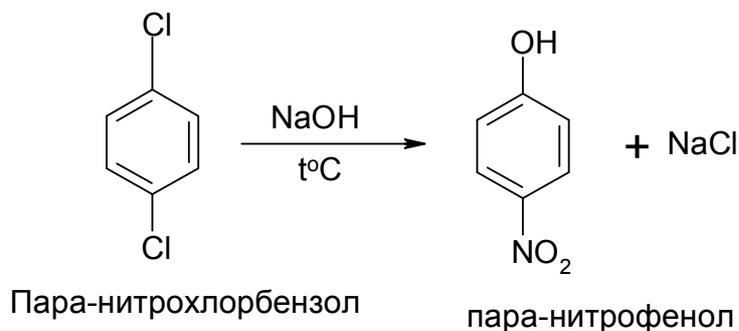
Так, хлорбензол гидролизуется с образованием фенола действием концентрированной щелочи при температуре  $350 - 400^{\circ}\text{C}$  и высоком давлении 30 МПа, либо в присутствии катализаторов – солей меди и высокой температуре:



Реакция протекает по механизму нуклеофильного замещения (отщепление-присоединение).

Присутствие электроноакцепторных заместителей в орто- и пара-положениях по отношению к галогену значительно облегчает реакцию гидролиза.

Так, пара-нитрохлорбензол способен замещать хлор на гидроксил обычным нагреванием с раствором щелочи при атмосферном давлении:



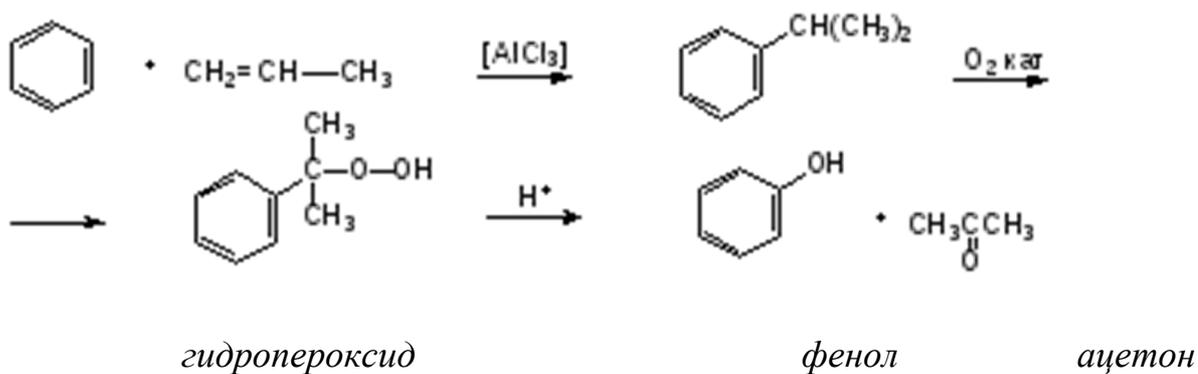
Реакция протекает по механизму  $\text{S}_{\text{N}}2_{\text{аром}}$

(присоединение-отщепление).

### 3. Получение фенола из кумола (кумольный способ)

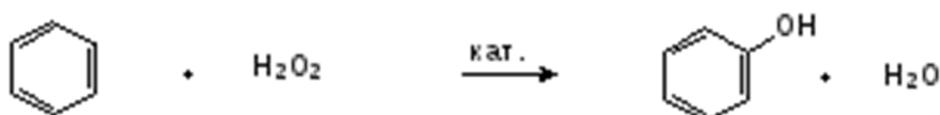
Синтез на основе кумола имеет промышленное значение и ценен тем, что позволяет получать одновременно два технически важных продукта (фенол и ацетон) из дешевого сырья (нефть, газы крекинга нефти).

Кумол (изопропилбензол) при окислении кислородом воздуха превращается в гидропероксид, который под действием водного раствора кислоты распадается с образованием фенола и ацетона:



#### 4. Гидроксилирование аренов

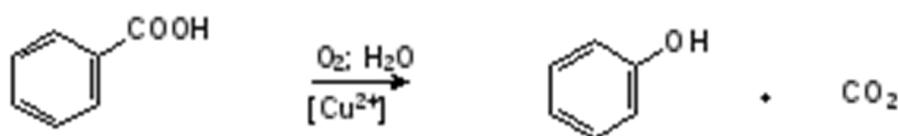
Для прямого введения гидроксильной группы в бензольное кольцо используют пероксид водорода в присутствии катализаторов (солей меди или железа):



#### 5. Окислительное декарбоксилирование карбоновых кислот

Фенолы получают из ароматических кислот,

пропуская в реактор водяной пар и воздух при температуре 200 - 300<sup>0</sup>С в присутствии солей меди:



#### Физические свойства фенолов

Простейшие фенолы – высококипящие жидкости или низкоплавкие твердые соединения. Фенол заметно растворим в воде. Растворимость гомологов фенола ниже, а двух- и трехатомных фенолов - выше. Фенолы – бесцветные вещества (за исключением нитрофенолов, имеющих желтый оттенок), однако обычно окрашены за счет примесей продуктов их окисления кислородом воздуха. Являются токсичными веществами, вызывают ожоги

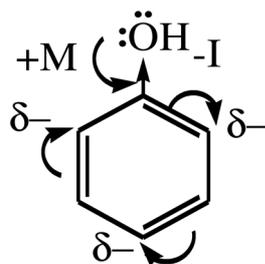
кожи. Физические свойства некоторых фенолов представлены в таблице (табл.1):

Табл.1

Соединение	Формула	Т.пл., °С	Т.кип., °С	Растворимость в воде, г/100 мл Н <sub>2</sub> О
Фенол	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ОН	43	182	9,3
2-метилфенол	о-СН <sub>3</sub> С <sub>6</sub> Н <sub>4</sub> ОН	30	191	2,5
3-метилфенол	м-СН <sub>3</sub> С <sub>6</sub> Н <sub>4</sub> ОН	11	201	2,6
4-метилфенол	п-СН <sub>3</sub> С <sub>6</sub> Н <sub>4</sub> ОН	35,5	201	2,3
2-Хлорфенол	о-СlС <sub>6</sub> Н <sub>4</sub> ОН	8	176	2,8
3-Хлорфенол	м-СlС <sub>6</sub> Н <sub>4</sub> ОН	33	214	2,6
4-Хлорфенол	п-СlС <sub>6</sub> Н <sub>4</sub> ОН	43	220	2,7
2-Нитрофенол	о-О <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> Н <sub>4</sub> ОН	45	217	0,2
3-Нитрофенол	м-О <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> Н <sub>4</sub> ОН	96	-	1,4
4-Нитрофенол	п-О <sub>2</sub> NC <sub>6</sub> Н <sub>4</sub> ОН	114	-	1,7
2,4,6-Тринитрофенол	(O <sub>2</sub> N) <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> ОН	122	-	1,4

### Электронное строение фенола

Строение и распределение электронной плотности в молекуле фенола можно изобразить следующей схемой:



Гидроксильная группа является заместителем 1 рода, т.е. электроно-донорным заместителем.

Это обусловлено тем, что одна из неподеленных электронных пар гидроксильного атома кислорода вступает в р,π-сопряжение с π-системой бензольного ядра, проявляя +M-эффект.

С другой стороны, гидроксильная группа, вследствие большей электроотрицательности кислорода, проявляет –I-эффект.

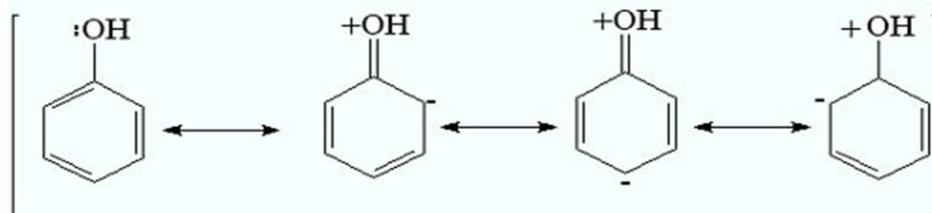
Однако +M-эффект в фенолах значительно сильнее противоположно направленного –I-эффекта (+M > -I).

Результатом эффекта сопряжения является:

1) увеличение полярности связи О-Н, приводящее к усилению кислотных свойств фенолов по сравнению со спиртами;

2) вследствие сопряжения связь С-ОН у фенолов становится короче и прочнее в сравнении со спиртами, так как носит частично двойной характер. Поэтому затрудняются реакции замещения ОН-группы;

3) повышение электронной плотности на атомах углерода в орто- и пара-положениях бензольного ядра облегчает реакции электрофильного замещения атомов водорода в этих положениях.



### Химические свойства фенолов

Химические свойства фенолов определяются наличием в молекуле гидроксильной группы и бензольного кольца.

## 1. Реакции по гидроксильной группе

Реакции гидроксильной группы фенолов по сравнению с реакциями спиртов имеют значительные особенности. В частности, кислотность фенолов существенно выше кислотности спиртов и воды. Фенолы являются слабыми ОН-кислотами, но значительно более сильными по сравнению с алканаолами. (табл.2).

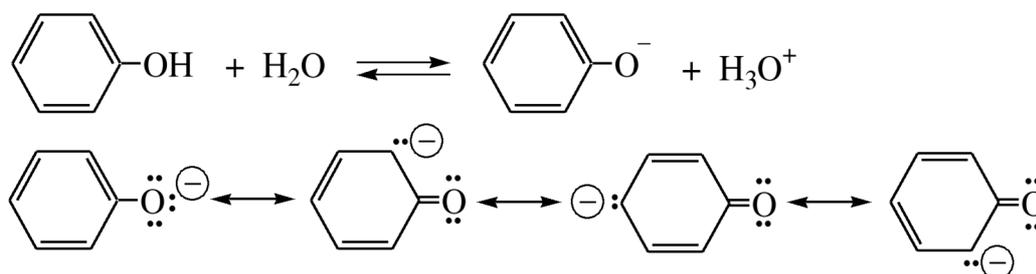
Табл.2

Соединение	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	H <sub>2</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> OH	H <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub> COOH	HCl
<i>pKa</i>	15,9	15,7	9,98	7,0	4,76	-7,0

Более высокая кислотность фенола объясняется двумя факторами:

1) большей полярностью связи О - Н в фенолах, в результате чего атом водорода гидроксильной группы приобретает большую подвижность и может отщепляться в виде протона с образованием **фенолят-иона**;

2) Фенолят - ион за счет сопряжения неподеленной пары кислорода с бензольным кольцом мезомерно стабилизирован, то есть, отрицательный заряд на атоме кислорода фенолят - иона значительно делокализован:



Ни одна из этих граничных структур в отдельности не описывает реального состояния молекулы, но их использование позволяет объяснять многие реакции.

Заместители в бензольном кольце в значительной мере влияют на кислотные свойства фенолов.

**Электроноакцепторные заместители увеличивают кислотные свойства фенола.**

Оттягивая электронную плотность из бензольного ядра на себя, они способствуют усилению р,π-сопряжения (+M-эффект), тем самым повышают поляризацию связи О-Н и увеличивают подвижность атома водорода гидроксильной группы (табл.3).

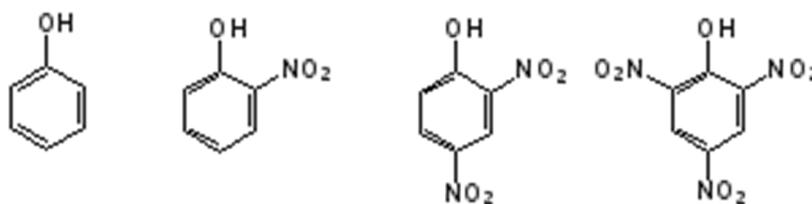


Табл.3

Соединение	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NO <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> (NO <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> OH
pKa	9,98	7,23	4,03	0,20

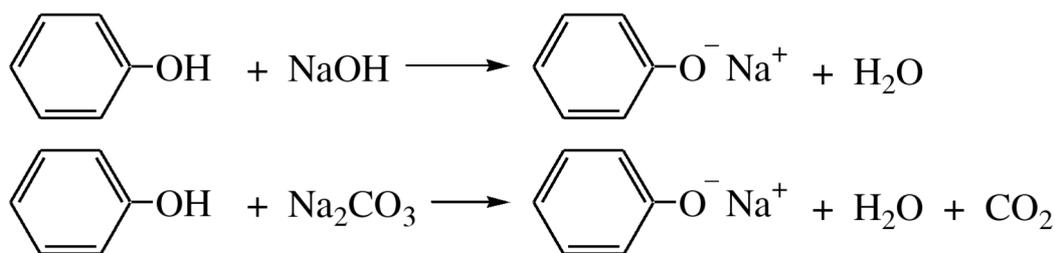
**Электронодонорные заместители уменьшают кислотность фенолов**, так как затрудняют делокализацию отрицательного заряда в феноксид-ионе и уменьшают его устойчивость. В *para* – положении электроноакцепторные группы повышают кислотность в большей степени, чем *meta* – положении, так как способствует делокализации отрицательного заряда в феноксид – ионе за счет – M- эффекта и увеличивает его устойчивость. (табл.4).

Табл.4

Соединение	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	<i>м</i> -нитрофенол	<i>п</i> -цианофенол	<i>п</i> -нитрофенол
<i>рКа</i>	9,98	8,30	7,97	7,15

## 2. Образование фенолятов

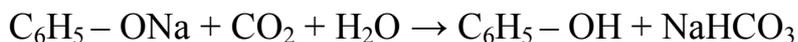
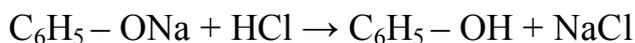
Фенолы, так же как и алифатические спирты, обладают кислыми свойствами, т.е. способны образовывать соли – *феноляты*. Однако они более сильные кислоты и поэтому могут взаимодействовать не только со щелочными металлами (натрий, литий, калий), но и со щелочами и карбонатами:



*фенол*

*фенолят натрия*

Фенол – очень слабая кислота ( $pK_a=9,98$ ), поэтому феноляты разлагаются не только сильными кислотами, но даже такой слабой кислотой, как угольная кислота ( $pK_a=6,37$ ):



С растворами хлорида железа FeCl<sub>3</sub> фенол образует комплексные соединения – феноляты железа, имеющие фиолетовую окраску (крезолы – голубая окраска).

***Реакция с FeCl<sub>3</sub> – качественная реакция на фенолы.***

### 3. Образование простых эфиров

Фенолы более слабые нуклеофилы, чем спирты алифатического ряда. Это объясняется эффектом р,π-сопряжения неподеленной электронной пары кислорода с бензольным кольцом.

Поэтому алкилированию подвергают не сами фенолы, а феноляты.

В качестве алкилирующих агентов используют галогеналканы, алкилсульфаты и спирты.

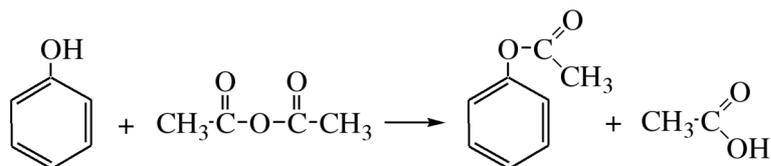
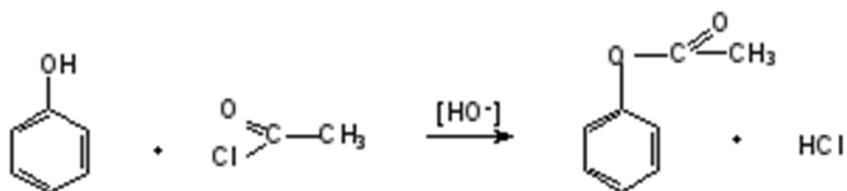
Реакция протекает по механизму нуклеофильного замещения при насыщенном углеродном атоме:



### 4. Образование сложных эфиров

Фенолы слабые нуклеофилы, поэтому они с трудом реагируют с карбоновыми кислотами.

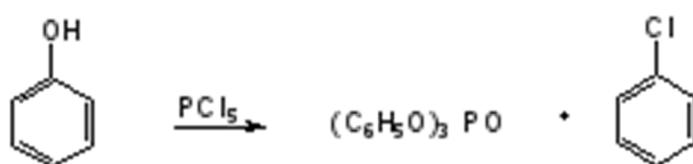
Ацилирование фенолов легко осуществляется действием ангидридов и галогенангидридов карбоновых кислот в присутствии щелочей:



## 5. Замещение фенольного гидроксила галогеном

Гидроксильная группа в фенолах с большим трудом замещается галогеном.

При взаимодействии фенола с пентахлоридом фосфора  $\text{PCl}_5$  основным продуктом является трифенилфосфат и в небольших количестве образуется хлорбензол:



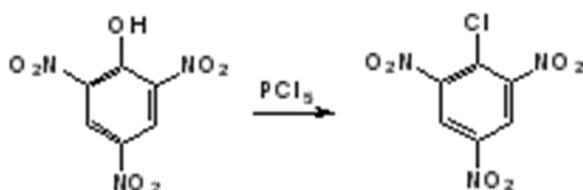
*фенол*

*трифенилфосфат*

*хлорбензол*

Присутствие электроноакцепторных заместителей в орто- и пара-положениях по отношению к гидроксилу намного облегчает реакции нуклеофильного замещения группы  $\text{OH}$ .

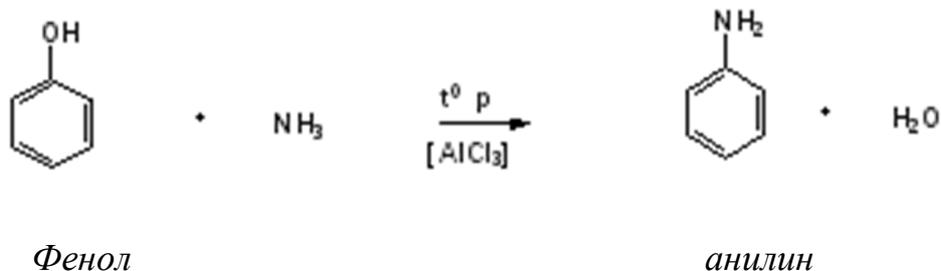
Так, пикриновая кислота в тех же условиях легко превращается в 2,4,6-тринитрохлорбензол (пикрилхлорид):



*пикриновая кислота*    *пикрилхлорид*

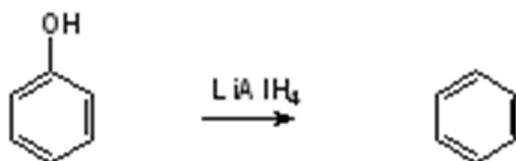
## 6. Взаимодействие с аммиаком

При взаимодействии с аммиаком при повышенной температуре и давлении в присутствии катализатора хлорида алюминия происходит замещение  $\text{OH}$ -группы на  $\text{NH}_2$ -группу с образованием анилина:



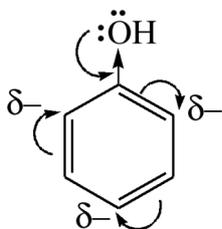
## 7. Восстановление фенола

При восстановлении фенола алюмогидридом лития образуется бензол:



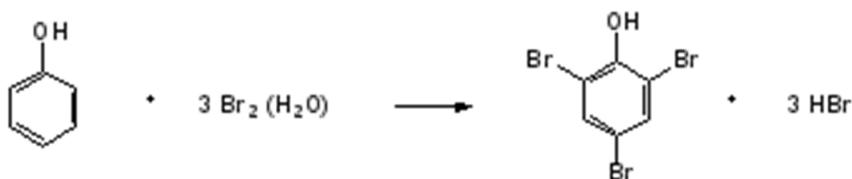
## 8. Реакции электрофильного замещения в бензольном кольце

Гидроксильная группа является заместителем 1 рода, поэтому реакции электрофильного замещения в бензольном ядре протекают с фенолами значительно легче, чем с бензолом, а заместители направляются в орто- и пара-положения.



### 1) Реакции галогенирования

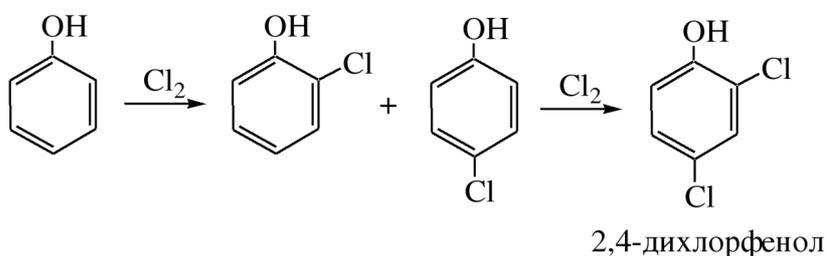
Фенол легко при комнатной температуре взаимодействует с бромной водой с образованием белого осадка 2,4,6-трибромфенола:



*2,4,6-трибромфенол*

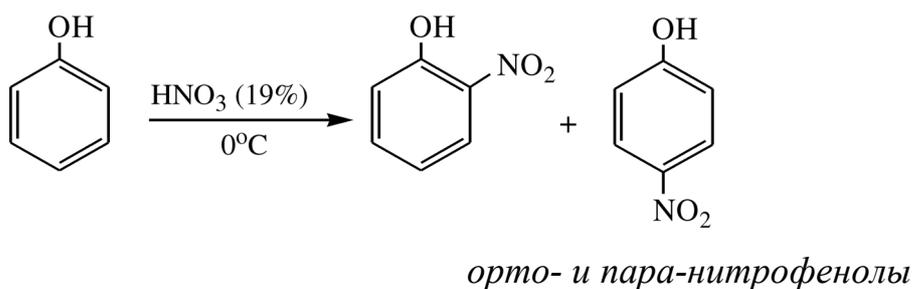
*Эта реакция является качественной на фенолы.*

Легко происходит хлорирование фенола:



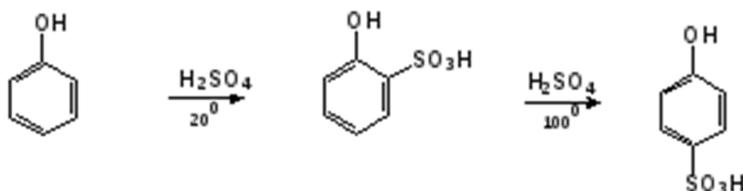
## **2) Реакции нитрования**

Фенол легко нитруется разбавленной азотной кислотой при температуре 0<sup>0</sup>С с образованием смеси орто- и пара-изомеров с преобладанием орто-изомера:



## **3) Реакции сульфирования**

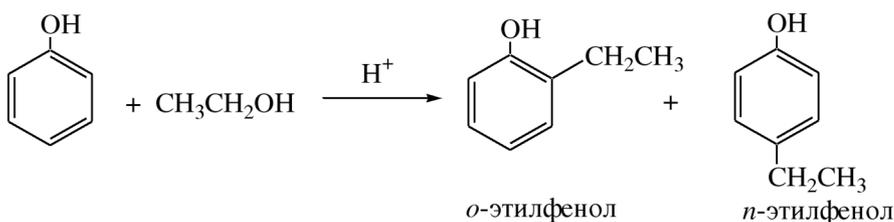
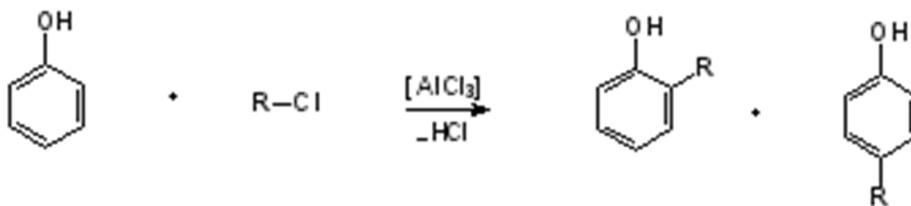
Фенол легко сульфируется при комнатной температуре концентрированной серной кислотой с образованием орто-изомера, который при температурах выше 100<sup>0</sup>С перегруппировывается в пара-изомер:



## **4) Реакции алкилирования**

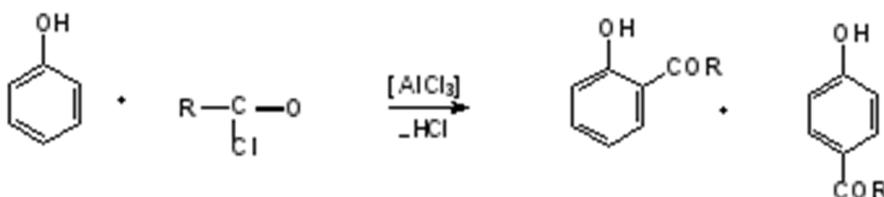
Фенолы легко вступают в реакции алкилирования.

В качестве алкилирующих агентов используют галогеналканы, алканола и алкены в присутствии протонных кислот ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) или кислот Льюиса ( $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{BF}_3$ ):



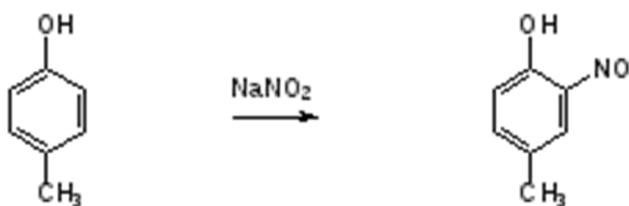
### 5) Реакции ацилирования

Легко происходит ацилирование фенолов под действием галогенангидридов или ангидридов карбоновых кислот в присутствии кислот Льюиса:



### б) Реакции нитрозирования

Нитрозофенолы получают прямым нитрозированием фенолов:

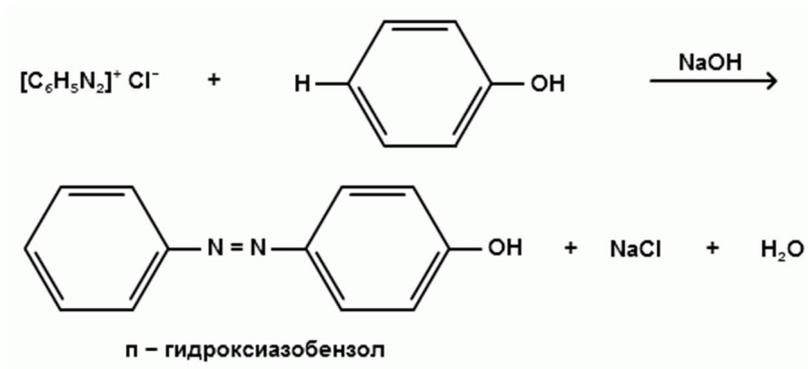


*пара*-крезол

*орто*-нитрозо-*пара*-крезол

## 7) Реакции азосочетания

Сочетание с фенолами ведут в *слабощелочной среде*, так как фенолят-ион значительно активнее, чем сам фенол:

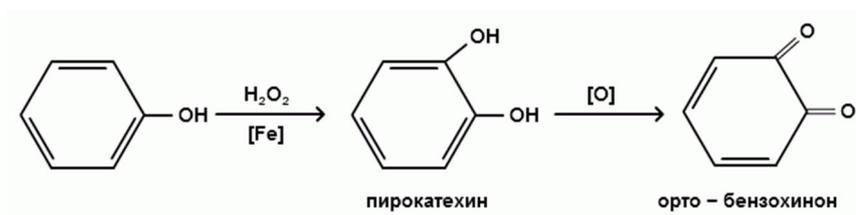


## 9. Окисление фенолов

Повышенная электронная плотность в ядре фенола делает его чувствительным к воздействию окислителей.

Образование различных продуктов окисления фенола зависит от природы окислителя и условий проведения реакции .

1) При окислении фенола пероксидом водорода в присутствии железного катализатора получается орто - бензохинон через промежуточное образование пирокатехина:



2) Сильные окислители, такие как броматы ( $\text{KBrO}_3, \text{H}_2\text{SO}_4$ ) , хромовая смесь ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ) окисляют фенол до пара-бензохинона через промежуточное образование гидрохинона:

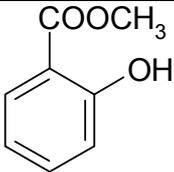
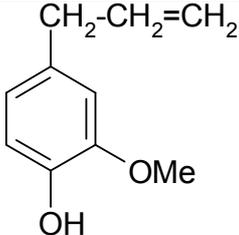


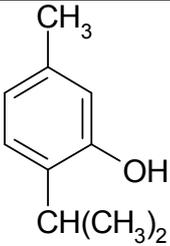
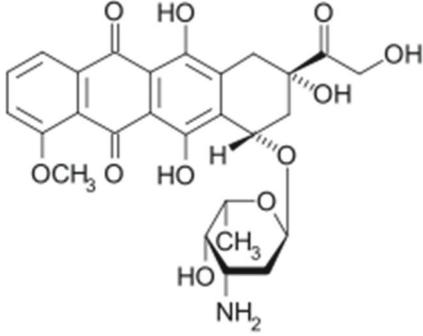
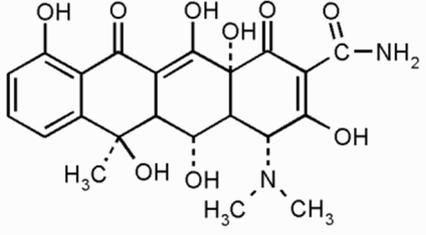
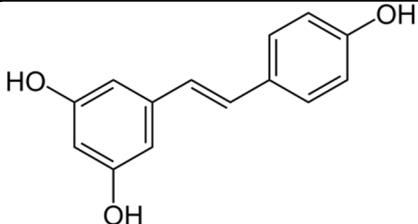
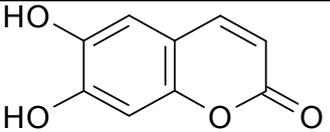
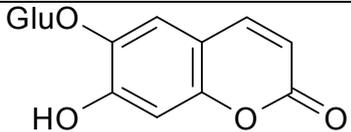
### 4.3.2. Природные фенолы

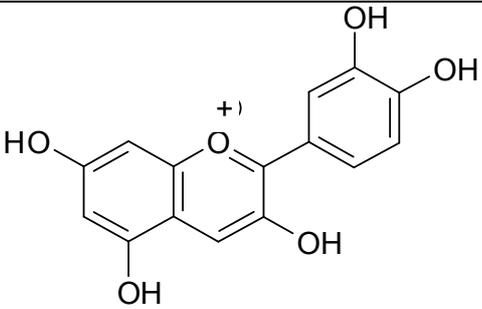
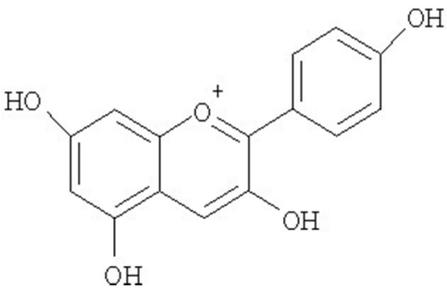
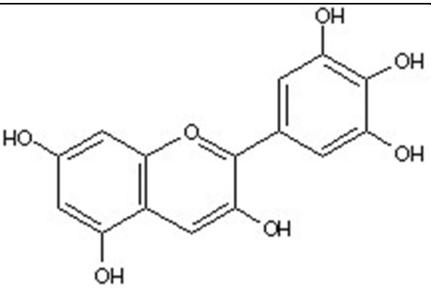
Природные фенолы-эффективные антиоксиданты[35]. Известно, что химические соединения, способные тормозить окислительные процессы, называются *антиоксидантами*. Поскольку реакции окисления имеют радикальный характер, то под термином «антиоксиданты» чаще всего понимают ингибиторы радикальных реакций.

Основное внимание уделено природным антиоксидантам- тем многоатомным фенолам, которые в значительных количествах содержатся в пищевых растениях. Попадая в наш организм с пищей, они проявляют свои ингибирующие свойства в радикальных биохимических процессах. Эта способность фенолов исключительно важна. Как известно, многие формы онкологических заболеваний инициируются активными свободными радикалами. Образуя устойчивые, а потому малореакционноспособные радикалы, многоатомные фенолы обрывают цепи в радикальных реакциях и тем самым тормозят развитие радикальных реакций, в том числе тех, которые сопровождают рост злокачественных опухолей ( табл.5)

Табл.5

№	Формула	Название
1		Метилсалицилат
2		Эвгенол

3		Тимол
4		Доксорубицин
5		Террамицин
6		Резвератрол
7		Эскулетин
8		Эскулин

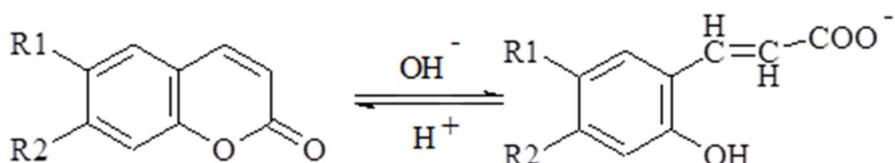
9		Цианидин
10		Пеларгонидин
11		Дельфинидин

Некоторые многоатомные фенолы являются эффективными фармакологическими средствами. *Тетрацилин* – один из важных представителей тетрациклиновых антибиотиков, обладает широким спектром фармакологического действия и является эффективным средством против рака. *Резвератрол* – гидроксированный стильбен – найден во фруктах (виноград) и орехах. Он также обнаруживает отчетливые противораковые свойства.

Фармакологические, и в том числе антиоксидантные свойства, присущи и гетероциклическим аналогам фенолов, среди которых особый приоритет принадлежит кумаринам и флавонам. В качестве примера можно привести *эскулетин* и *эскулин*, первый обладает бактерицидными свойствами, а второй ингибирует ряд онкологических реакций в организме.

Ученые предполагают, что в ряде физиологических реакций биологических систем гидроксикумарины раскрывают лактонный цикл. В следствии этого действующим началом оказывается производное *o*-гидроксикоричной кислоты.

**Схема 14**



Некоторые гидроксикумарины входят в пищевой рацион человека (зелень, овощи и фрукты). При этом ведущую роль в молекулярных механизмах взаимодействия производных кумарина с животным организмом играют антиоксидантные свойства этих соединений. В этом отношении кумарины наиболее близки к витаминам С и Е.

Также природным аналогам многоатомных фенолов следует отнести класс красителей, ответственных за цвета растительного мира- *антоцианиды*. Из данного класса всего три антоцианида, встречающихся в природе в виде глюкозидов, называемых антоцианами, имеют особенно широкое распространение. (9,10,11).

Все три красителя относятся к классу флавонов и являются пирилевыми солями.

Иногда окраска цветка растения зависит от значения рН его физиологического раствора. Например, в зависимости от рН цианидин окрашивает не только голубые, но и красные цветы.

Антоцианы также ответственны и за окраску плодов. Именно так они попадают в наш организм. Апельсины, виноград, желтый и красный перец,

вишня и другие яркоокрашенные плоды, содержат значительно количество антоцианов.

Но спектр действия фенолов для человечества на этом не заканчивается. Производные фенолов применяются в качестве эффективных антиоксидантов для стабилизации при хранении многих пищевых веществ (растительные и животные масла), моторных масел, нефтяных продуктов.

#### 4.4. Дидактические игры

*Человек играет только тогда,  
когда он в полном значении слова Человек,  
и он бывает вполне человеком  
лишь тогда, когда играет.*

**Ф. Шиллер**

Проблема развития познавательной активности у учащихся всегда была в центре внимания педагогической теории и практики. Развиваясь адекватно потребностям общества, сегодня она особо значима, так как современное общество требует от человека не только исполнительности, но и самостоятельности, инициативности в решении учебных и жизненных проблем.

Химия особый предмет в школьном расписании, так как его можно назвать «предметом жизни». Когда школьники впервые оказываются в кабинете химии, у большинства из них возникает повышенный интерес к урокам химии, но интерес к его изучению начинает падать после окончания опытов и начала теоретических занятий. И только учитель может помочь учащимся поддержать постоянный интерес к предмету, разнообразив методы и формы учебной деятельности, активно организовав учащихся на уроке. И обязательно постоянно доказывать, что химия очень важна в жизни каждого человека в отдельности и мира в целом.

Любой урок представляет собой сложный психолого-педагогический процесс, которым руководит учитель. И от его подготовки, от его творческого отношения к своему делу будет зависеть результат урока.

**Дидактическая игра** — это вид учебных занятий, организуемых в виде учебных игр, реализующих ряд принципов игрового, активного

обучения и отличающихся наличием правил, фиксированной структуры игровой деятельности и системы оценивания, один из методов активного обучения.

Дидактические игры, применяемые на уроках, стимулируют интерес к обучению, позволяют развивать творческие способности учащихся, так как побуждают поисковую активность, разрушают психологическую напряженность, апатию. Игровая ситуация способствует более быстрому и доступному усвоению знаний и умений. Это происходит потому, что в дидактической игре изменяется сама цель игры, а получение удовольствия, которое характерно для обычной игры, отходит на второй план. Так дидактическая задача игры: прочное усвоение знаний, развитие и воспитание учащихся, выступая в скрытой форме, становится главной. Под влиянием увлеченности, создаваемой игровой ситуацией, прежде неинтересный и труднопонимаемый материал усваивается легче, так как в игре присутствует главный фактор обучения - активность учащихся. А процесс обучения тем эффективнее, чем больше самостоятельной деятельности предоставлено учащимся в выполнении учебных задач.

Дидактическая игра способствует изменению эмоциональной атмосферы класса на уроке, которая становится более оживленной, снимает напряжение и позволяет настроить учащихся на усвоение информации. В лучшую сторону меняются отношения между учителем и учениками. Большинство учителей химии применяют игры лишь на занятиях химических кружков или при проведении других видов внеклассной работы. Дидактическую игру нельзя рассматривать как развлечение или отдых на уроке. Обучение нельзя превращать в игру. Дидактическая игра — это действенное методическое средство, которое способствует произвольно включить ученика в активную учебную деятельность.

Для лучшего представления влияния дидактических игр на повышение эффективности обучения целесообразно выделить три наиболее значимые и

обязательно присутствующие функции игр — воспитывающую, дидактическую, развивающую.

Ведущей функцией дидактической игры должна быть образовательная функция. Она является основной потому, что содержит дидактическую цель.

Воспитывающая функция дидактической игры проявляется через воспитание положительного отношения к предмету, желание изучать химию, трудолюбие и усердие в познании нового. При правильной организации игровой деятельности у учащихся формируется умение вести дискуссию, отстаивать свою точку зрения.

В игре получают свое развитие такие качества личности, как целеустремленность, активность, продуктивность мышления и динамичность, вера в свои интеллектуальные возможности, проявляются такие черты характера, как взаимовыручка и товарищество. Даже самые пассивные учащиеся прилагают усилия, чтобы не подвести своих товарищей. В игре ребенок раскрепощается, у него появляется уверенность в своих силах и возможностях, а при достижении успеха появляется большая радость и желание играть вновь.

Дидактическая игра выполняет также *развивающую функцию*. В целом процесс усвоения знаний по химии для учащихся является нелегким трудом, который постоянно требует много внимания, хорошо развитой памяти, максимальной интеллектуальной работы. Поэтому для успешного обучения химии необходимо тренировать эти психические свойства. При проведении игр «Кто лишний?», «Найди ошибку» «Сколько знаков?», «Химическая тайнопись» и др. учитель ставит цель не только облегчить запоминание названий химических элементов, закрепить знания химической символики, но и совершенствовать память, внимание, развить интуицию, наблюдательность, воображение. Таким образом, ребенок познает мир и

развивается путем специально созданных для этого игровых условиях. Чем увлекательнее эти условия, тем полнее, шире происходит его развитие и совершенствование, т. е. обучение служит не только усвоению знаний, но и развитию учащихся, а это, в свою очередь, способствует повышению эффективности обучения химии.

Следовательно, дидактическая игра через обучающую, воспитывающую и развивающую функции способствует решению дидактических задач процесса обучения — образовательных, воспитывающих и развивающих .

Поэтому следует шире применять игровой метод в процессе обучения. Лишь систематическое целенаправленное использование дидактических игр может дать определенные результаты как в изменении основных качеств личности ребенка, так и в результативности учебной деятельности и в обучении в целом.

#### 4.4.1. Урок «Своя игра»

**Тема: Фенолы.**

**Цели урока:** повторить и закрепить пройденный материал по теме «Фенолы», выявить уровень усвоенного материала, доказать значимость фенолов в быту и промышленности.

**Задачи:**

**Образовательные:** вспомнить историю открытия данного класса соединений, конкретизировать знания учащихся об особенностях строения веществ, принадлежащих к классу фенолов, закрепить с учащимися физические и химические свойства фенолов, подготовиться к контрольной работе.

**Развивающие:** совершенствовать умение учащихся называть вещества по системе ИЮПАК, продолжать развивать умение наблюдать, анализировать, делать выводы.

**Воспитательные:** продолжить формирование химической картины мира через химическую картину природы, развивать у учащихся умения и навыки групповой работы, формировать интеллектуальные умения – анализировать, сравнивать, делать выводы; создать условия для развития познавательного интереса к предмету; воспитывать коммуникативные качества, умение высказывать собственное мнение, мотивация к активной деятельности и изучению предмета.

**Тип урока:** урок закрепления изученного материала

**Метод обучения:** дидактическая - игра

**Форма работы:** работа в группах

**Методы контроля:** устный, письменный

## Ход урока

1. Организационный момент.
2. «Своя-Игра»

**Условия игры:** за неделю до игры класс разбивается на 5 команд по 5 человек, каждая команда получает задание: выбрать капитана, придумать название и эмблему по теме урока.

**Правила игры:** с помощью проектора на экран выводится таблица, на которой представлены категории и количество баллов. Капитан, посоветовавшись с командой, выбирает категорию и число баллов, которое они хотели бы получить. Когда выбор сделан, учитель зачитывает вопрос команде, на который они должны ответить в течение 30 секунд, за каждый правильный ответ баллы суммируются. Если команда отвечает на вопрос не верно, то право ответить на этот вопрос и получить дополнительные баллы предоставляется другой команде. В одной из представленных категорий у любой команды есть возможность выиграть сектор плюс, что дает им право не отвечать на вопрос, при этом не потеряв выбранное количество баллов.

<b>Фенолы</b>	<b>100</b>	<b>200</b>	<b>300</b>	<b>400</b>	<b>500</b>
<b>История открытия</b>	100	200	300	400	500
<b>Классификация</b>	100	200	300	400	500
<b>Номенклатура</b>	100	200	300	400	500
<b>Физические свойства</b>	100	200	300	400	500
<b>Химические свойства</b>	100	200	300	400	500

### **История открытия:**

**100** – сектор плюс

**200** – какой ученый в 1842 году определил состав фенола ( Огюст Лоран)

**300** - – в каком году был открыт фенол(1834)

**400** – какой ученый предложил название фенол (Фридерик Жерар)

**500** - при перегонке какого вещества Фердинанд Рунге обнаружил в продуктах белое кристаллическое вещество с характерным запахом (перегонке каменноугольной смолы)

### **Классификация :**

**100** - как называют одноатомные фенолы, привести пример (аренолы, фенол )

**200** - как называют двухатомные фенолы, привести пример (арендиолы, резорцин )

**300** – как называют трехатомные фенолы, привести пример (арентриолы, пирогаллол, оксигидрохинон, флороглюцин)

**400** – к какой группе фенолов относится резорцин (к группе арендиолов)

**500** - общая формула фенолов ( $C_n H_{2n-7} OH$ )

### **Номенклатура :**

**100** – Какие специальные тривиальные названия имеются для метилфенолов (крезолы).

**200** – какое тривиальное название имеет 1,2-дигидроксибензол (пирокатехин)

**300** – назовите данное вещество по системе ИЮПАК

(1,2-дигидрокси-3-метилбензол)

**400** – написать структурную формулу 2,4,6-тринитрофенол

**500** - Карболовая кислота (водный раствор фенола)

**Физические свойства:**

**100** – сектор плюс

**200** - при каких условиях и в следствии чего фенолы темнеют (при хранении на воздухе, вследствие процессов окисления)

**300** – растворимость фенолов в воде и в органических растворителях (малорастворимы, хорошо растворимы)

**400** – какие фенолы имеют желтый оттенок, привести пример (нитрофенолы, 2-нитрофенол)

**500** - цвет фенолов при обычных условиях (бесцветные кристаллы)

**Химические свойства:**

**100** - Какие вещества образуются при взаимодействии фенола со щелочными металлами(феноляты)

**200** - Взрывчатое вещество, которое образуется при взаимодействии фенола с азотной кислотой (2,4,6-тринитрофенол)

**300** – качественная реакция на фенолы (реакция с хлоридом железа (III))

**400** – что образуется в результате нитрования фенола (образуется взрывчатое вещество - пикриновая кислота)

**500** – что образуется при встряхивании кристаллического фенола в холодной воде? (белая эмульсия), и что произойдет при добавлении раствора

щелочи NaOH? (мгновенное растворение, так как фенолят натрия, в отличие от фенола, хорошо растворяется в воде).

После того, как все категории изучены, каждая команда подсчитывает итоги игры, те ученики, чья команда наберет самое большое количество баллов, получают +1 балл, которым они могут воспользоваться в случае неудовлетворительной оценки.

### **Домашнее задание**

Учащимся рекомендуется подготовиться к самостоятельной работе по теме «Фенолы».

## Заключение

По результатам работы были сделаны следующие выводы:

1. Проведен анализ литературных данных о свойствах юглона и нингидрина.
2. Найдено, что при взаимодействии 5-гидрокси-1,4-нафтохинона (юглона) с 2,2-дигидрокси-1,3-индандионом (нингидрином) в качестве единственного продукта реакции образуется 4*b*,6,10*b*-тригидрокси-4*b*индено[1',2':3,4]циклобута[1,2-*b*]нафталин-5,10,11(10*bH*)-трион.
3. Структура полученного продукта реакции подтверждена данными физико-химических методов анализа: УФ-, ИК-, ЯМР<sup>1</sup>H-спектроскопией, масс-спектрометрией.
4. Проведен сравнительный анализ содержания темы «Фенолы» в школьных программах по химии ряда авторских линий (О.С. Габриелян, Н. Е. Кузнецова, И. И. Новошинский), а также в вузовских курсах органической химии (Н.А. Тюкавкина и В.Ф. Травень).
5. Разработан урок по теме «Фенолы» с использованием игровых технологий.

## Список литературы

1. Инд. пат., 80538 (1964); С. А., 63, 5572 (1965)
2. A.C.Jain, T.R.Seohadri. J.Scient. and Indust.res., 13, 756 (1954)
3. H.J.Teuber, N. Gotz. Chem.Ber., 86, 1036 (1953)
4. H. Ishii, T. Hanaoka. T. Asaka. Y. Harada, N. Ikeda. Tetrah., 32, 2693 (1976)
5. М.М. Гециу, Т.В. Царанова, Ю.Д. Кологанов. Авт. свид. СССР, № 390064 (1973) . Бол. изобр., № 30 (1973).
6. J.Griffits, K.Y.Chu, C. Hawkins. Chem.oommun., 676 (1976).
7. C. Grundmann. Synthesis, 644 (1977)
8. 107 C.J.P/ Spruit. Rec. trav. chim. 66, 655 (1974)
9. 109 В.В. Перекалин, З.С. Сегалина. ЖОХ,24, 683 (1954)
10. 130 Z.Stojanac, R.A. Dickinson, N. Stojanac, R.J. Woznov, Z. Valenta. Canad.J.Chem.,53, 616(1975)
11. A.J. Birch, D.N.Butter, J.B. Siddal. J.Chem.Soc., 2941 (1953)
12. F.Farina, M.Lora- Tamayo, C.Suares.Analles Real.Sco. espan. Fis. Quim. (Madrid), 859, 167 91963)
13. C. Suares. Rev.Real. acad. Clins Fis. Nat.( Madrid), 57, 385 ( 1963)
- 14.A. Aiberola, M.A. Guenther. M.Lora- Tamayo, Soto J.L. Anales Real. Soc. Espan., Fis.Quim (Madrid), B62, 421 (1966)
15. K.Torsell. Acts Chem.Scand., B30, 353 (1966)
16. M. Poriasamy, M. Vive Kananda Bhatt. Synthesis, 330 (1977)
17. Б.Л. Диморчогляню Совершенствование технологий производства юглона и биологические испытания его новых формю авторефю канд.дис., Ереван, 1974
18. B. W. Vycroft, J.C. Robtrts. J. Chem. Soc., 2063 ( 1962)

19. H. Seto, H. Yonehara. *Tetr. Lett.*, 487 (1977)
20. А.Н. Гринев, Г.Я. Грецкая и др. Авт. свид. СССР, № 522170(1976).
21. Бюл. изобр., № 27 (1976)
22. H. Laatsch. *Tett. Let.*, 3287 (1976)
23. D.V. Bruca, R.H. Thomson, *J. Chem. Soc.*, 1088 (1955)
24. B.D. Astiel, J.C. Roberts. *J. Chem. soc.*, 3302 (1954)
25. J.F. Garden, R.H. Thomson. *J. Chem. soc.*, 2483 (1957)
26. В. И. Покровский. *Медицинская микробиология* \ под ред. В. И. Покровского. – 2 изд., испр. – М.: ГЭОТАР-МЕД, 2004. – 768 с.:ил.
27. Дж. Робертс, М. Касерио. *Основы органической химии. Т.(II).* изд.-2-е, дополненное. М.: «Мир». 2016. – 888 с.
28. Л.Физер, М.Физер. *Реагенты для органического синтеза. Т.(II).* М.: «Мира». 1970. – 477 с.
29. А.П. Александров. *Краткая химическая энциклопеди. Т.(III).* М.% «Советска энциклопедия». 1964. 1112 с.
30. Cassebaum H. *Die Stellung der Arbeiten von J. B. Dumas (1800—1884) und A. Strecker (1822—1871) in der Entwicklung des Periodensystems — NTM, Schriftenreihe für Geschichte der Naturwissenschaften, Technik und Medizin, Leipzig, 1971. Bd. 8. S. 46—57.*
31. Комов, В. П. *Биохимия : учебник для академического бакалавриата / В. П. Комов, В. Н. Шведова ; под общ. ред. В. П. Комова. — 4-е изд., испр. и доп. — М. : Издательство Юрайт, 2014. — 640 с. — Серия : Бакалавр. Академический курс.*
32. Reddy H.R., Reddy C.V.S., Subashini R., Roopan S.M. *Fluorescent and antioxidant studies of effectively synthesized isochromenopyrrolone analogues // RSC Adv., 2014, 4, pp 29999-30003*

33. Bullington J.L., Dodd J.H. Synthesis of Tetrahydroindeno[1,2-b]indol-10-ones and Their Rearrangement to [2]Benzopyrano[4,3-b]indol-5-ones // J. Org. Chem., 1993, 58, 4833-4836.
34. Горностаев Л.М., Халявина Ю.Г., Кузнецова А.С., Фоминых О.И., Тропина Д.А., Мурашова Е.В., Замилацков И.А., Чернышев В.В Синтез 13-алкилбензо[f]изохромено[4,3-b]индол-5,7,12(13H)-трионов реакцией 2-алкиламино-1,4-нафтохинонов с нингидрином // ЖОрХ, 2016. Т. 52. № 1. С. 80-86
35. Травень В.Ф. Органическая химия: учебное пособие для вузов: в 3т. Т II / В.Ф. Травень. – 2-е изд., перераб. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013.-517 с. : ил. – ( Учебник для высшей школы).
36. Травень В. Ф. Органическая химия: учебник для вузов; в 2 т. / В. Ф. Травень. - М.: ИКЦ «Академкнига», 2004.- 582 с.

### Список литературы к методической главе

1. Габриелян О. С. Химия: 10 класс: базовый уровень : учебник для общеобразовательных учреждений / О. С. Габриелян. — 3-е изд., перераб. — М.: Дрофа, 2014. — 74с.
2. Химия. 10 класс. Профильный уровень: учебник для общеобразовательных учреждений / О. С. Габриелян, Ф. Н. Маскаев, С. Ю. Пономарев, В. И. Теренин ; под ред. В. И. Теренина. — 10-е изд., стереотип. — М.: Дрофа, 2013. — 163 с.
3. Кузнецова Н. Е. Химия : 10 класс : профильный уровень: учебник для учащихся общеобразовательных учреждений / Н.Е. Кузнецова, Н.Н. Гара, И.М. Титова / под ред. проф. Н.Е. Кузнецовой. — 3-е изд., перераб. — М.: Вентана-Граф., 2011.- 164 с.
4. Кузнецова Н. Е. Химия : 10 класс : профильный уровень: учебник для учащихся общеобразовательных учреждений / Н.Е. Кузнецова, Н.Н. Гара, И.М. Титова / под ред. проф. Н.Е. Кузнецовой. — 3-е изд., перераб. — М.: Русское слово, 2011. – 167 с.
6. Новошинский И. И., Новошинская Н.С. Химия: 10 класс: базовый уровень: учебник для общеобразовательных учреждений / И. И. Новошинский, Н.С. Новошинская. – 6-е изд. – М.: ООО «Русское слово-учебник», 2012.
7. Новошинский И. И., Новошинская Н.С. Химия: 10 класс: профильный уровень: учебник для общеобразовательных учреждений / И. И. Новошинский, Н.С. Новошинская. – 3-е изд. - М.: ООО «Русское слово-учебник», 2012.
8. Травень В.Ф. Органическая химия: учебное пособие для вузов: в 3т. Т II / В.Ф. Травень. – 2-е изд., перераб. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013.-517 с. : ил. – ( Учебник для высшей школы).
9. Тюкавкина Н.А. Органическая химия: учебник / Н.А. Тюкавкина [и др.]; под ред. Н.А. Тюкавкиной. – М.: ГЭОТАР- Медиа, 2015.- 640с.: ил.

- 10.Новошинский И. И., Новошинская Н.С. программа курса, тематическое планирование и поурочное планирование к учебнику И.И. Новошинского, Н.С. Новошинской «Химия» для 10 класса общеобразовательных учреждений. Базовый уровень. – М.: ООО « ТИД «Русское слово – РС», 2008.-72 с.
- 11.Борисов И. Н. Методика преподавания химии в средней школе : [учеб. для пед. ин-тов]. — М. : Учпедгиз, 1956. — 461, [1] с. : ил. — Библиогр. в конце глав.
- 12.Матвеева Э. Ф. Методика преподавания химии (инновационный курс) : учебно-методическое пособие / Э. Ф. Матвеева. – Астрахань : Астраханский государственный университет, Издательский дом «Астраханский университет», 2014. – 208 с.

# Приложения