

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ

федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования

**КРАСНОЯРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. В.П. АСТАФЬЕВА**

(КГПУ им. В.П. Астафьева)

Факультет биологии, географии и химии

Кафедра физиологии человека и методики обучения биологии

Идт Олеся Валентиновна

Магистерская диссертация

**Тема: «Виды структурной изомерии в школьном и вузовском курсе
органической химии»**

Направление подготовки 44.04.01 «Педагогическое образование»

Магистерская программа «Теория и методика естественнонаучного образования»

ДОПУСКАЮ К ЗАЩИТЕ:

Заведующий кафедрой

к.п.н., доцент

Горленко Н.М. 16.05.2018 

(дата, подпись)

Руководитель магистерской
программы:

д.п.н., профессор

Смирнова Н.З.

16.05.2018 

(дата, подпись)

Научный руководитель:

д.х.н., профессор

Горностаев Л.М.

16.05.2018 

(дата, подпись)

Обучающийся Идт О.В.

16.05.2018 

(дата, подпись)

Красноярск 2018

Согласие
на размещение текста выпускной квалификационной работы обучающегося
в ЭБС КГПУ им. В. П. Астафьева

Я, Идт Олеся Валентиновна

разрешаю, КГПУ им. В. П. Астафьева безвозмездно воспроизводить и размещать (доводить до всеобщего сведения) в полном объеме и по частям написанную мною в рамках выполнения основной профессиональной образовательной программы выпускную квалификационную работу бакалавра / специалиста / магистра / аспиранта

(нужное подчеркнуть)

на тему: Виды структурной изомерии в школьном и вузовском курсе органической химии

(далее – ВКР) в сети Интернет в ЭБС КГПУ им. В. П. Астафьева, расположенном по адресу <http://elib.kspu.ru>, таким образом, чтобы любое лицо могло получить доступ к ВКР из любого места и в любое время по собственному выбору, в течение всего срока действия исключительного права на ВКР.

Я подтверждаю, что ВКР написана мною лично, в соответствии с правилами академической этики и не нарушает интеллектуальных прав иных лиц.

08.06.2018

(дата)



(подпись)

Отчет о проверке на заимствования №1

Автор: svetolesya@gmail.com / ID: 3290393

Проверяющий: svetolesya@gmail.com / ID: 3290393

Отчет предоставлен сервисом «Антиплагиат»- <http://www.antiplagiat.ru>

ИНФОРМАЦИЯ О ДОКУМЕНТЕ

№ документа: 30
 Начало загрузки: 14.06.2018 06:25:36
 Длительность загрузки: 00:00:02
 Имя исходного файла: Виды структурной изомерии в школьном и вузовском курсе органической химии
 Размер текста: 4725 кБ
 Символов в тексте: 85397
 Слов в тексте: 10426
 Число предложений: 1002

ИНФОРМАЦИЯ ОБ ОТЧЕТЕ

Последний готовый отчет (ред.)
 Начало проверки: 14.06.2018 06:25:38
 Длительность проверки: 00:00:02
 Комментарии: не указано
 Модули поиска:

ЗАИМСТВОВАНИЯ	ЦИТИРОВАНИЯ	ОРИГИНАЛЬНОСТЬ
31,36%	0%	68,64%

Заимствования — доля всех найденных текстовых пересечений, за исключением тех, которые система отнесла к цитированиям, по отношению к общему объему документа.
 Цитирования — доля текстовых пересечений, которые не являются авторскими, но система посчитала их использование корректным, по отношению к общему объему документа. Сюда относятся оформленные по ГОСТу цитаты; общеупотребительные выражения; фрагменты текста, найденные в источниках из коллекций нормативно-правовой документации.

Текстовое пересечение — фрагмент текста проверяемого документа, совпадающий или почти совпадающий с фрагментом текста источника.

Источник — документ, проиндексированный в системе и содержащийся в модуле поиска, по которому проводится проверка.

Оригинальность — доля фрагментов текста проверяемого документа, не обнаруженных ни в одном источнике, по которым шла проверка, по отношению к общему объему документа.

Заимствования, цитирования и оригинальность являются отдельными показателями и в сумме дают 100%, что соответствует всему тексту проверяемого документа.

Обращаем Ваше внимание, что система находит текстовые пересечения проверяемого документа с проиндексированными в системе текстовыми источниками. При этом система является вспомогательным инструментом, определение корректности и правомерности заимствований или цитирований, а также авторства текстовых фрагментов проверяемого документа остается в компетенции проверяющего.

№	Доля в отчете	Доля в тексте	Источник	Ссылка	Актуален на	Модуль поиска	Блоков в отчете	Блоков в тексте
[01]	11,08%	11,11%	не указано	http://pereplet.ru	раньше 2011	Модуль поиска Интернет	114	115
[02]	0,33%	10,81%	не указано	http://pereplet.ru	30 Мая 2009	Модуль поиска Интернет	2	113
[03]	3,38%	3,38%	Г. А. Рогова элективные курс...	http://rudocs.exdat.com	раньше 2011	Модуль поиска Интернет	40	40

Еще источников: 17
 Еще заимствований: 16,58%

Науч. руководитель *[подпись]*



[подпись]

Отзыв научного руководителя
о магистерской диссертации магистра второго года обучения
по направлению 44.04.01 «Педагогическое образование»,
магистерская программа «Теория и методика естественнонаучного
образования»

Идт Олеси Валентиновны
выполненной на тему: «Виды структурной изомерии в школьном и
вузовском курсе органической химии»

Идт Олеся Валентиновна начала работать над магистерской диссертацией после поступления в магистратуру в августе 2016 года после окончания СибГТУ (химик-эколог). Поэтому в отличие от других магистрантов, выпускников КГПУ им. В. П. Астафьева, Олеся Валентиновна не имела задела, который можно было использовать при выполнении магистерской диссертации.

Тем не менее, Олеся Валентиновна благодаря целому комплексу положительных качеств, свойственных ей (коммуникабельность, добросовестность, общительность), а также наличие хороших знаний, полученных ею при обучении в СибГТУ, сумела выполнить довольно качественное исследование. Работы, выполненные на кафедре химии КГПУ им. В. П. Астафьева обычно носят комплексный характер.

В диссертационном исследовании Идт О. В. изучаются органические вещества — оксимы хинонов, потенциально способных существовать в нитрозоаренольных таутомерных формах. Некоторые из исследуемых объектов получены Олесей Валентиновной самостоятельно с использованием приемов тонкого органического синтеза. Таутомерия — это особый вид изомерии, которому уделяется очень мало внимания в школьных и вузовских программах.

Работа, выполненная Олесей Валентиновной, является актуальной, а её результаты могут быть включены в школьную программу.

Полагаю, что с учётом сказанного выше Идт Олеся Валентиновна заслуживает высокой оценки.

Научный руководитель

д.х.н., профессор

 Горностаев Л.М.

Рецензия

на магистерскую диссертацию студентки 2 курса
факультата биологии, географии и химии
направление подготовки 44.04.01 «Педагогическое образование»,
магистерская программа «Теория и методика естественнонаучного
образования»

Идт Олеси Валентиновны

выполненную на тему: «Виды структурной изомерии в школьном и
вузовском курсе органической химии»

Хорошо известно, что одной молекулярной формуле может соответствовать более чем одно устойчивое вещество. Примерами могут служить н-бутан и изобутан, каждый из которых имеет молекулярную формулу C_4H_{10} , или диметиловый эфир и этанол (C_2H_5). Известно только одно соединение, соответствующее формуле CH_4 , но можно получить 35 изомеров соединения с формулой C_9H_{20} . Отсюда легко видеть, как велико разнообразие органических соединений. И это разнообразие порождает проблемы различия одного соединения от другого, установления правильной структуры.

О. В. Идт был проведен тщательный анализ школьных учебников по органической химии, который подтвердил, что теме изомерии в них уделяется недостаточно внимания. Поэтому включение элективного курса «Виды структурной изомерии в школьном курсе органической химии» в школьную программу для школьников 10 классов вполне логично, тем более, что и в заданиях единого государственного экзамена присутствуют вопросы по данной теме.

Экспериментальная часть работы Идт О.В посвящена синтезу оксимов производных нафтохинона и установлению их строения физико-химическими методами.

В ходе выполнения диссертационного исследования автором была синтезирована новая группа нафтохинонмонооксимов, сняты и изучены

электронные спектры поглощения 2-R-4,5-ди-оксонафто [2,1-d] [1,3] оксазол-4-оксимов в растворителях разной полярности было установлено, что исследуемые нафтомонооксимы, в отличие от бензохинонмонооксима, существует в оксимной, а не в нитрозоформе.

Результаты работы Идт О.В. были опубликованы в сборниках материалов конференций города Красноярска.

Считаю, что диссертационные исследование Идт О.В. отвечает всем требованиям, предъявленным к магистерским диссертациям, и автор заслуживает присвоения степени магистр по направлению подготовки «Педагогическое образование».

Рецензент:

заместитель директора

по учебно-воспитательной работе

МАОУ СШ № 153



И.В. Лукьянова

Реферат

магистерской диссертации Идт Олеси Валентиновны «Виды структурной изомерии в школьном и вузовском курсе органической химии».

В работе подробно рассмотрена тема «Виды структурной изомерии», а также явление таутомерии. Синтезирована новая группа производных нафтохинонмонооксимов - 2-R-4,5-диоксонафто[2,1-d][1,3]оксазол-4-оксимы, получен ряд 2-арил(алкил)амино-1,4-нафтохинон-1-оксимов. Изучены электронные спектры поглощения полученных веществ в растворителях различной полярности. Установлено, что исследуемые нафтохиноноксимы в отличие от бензохиноноксима существуют в оксимной, а не в нитрозоформе.

Проведен анализ учебников и программ по химии школьного курса органической химии и анализ программ вузовского курса химического профиля.

К работе прилагается методическая глава (разработка элективного курса «Виды структурной изомерии в школьном курсе органической химии»)

Работа изложена на 103 страницах и содержит 53 литературных источника, 6 рисунков, 5 таблиц, 6 схем и 4 приложения.

16.05.2018

Ому

Abstract

master's thesis Idt Olesya Valentinovna "Types of structural isomerism in school and university courses in organic chemistry."

In this work the theme "Types of structural isomerism", as well as the phenomenon of tautomerism, is considered in detail. A new group of 2-R-4,5-dioxonaphtho [2,1-d] [1,3] oxazole-4-oxime derivatives of naphthoquinone monoxymes was synthesized, a number of 2-aryl (alkyl) amino-1,4-naphthoquinone-1 -oximes. The electronic absorption spectra of the obtained substances in solvents of different polarity have been studied. It was found that the studied naphthoquinone oximes, in contrast to benzoquinone oxime, exist in the oxime, rather than in the nitrosoform.

The analysis of textbooks and programs on the chemistry of the school course of organic chemistry and the analysis of the programs of the university course in the chemical profile were carried out.

A methodical chapter is attached to the work (development of the elective course "Types of structural isomerism in the school course of organic chemistry").

The work is presented in 103 pages and contains 53 literary source, 6 figures, 5 tables, 6 schemes and 4 applications.

16.05.2018
Olesya

Содержание

Введение.....	3
Глава I. Литературный обзор	6
I.1.Изомерия.....	6
I.2 Таутомерия	11
I.3 Хиноны – потенциальные таутомеры.....	25
I.4 Таутомерия хиноидных соединений.....	28
Глава II. Обсуждение экспериментальных данных.....	34
II.1 Получение нафтохинонмонооксимов	34
II.2 Изучение структуры веществ.....	35
Глава III. Экспериментальная часть.....	47
III.1 Приготовление растворов	47
III.2 Синтез нафтохинонмонооксимов	49
Глава IV. Методическая глава	54
IV.1.Анализ охвата темы: «Структурная изомерия в школьном и	54
вузовском курсе химии».....	54
IV.2. Общие сведения о элективных курсах	59
IV.3. Разработка элективного курса «Виды структурной изомерии в	62
школьном курсе органической химии»	62
Выводы.....	70
Список использованных источников и литературы.....	71
Приложения	76

Введение

Тема: Виды структурной изомерии в школьном и вузовском курсе органической химии.

Цель: Расширение знаний у учащихся в области структурной изомерии.

Поставленные задачи:

- Расширение и углубление знаний учащихся в области структурной изомерии;
- Изучение вопросов, связанных с особым видом изомерии – таутомерии;
- Разработка программы элективного курса.

Методы исследования: органический синтез, моделирование, эксперимент, физико-химические методы анализа, методы статистической обработки данных.

Актуальность: Данная тема актуальна в связи с тем, что в едином государственном экзамене (ЕГЭ) присутствуют задания на тему структурной изомерии. Таутомерия является особым видом изомерии, когда изомеры находятся в динамическом равновесии. Такой вид изомерии существует для сахаров, некоторых лекарственных веществ (витамина С – аскорбиновая кислота и другие), красителей. Очень важна роль таутомерии в процессах, протекающих в живых организмах. Кольчато-цепная (оксо-гидро-) таутомерия моносахаридов заключается в существовании кольчатых (циклических) и цепной (т.е. с открытой углеродной цепью) форм моносахаридов, находящихся в растворе в динамическом равновесии. Обычно циклические формы моносахаридов преобладают над открытой цепной формой. Например, известно, что в водных растворах глюкоза находится, главным образом, в виде α - и β - глюкопираноз, в меньшей степени – в виде α - и β -глюкофураноз и совсем небольшое количество

глюкозы – в виде открытой, альдегидной формы (0.024 %). В целом пиранозные формы резко преобладают над фуранозными формами. Несмотря на это, данная тема мало изучается в школьном курсе, а точнее поверхностно. В учебно-методических пособиях содержится мало материала, касающегося различных видов таутомерии, не разработаны практические задания.

В данной работе, рассматриваются различные виды таутомерии и возможность их использования в школьном и вузовском курсе органической химии.

Пути решения:

- Включение в содержание уроков материалов о видах таутомерии;
- Классификация таутомерных систем;
- Разработка и проведение внеклассных и внеурочных занятий;
- Вовлечение учащихся в процесс составления задач, посвященных различным видам изомерии, способствующих эффективному формированию универсальных учебных действий;

Основные результаты работы отражены в статьях (приложение №) и опубликованы в сборниках:

- Идт О.В. Разработка элективного курса по теме «Виды структурной изомерии в школьном курсе органической химии» / Идт О.В., Горностаев Л.М. // IX Всероссийская (с международным участием) научно-методическая конференция, КГПУ им. В.П. Астафьева.- Красноярск 2017. С. 63-66.
- Светлякова О.В. Виды структурной изомерии в школьном и вузовском курсе органической химии / Идт О.В., Горностаев Л.М. // XVIII Международный научно-практический форум студентов, аспирантов и молодых ученых, посвященный 85-летию КГПУ им. В.П. Астафьева, КГПУ им. В.П. Астафьева.- Красноярск 2017.С. 136-139.

- Светлякова О.В Новые данные об оксимировании 2-амино-1,4-нафтохинонов / Талдыкина Д.С., Светлякова О.В., Арнольд Е.В. // Материалы X юбилейной Межрегиональной научно-практической конференции, посвященной 85-летию КГПУ им. В.П. Астафьева, КГПУ им. В.П. Астафьева.- Красноярск 2017.С. 126-130.
- Идт О.В., Талдыкина Д.С., Нуретдинова Э.В., Халявина Ю.Г. Изучение структуры некоторых 1,2- и 1,4- нафтохинонмонооксимов / О.В. Идт, Д.С. Талдыкина, Э.В. Нуретдинова, Ю.Г. Халявина // Материалы XI межрегиональной научно-практической конференции, посвящённой 150-летию Российского химического общества им. Д.И. Менделеева. – Красноярск 2018.с. 59-66.

Глава I. Литературный обзор

I.1.Изомерия

Изомерия (от изо... и греч.*méros*—доля, часть) химических соединений, явление, содержащиеся в существовании веществ, одинаковых по составу и молекулярной массе, но различающихся по расположению атомов в пространстве или их строению, а также по физическим и химическим свойствам. Такие вещества называются изомерами [26].

Изомерия открыта в 1823 Юстусом фон Либихом, представившим, что серебряная соль гремучей кислоты Ag—O—N=C и изоцианат серебра Ag—N=C=O имеют одинаковый состав, но совершенно разные свойства. Термин «изомерия» предложил в 1830 Йенс Якоб Берцелиус. Особенно распространена изомерия среди органических соединений. Явление изомерии было успешно объяснено теорией химического строения, разработанной в 60-х гг. 19 в. Александром Михайловичем Бутлеровым.

Существует два основных вида изомерии:

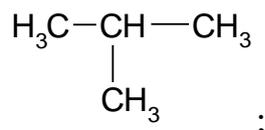


Структурная изомерия имеет несколько видов:

- 1) *Изомерия скелета* определена различным порядком связи между атомами углерода, образующими скелет молекулы. Таким образом, может существовать только один нециклический насыщенный углеводород с тремя атомами углерода — пропан (1). Углеводородов такого же типа с четырьмя атомами углерода может быть уже два: н-бутан (2) и изобутан (3), а с пятью атомами углерода — три: н-пентан (4), изопентан (5) и неопентан (6):



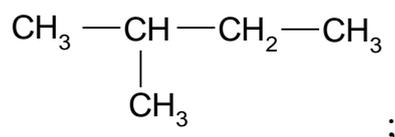
3



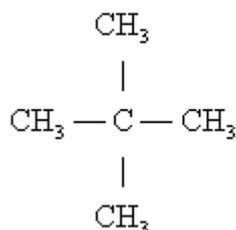
4



5



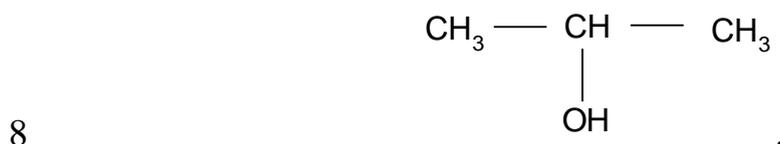
6



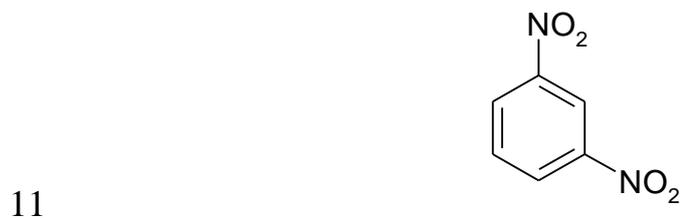
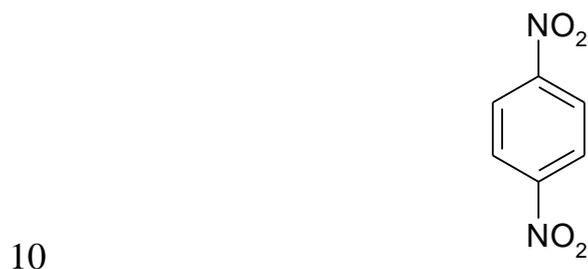
Для углеводорода $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ возможно уже 366 319 изомеров.

- 2) *Изомерия положения* определена различным положением какой-либо реакционноспособной группы (функциональной группы, заместителя) при одинаковом углеродном скелете молекул. Так, пропану

соответствуют два изомерных спирта: н-пропиловый (пропанол-1) (7) и изопропиловый (пропанол-2) (8):



Важную роль имеет изомерия положения у соединений ароматического ряда, так как положение заместителей в бензольном ядре — один из главных факторов, определяющих реакционную способность вещества. Например, о-динитробензол (9) и п-динитробензол (10) легко реагируют с аммиаком, тогда как м-динитробензол (11) в реакцию с NH_3 не вступает.



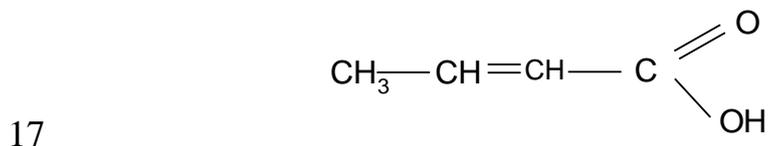
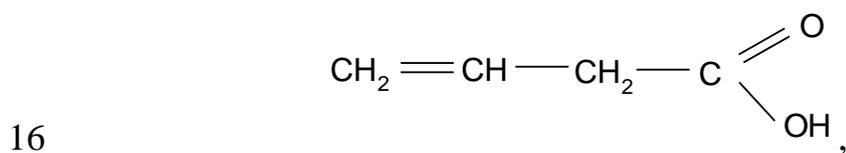
3) *Метамерия* — изомерия, связанная с положением гетероатома в цепи алифатических соединений. Такой вид изомерии существует в ряду

алифатических простых эфиров, сульфидов и аминов, обусловленная различным положением гетероатома в углеродной цепи. Метамерами являются, например, метилпропиловый (12) и диэтиловый (13) эфиры:



Понятие «метамерия» применяется всё реже.

4) *Изомерия непредельных соединений* может быть выражена различным положением кратной связи, как, например, в бутене-1 (14) и бутене-2 (15), в винилуксусной (16) и кротоновой (17) кислотах:

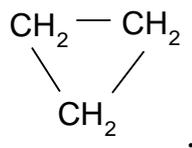


В большинстве случаев структурные изомеры сочетают признаки изомерии скелета и изомерии положения, содержат различные функциональные группы и принадлежат к разным классам веществ, вследствие чего они отличаются друг от друга значительно больше, чем рассмотренные выше изомеры веществ одного и того же типа. Например, изомерами являются пропилен (18) и циклопропан (19), окись этилена (20) и ацетальдегид (21), ацетон (22) и пропионовый альдегид (23), диметиловый эфир (24) и этиловый спирт(25), аллен (26) и метилацетилен (27):

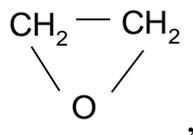
18



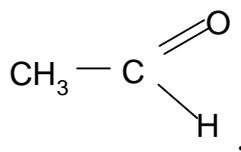
19



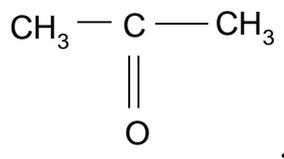
20



22



23



24



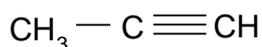
25



26



27



5) *Таутомерия (равновесная динамическая изомерия)* — существование вещества в двух или более изомерных формах, легко переходящих друг в друга. Явление таутомерия открыл немецкий химик-органик Клайзен Людвиг Райнер. Так, ацетоуксусный эфир существует в виде равновесной смеси кетонной (28) и енольной (29) форм:



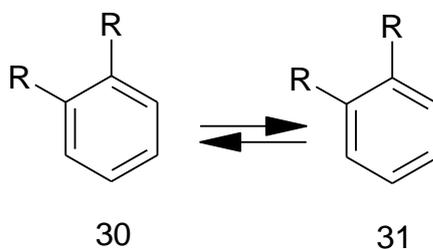
28

29

Пространственная изомерия имеет два вида: геометрическую (или цис-транс-изомерию) и оптическую изомерию [22].

I.2 Таутомерия

Понятие таутомерии сформировалось еще в XIX веке, притом формирование его происходило довольно обычным для химии методом – методом проб и ошибок. В 1865 году Ф. Кекуле предложил для бензола циклическую формулу с чередующимися двойными и одинарными связями. Эта формула предполагала возможность существования следующих изомеров [53]:



Многие известные химики пытались синтезировать изомеры похожего типа. Глубокие исследования проводили в этом направлении А. Ладенбург и Е. Вроблевский, однако любые попытки синтеза изомеров (30), (31) всегда приводили к одному и тому же продукту. Это привело Ф. Кекуле к необходимости выразить свою осцилляционную гипотезу (1872 год), согласно которой связи в бензоле не фиксированы, но происходит быстрая смена положений простых и двойных связей [53]:



Подобным образом, Ф.Кекуле постулировал наличие таутомерии в том случае, когда ее как таковой не существовало. Большой вклад в развитие представлений о таутомерных превращениях внес наш великий соотечественник Александр Михайлович Бутлеров [53].

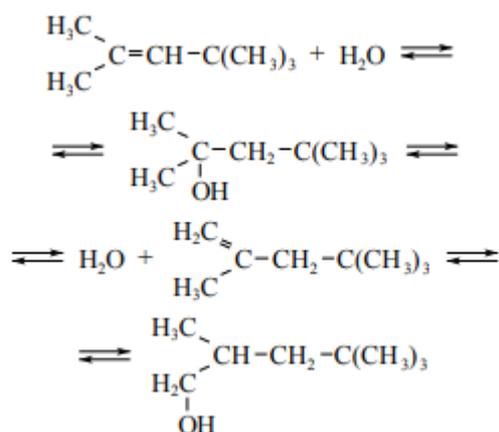
Таутомерия (от греч. *Tautós* — тот же самый и *méros* — доля, часть), быстрая обратимая структурная изомеризация; способные к таутомерии вещества при установившемся равновесии представляют собой смеси двух (или нескольких) взаимопревращающихся изомеров — таутомеров [13]. Это явление было открыто А. М. Бутлеровым в шестидесятых годах [53].

А. М. Бутлеров следующим образом характеризует явление таутомерии:

«В огромном большинстве случаев мы имеем дело с веществами, в газообразной или жидкой массе которых, при обыкновенных условиях, химическому равновесию соответствует присутствие частиц одного известного определенного химического строения в бесконечно-большом числе, чем частиц других строений, изомерных с первым. Но вероятно, что в некоторых случаях можно встретить и такие тела, масса которых постоянно заключает в заметном количестве изомерные частицы различного химического строения, — частицы, постоянно «соперничающие» между собою, перегруппировывающиеся взаимно из одного строения в другое [53]. В первом случае можно смело говорить об определенном химическом строении тела, а во втором — суждение об каком-либо одном определенном строении явится бесполезным, потому что в массе вещества присутствуют частицы различных, примерно двух, строений, и, при склонности частиц к перегруппировке, вся эта масса, очевидно, будет подвергаться реакциям, свойственным одному строению, или реакциям, свойственным другому строению, смотря по натуре реагента, влиянию которого подвергается вещество, — смотря, так сказать, по направлению действия этой реакции» [51].

В 1877 году А.М. Бутлеров при действии серной кислоты на триметилкарбинол получил два изомерных диизобутилена, образование

которых он объяснил допущением равновесия между двумя углеводородами, водой и соответствующими спиртами [53]:



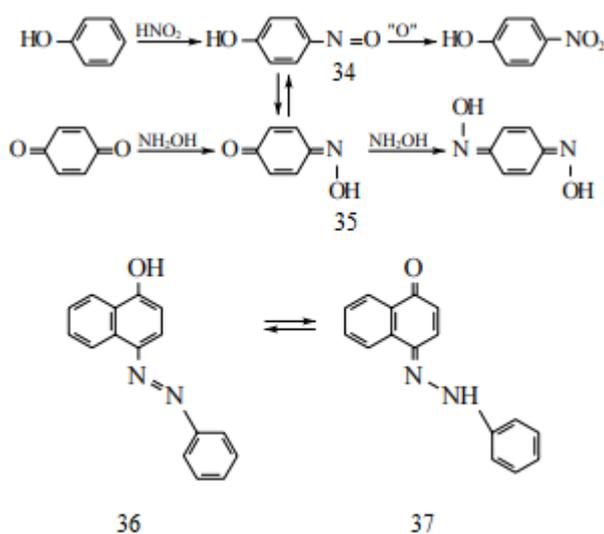
33

В этой ранней работе А.М. Бутлеров идет дальше современных ему представлений, полагая, что такое равновесие между изомерными веществами может существовать и в отсутствие какого-либо реагента. «В этих случаях, – писал А.М. Бутлеров, – в каждом исследовании, касающемся химического строения такого вещества, молекула его всегда может вести себя как совокупность двух или более изомерных форм. Ясно, что химические реакции такого вещества будут формироваться то одним, то другим его химическим строением, в зависимости от реагента и условий опыта» [53].

Принципиально другой точки зрения на это явление придерживался Лаар (1885). Термином «таутомерия» он обозначал по существу двойственную реакцию способность, то есть явление, при котором вещество вступает в химические реакции в соответствии с двумя (или более) вероятными для него структурными формулами. Так, например, по мнению Лаара, причина таутомерии синильной кислоты заключается не в существовании дискретных молекул $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N}$ и $\text{H}-\text{N}=\text{C}$, способных к взаимному превращению, а в том, что атом водорода постоянно осциллирует (подобно осцилляции двойных связей, происходящей, согласно Кекуле, в молекуле бензола) между атомами азота и углерода так, что все молекулы

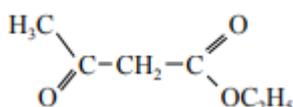
синильной кислоты имеют одинаковое строение. Представление Лаара о природе таутомерии было ошибочным. В химии стало общепризнанным бутлеровское понимание таутомерии как динамической изомерии [53].

В 1885 году К. Лаар опубликовал свой классический труд “О возможности нескольких формул строения для одного и того же соединения”. В нем он направил внимание на возможность для одного и того же вещества соединить в себе свойства двух изомеров и приводил примеры, известные в то время, в том числе указывал на идентичность п-нитрозофенола (34) с хиноноксимом (35) и бензолазо- α -нафтола (36) с фенилгидразоном- α -нафтохинона (37):



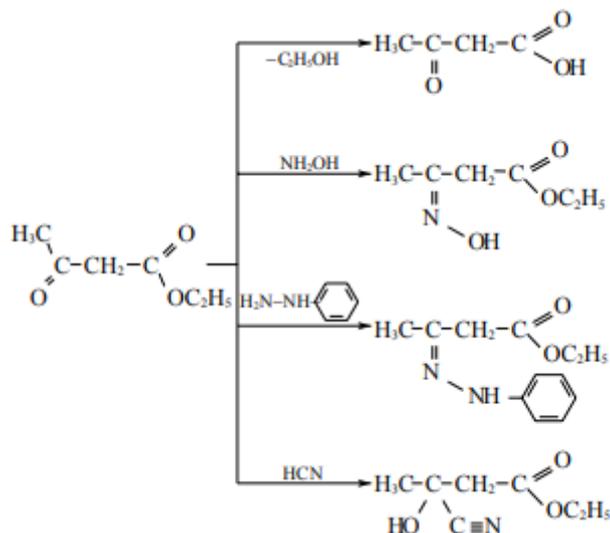
К. Лаар выразил предположение, что водород, переход которого дает приведенные пары изомеров, занимает среднее положение между двумя возможными, что его двустороннее колебание обуславливает двойственный характер вещества. Для этого явления он представил термин “таутомерия”. Ошибочность представлений К. Лаара содержится в том, что он не рассматривал структуры (34), (35) и (36), (37) в качестве реально существующих, а считал, что они представляют собой лишь крайние положения внутримолекулярного колебательного состояния в одном веществе [53]. Далее химики исследовали множество потенциальных

таутомерных систем. В некоторых случаях посчастливилось выделить каждый таутомер в отдельности и охарактеризовать его, однако часто использование методов УФ- и ЯМР-спектроскопии позволяет наблюдать за таутомерами без их разделения. К настоящему времени открыто и изучено множество таутомерных систем. Мы проанализируем лишь некоторые из них. Классическим примером является кето-енольная таутомерия. Этот вид таутомерии полно изучен на примере ацетоуксусного эфира (38) [53]:



38

В общем свойства ацетоуксусного эфира согласуются с этой структурой: как сложный эфир это вещество гидролизуется, как кетон – реагирует с гидроксиламином, фенилгидразином, синильной кислотой [53]:



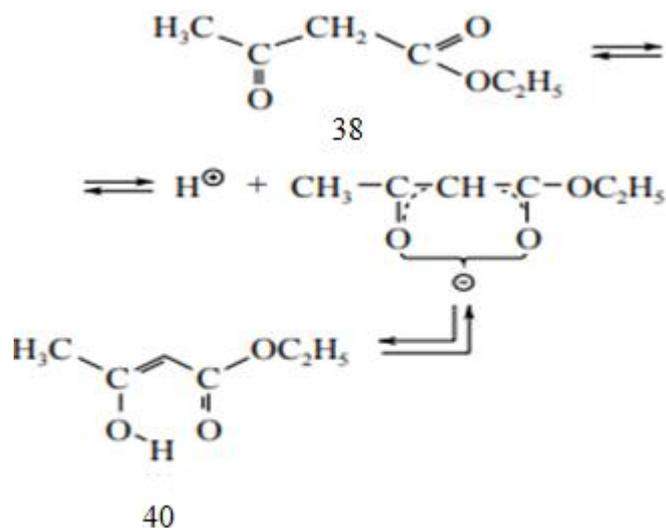
39

Притом ацетоуксусный эфир обладает также свойствами, как правило, не характерными для кетонов и сложных эфиров. Он реагирует с хлорным железом, давая красное окрашивание, моментально обесцвечивает раствор брома. Такие реакции характерны для фенолов, спиртов, алкенов [53].

В 1911 году Л. Кнорр провел классические эксперименты с ацетоуксусным эфиром. Кнорр охладил раствор ацетоуксусного эфира в

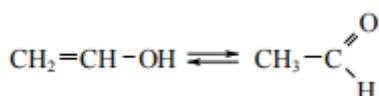
смеси эфир–гексан до -78°C и выделил твердое вещество с Т. пл. -39°C , которое оказалось неспособным мгновенно обесцвечивать бром и не давало немедленно красного окрашивания с хлоридом железа(III). После Л. Кнорр пропустил сухой хлористый водород в суспензию натрацетоуксусного эфира в гексане. Наряду с этим выделился маслообразный продукт, который мгновенно реагировал с бромом и хлоридом железа(III). Оба эти продукта можно было хранить в течение длительного времени при -78°C и даже при комнатной температуре в отсутствие кислот и оснований. Опять-таки под действием последних они превращались в одно и то же вещество – ацетоуксусный эфир [53].

Данные опыты показали, что ацетоуксусный эфир обладает свойствами соединений двух классов, поскольку является смесью кетоформы и енольной формы (40). Эти формы являются таутомерами и существуют в равновесии друг с другом [53]:



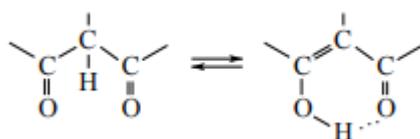
Следует отметить, что кетоформа и енольная форма существуют в состоянии динамического равновесия, поэтому при действии, например, гидроксилamina на эту смесь реакция будет развиваться таким образом, что постепенно весь ацетоуксусный эфир перейдет в оксим [53].

Так или иначе, в 100%-ном ацетоуксусном эфире при нормальных условиях содержится около 8% енольного таутомера. В принципе это не противоречит известному в органической химии правилу Эльтекова–Эрленмейера, согласно которому вещества, содержащие гидроксильную группу у двойной углерод-углеродной связи, неустойчивы и легко изомеризируются [53]:



41

Почему же в случае ацетоуксусного эфира и в других похожих случаях правило Эльтекова–Эрленмейера не выполняется? Почему же енольная форма в этом случае дополнительно стабилизируется? Вероятно, два фактора принимают участие в этой стабилизации: во-первых, енол стабилизируется за счет сопряжения двойной углерод-углеродной связи со второй карбонильной группой и, во-вторых, енол стабилизируется за счет хелатообразования, то есть вследствие образования внутри-молекулярной водородной связи между енольным гидроксилом и второй карбонильной группой [53]:

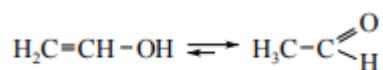


42

Как нами показано, переход енольной формы в кетоформу и наоборот происходит через карбанион, стабилизированный сопряжением. Таутомеры различаются положением протона и двойных связей. Такой вид таутомерии называется прототропной таутомерией. Как следует из таблицы 1, содержание енольной формы особенно велико тогда, когда она способна стабилизироваться внутримолекулярной водородной связью [53].

Внутримолекулярная стабилизация эффективна именно для 1,3-дикарбонильных соединений [53].

Правило Эльтекова–Эрленмейера (1877 год) было сформулировано до получения данных о структурах 1,3-(или β) дикарбонильных соединений. Несомненно, это правило формулировалось для простейших случаев типа винилового спирта (43):

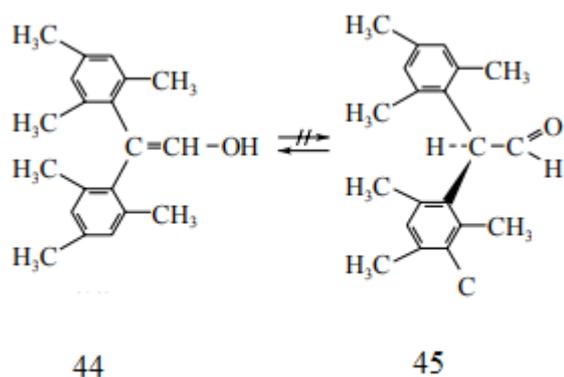


43

На положение равновесия карбонильное соединение (альдегид, кетон) – енол существенное воздействие оказывают растворители. Так, раствор ацетоуксусного эфира в воде содержит 0,4% енола, а раствор в толуоле – 19,8%. Концентрация енола в воде снижается в результате образования межмолекулярных водородных связей с карбонильной группой, что делает эту группу менее доступной для внутримолекулярной водородной связи [53].

Кето-енольное равновесие зависит также от других факторов, например агрегатного состояния, температуры, пространственного положения групп.

Так, простейший енол-виниловый спирт получен в газовой фазе при комнатной температуре, в этих условиях время полупревращения этого соединения составляет примерно 30 мин. Известно также, что β,β-димезитилвиниловый спирт (44) существует исключительно в енольной форме, которая ввиду пространственных затруднений не может перегруппироваться в кетоформу (45) [53]:



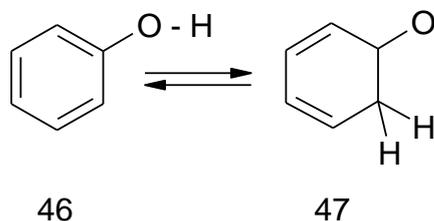
Ниже приведены другие возможные или реально существующие примеры прототропной таутомерии.

Таблица 1

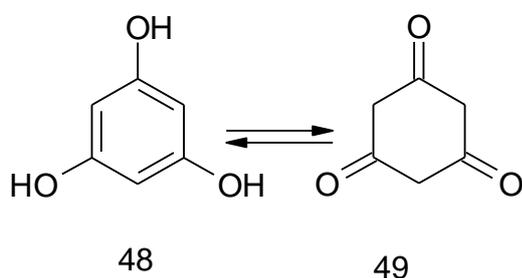
Процентное содержание енола в карбонильных соединениях

Название	Кето-форма	Енольная форма	Содержание енола в чистом веществе, %
Этаналь	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{OH}$	$1 \cdot 10^{-3}$
Ацетоацетальдегид	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{OH})=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$	98
Ацетилацетон	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{OH})=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$	80
Этилбензоилацетат	$\text{H}_5\text{C}_6-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{OC}_2\text{H}_5$	$\text{H}_5\text{C}_6-\text{C}(\text{OH})=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{OC}_2\text{H}_5$	21
Этилацетоацетат	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{OC}_2\text{H}_5$	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{OH})=\text{CH}-\text{C}(=\text{O})-\text{OC}_2\text{H}_5$	8
Ацетон	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{OH})-\text{CH}_3$	$6 \cdot 10^{-7}$

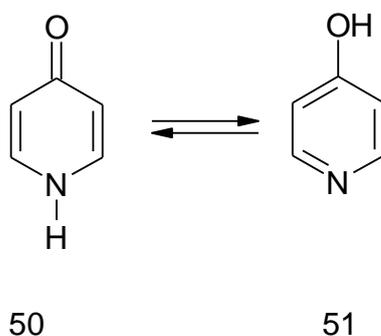
Таутомерия фенол – кетон



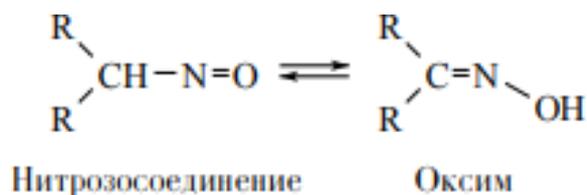
Для многих простых фенолов равновесие смещено влево, то есть в сторону термодинамически более стабильной ароматической структуры. Но в некоторых случаях содержание кетоформы значительно, например, флороглюцин (48) ведет себя в отдельных реакциях, как 1,3,5-циклогексантрион (49) [53]:



В случае равновесия между 4-пиридоном (50) и 4-гидроксипиридином (51) в растворе присутствует в основном кетоформа, а в газовой фазе – енольная форма:



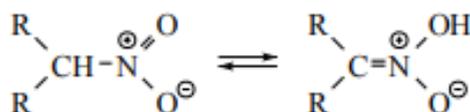
Таутомерия нитрозосоединение – оксим



52

Равновесие в этой системе сильно смещено вправо [53].

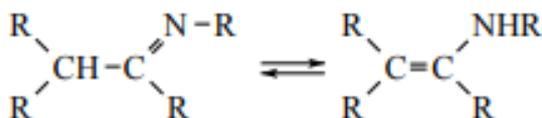
Равновесие между алифатическими нитросоединениями и их аци-формой



53

В данном случае равновесие смещено влево.

Таутомерия имин – енамин



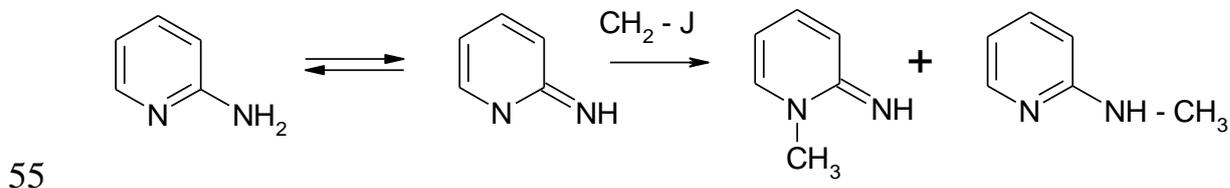
54

В этих случаях преобладает иминная форма.

Нами рассмотрены лишь отдельные типичные прототропные таутомерные пары. Положение равновесия в этих парах таутомеров зависит, кроме всего прочего, от энергии той или иной формы. Если энергия между различными формами мала (10 – 20 кДж/моль), то таутомерные формы реально существуют в состоянии равновесия [53].

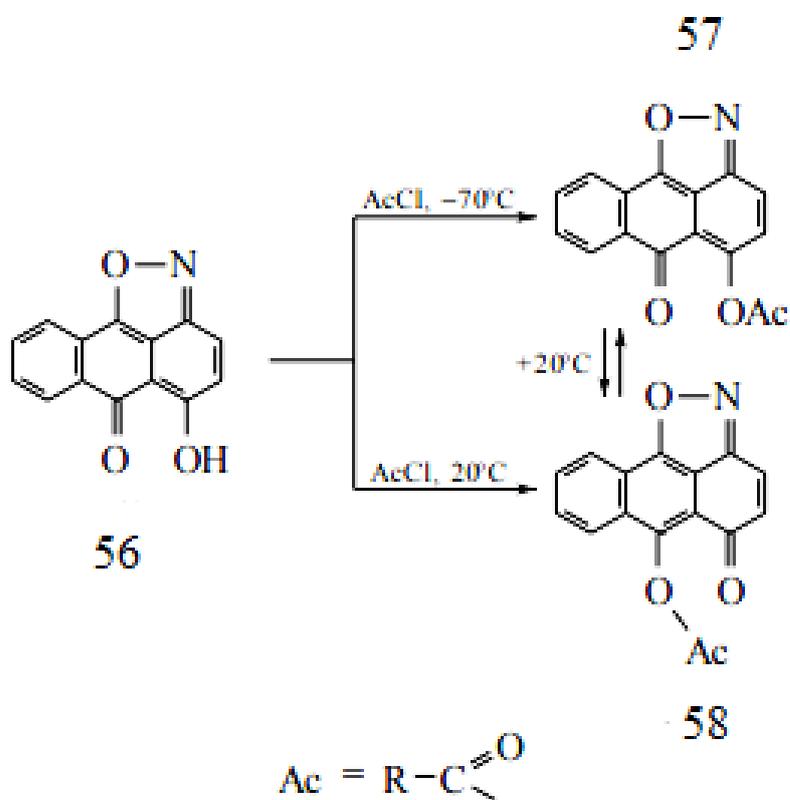
Понятие “таутомерия” не следует путать с понятием “двойственная реакционная способность”. Другие вещества могут реагировать таким образом, как будто они находятся в двух таутомерных формах. Впрочем

детальные исследования указывают на то, что в действительности реагирует лишь одна форма, а в процессе реакции образуются два продукта [53]:



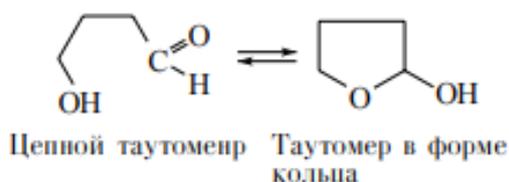
В рассмотренных случаях таутомеры различаются положением протона и двойных связей. Существуют таутомеры, которые различаются положением подвижных функциональных групп. Например, в определенных

условиях способна мигрировать ацетильная ($\text{CH}_3 - \text{C}(=\text{O})$) или в общем случае ацильная ($\text{R} - \text{C}(=\text{O})$) группа. Такой вид таутомерии называют ацилотропией:



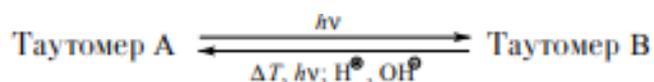
Полученный при маленькой (-70°C) температуре таутомер (57) при нагревании до комнатной температуры почти полностью переходит в таутомер (58). Вероятно, при промежуточных температурах соединения (57), (58) находятся в таутомерном равновесии [53].

Еще одним видом таутомерии служит переход от колец к линейным формам. Данный вид таутомерии характерен для альдегидоспиртов, в том числе для моносахаридов:

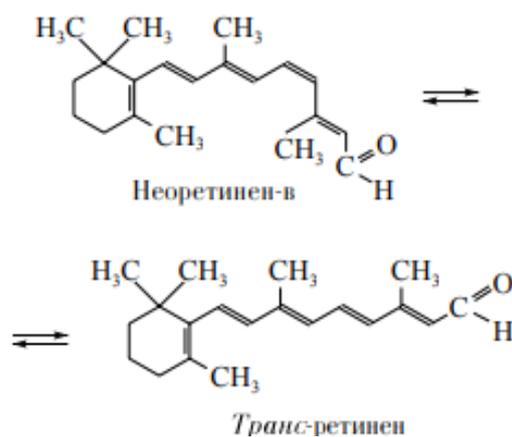


59

Не считая растворителей, на положение таутомерного равновесия оказывают влияние и прочие факторы – температура, облучение. Индуцированные светом обратимые превращения изомеров называют фототаутомерными. Обычно, фототаутомеры в нормальных условиях (без облучения) находятся только в одной форме; при облучении данная форма может частично или полностью перейти в другую таутомерную форму, которую называют фотоиндуцированной. Обратный процесс осуществляется термическим путем, либо при облучении светом другой длины волны, или под действием кислот, оснований [53]:

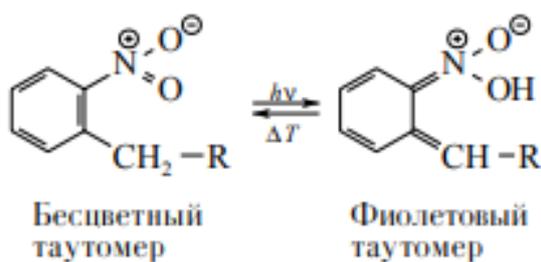


Именно фототаутомерные превращения имеют наибольшее практическое значение. Например, ключевой реакцией зрительного процесса является фотохимическая изомеризация двойной связи в ненасыщенном альдегиде-неоретинене-в [53].



60

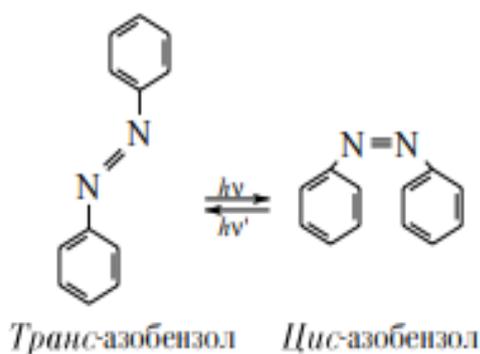
Особое практическое значение (например, для записи информации) имеют таутомерные пары, в которых один из таутомеров глубоко окрашен, а другой – бесцветен:



61

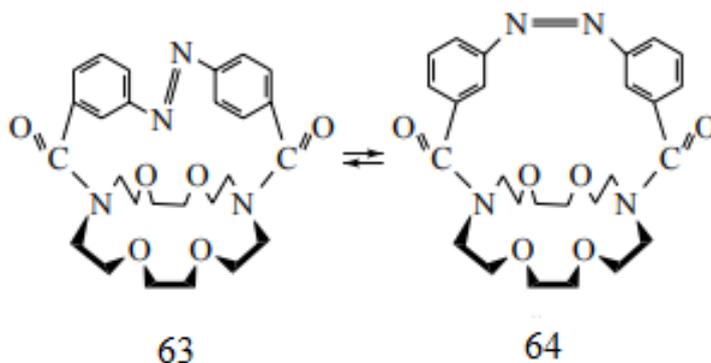
Такие таутомерные пары перспективны в качестве средств записи информации в ЭВМ новых поколений [53].

Под действием света реализуются и цис-транс- переходы азосоединений:

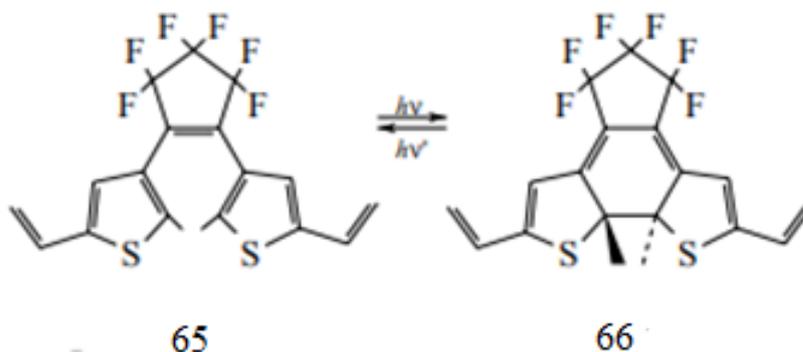


62

Фототаутомеры, содержащие цис- или транс-азо- группу и макроцикл, различаются по способности захватывать ионы металлов. Таким образом, изменяя соотношение изомеров (63), (64) путем облучения, можно управлять каталитической активностью подобных систем [53]:



Фототаутомерия веществ (65), (66) означает переход от молекулы (65), не способной проводить электрический ток, к токопроводящей молекуле (66):



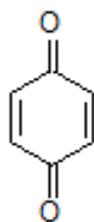
Фототаутомерные продукты (65), (66) могут служить оптическими выключателями тока [53].

1.3 Хиноны – потенциальные таутомеры

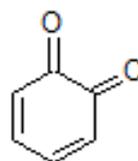
Хиноны — циклические дикетоны, обладающие некоторыми свойствами соединений ароматического ряда. Окрашенные, с резким запахом кристаллы.

В живых организмах хиноны участвуют в переносе электронов в процессе окислительного фосфорилирования и фотосинтеза. Окислительно-восстановительные реакции с участием хинонов лежат в основе ферментации чая и табака. У плесневых грибов хиноны являются промежуточными продуктами в биосинтезе тетрациклинов и афлатоксинов, а также пигментами. К таким пигментам относятся, например, фумигатин, спинулозин, фознцитин и другие. В ряде растений содержатся хиноны, обладающие свойствами антибиотиков, таков бифлорин из *Capraria biflora*, или красителей — лаусон из хны, ализарин из корней марены, а также являющиеся токсическими веществами, например, тикхинон из древесины тика. В практической деятельности человека хиноны используются для фотографии, при изготовлении красителей (антрахиноновые, ализариновые красители и другие) или как дегидрирующие агенты при органическом синтезе, в том числе при синтезе ряда лекарственных средств. На производствах, связанных с их получением или использованием, хиноны могут представлять профессиональную вредность [14].

В зависимости от взаиморасположения оксо-групп и двойных углеродных связей хиноны разделяются на 1,4- и 1,2-изомеры.



1,4 - бензохинон



1,2 - бензохинон

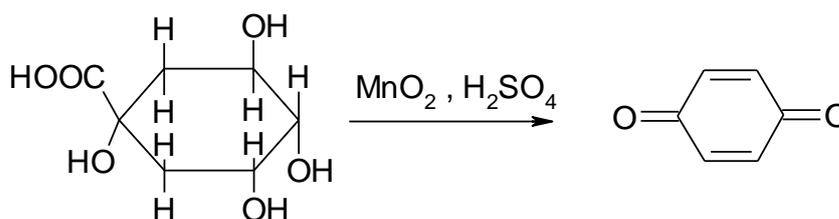
67

В хиноидных соединениях отсутствуют одна или обе карбонильные группы, но в карбоциклах сохраняется «хиноидная» система двойных связей. Хиноны и хиноидные соединения можно разделить на

моноциклические и полициклические, причем в качестве красителей чаще используются полициклическое соединение.

Простейший хинон – 1,4-бензохинон – был получен русским химиком Александром Абрамовичем Воскресенским в 1836 году, когда он работал в лаборатории немецкого химика Юстуса Либиха.

1,4-Бензохинон был получен окислением хинной кислоты:

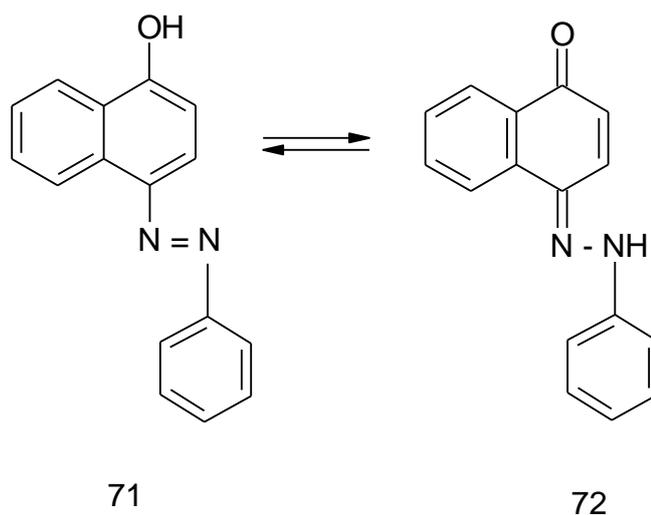


68

Хинная кислота выделялась из коры хинного дерева. Индейцы племени кечуа называли кору этого дерева *hina*. Отсюда и произошло название хинонов. Согласно другим данным, супруга вице-короля Перу графиня Цинхона вылечилась от малярии отваром, приготовленным индейцами из коры дерева, названного в честь графини «хинона» или «хинное» дерево [9].

Физические и химические свойства. Твердые вещества, главным образом кристаллы или аморфные порошки. Многие из хинонов возгоняются и перегоняются с водяным паром. Бензо- и нафтохиноны обладают высокой реакционной способностью. Все хиноны легко и обратимо восстанавливаются в гидрохиноны.

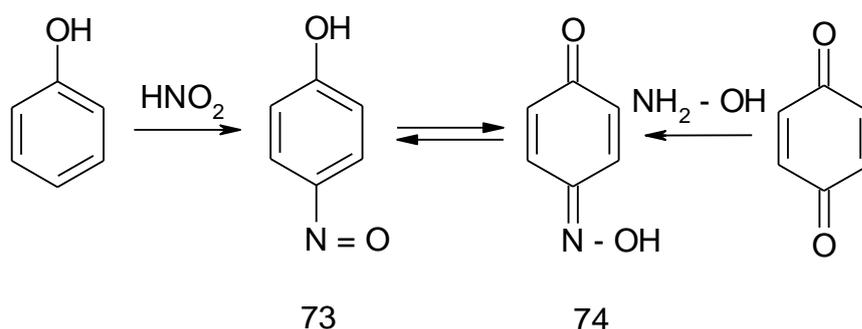
Общий характер действия. Вызывают поражения крови (анемизация, образование метгемоглобина), печени, нарушают обмен витаминов, особенно витамина С. Раздражают слизистые оболочки дыхательных путей и глаз. Токсичность, судя по ЛД50, снижается от бензо- к нафтохинонам. Дериваты антрахинонов менее токсичны, введение в молекулу хинона галогенов также ослабляет токсическое действие антрахинонов [52].



В данных примерах только одна из таутомерных форм имеет хиноидный характер, а другая является ароматической.

На положение таутомерного равновесия влияет несколько факторов: структура потенциально таутомерных молекул, температура, кислотность среды и другие.

Для хиноидных соединений характерны различные виды таутомерии. Хорошо известны таутомерные системы хинонмонооксим – нитрозоаренол. В таких условиях обе формы легко фиксируются спектральными методами [8].

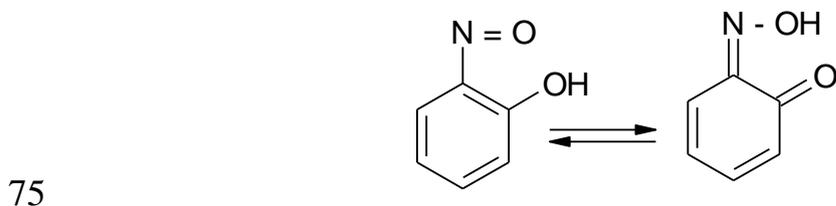


Было замечено, что продукты, полученные нитрозированием фенола или оксимированием 1,4-бензохинона, идентичны. В соответствии со схемами получения этим веществам моно было приписать как нитрозофенольную форму (73), так и хиноноксимную форму (74).

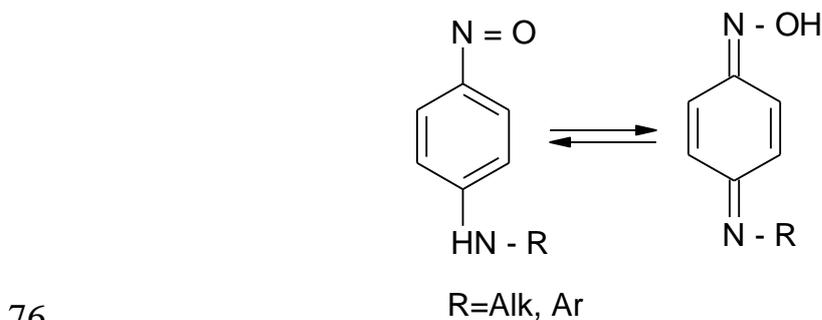
Разрешение данного противоречия является высказанная К. Лааром гипотеза о существовании динамического равновесия между этими различными формами. В данном случае в растворах присутствуют обе формы, а выделенное в твердом виде вещество существует только в форме 1,4-бензохиноноксима (74). Таутомерные структуры (73-74) отличаются положением протона и кратных связей. Такой вид таутомерии называется прототропной таутомерией или прототропией [9].

В данном случае соотношение между таутомерными формами зависит от растворителей. Характерным для нитрозосоединений является поглощение в области примерно 700 нм, где хинон и их оксимы не поглощают. Наблюдая электронные спектры поглощения в области 600-750 нм, можно количественно определить содержание обеих форм.

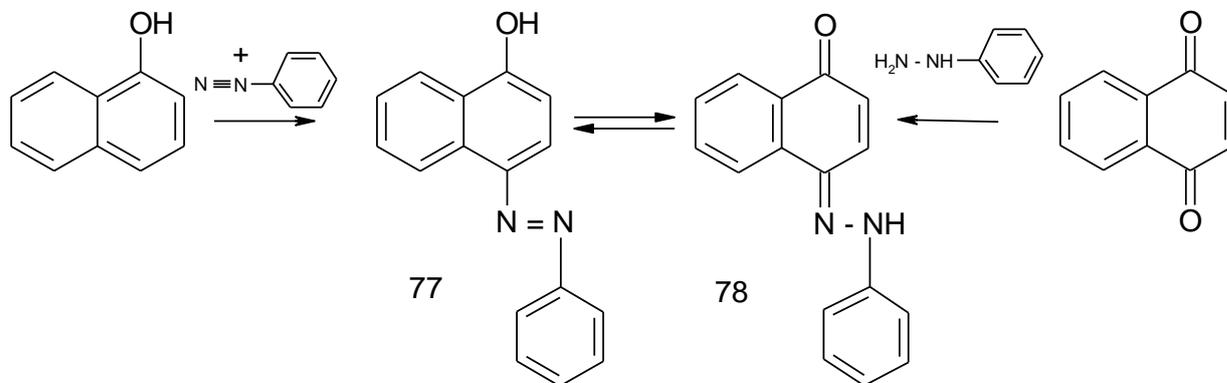
Орто-Нитрозофенолы, в отличие от параизомеров, в исследуемых условиях (различные растворители) существуют лишь в нитрозо-, но не в хиноноксимной форме:



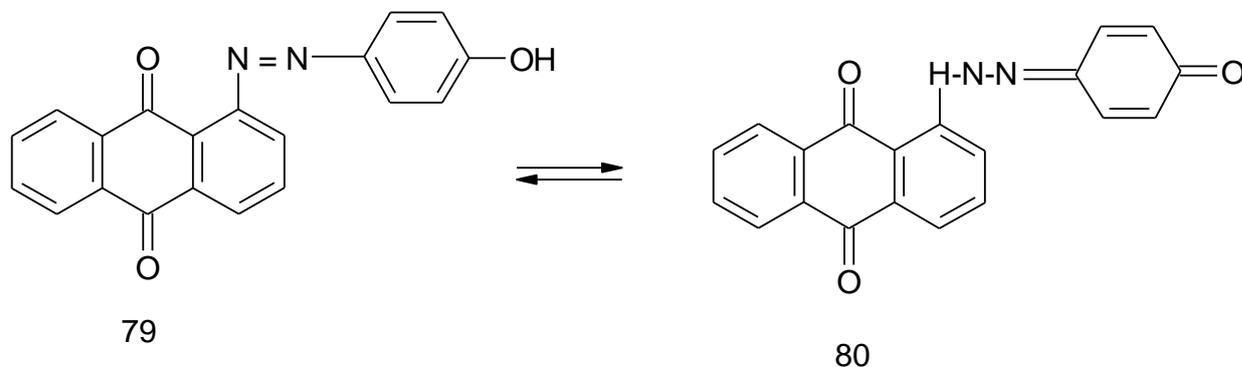
4-Нитрозоанилин и его N-замещенные находятся в различных растворителях лишь в нитрозоформе.



4-Гидроксифенилазо-хинонгидазонная таутомерия была обнаружена сначала для следующих веществ (77-78), полученных различными способами:

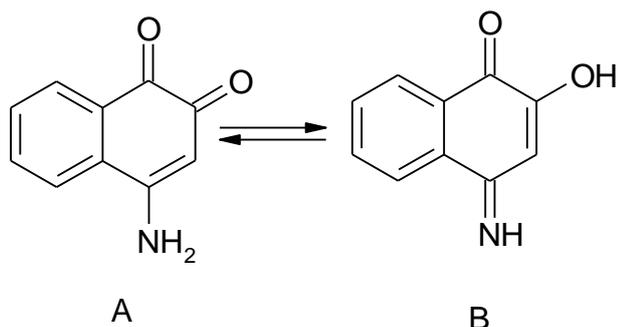


Затем было показано, что таутомерия подобного рода характерна и для многих других гидроксиарилазо-хинонгидазонных систем. Например, 1-(4-гидроксифенилазо)-9,10-антрахинон (79) и гидразон (80) находятся в состоянии таутомерного равновесия:



Установлено, что в этаноле, диметилформамиде преобладают азоформа (79), в хлороформе – гидразонная форма (80). В данных примерах одна из таутомерных форм – хиноидная, а другая – бензоидная.

Также известны таутомеры, которые имеют хиноидное строение. Например, 4-амино-1,2-нафтохинон может существовать в таутомерных формах аминоквинона (А) и гидроксиквинонимина (В):

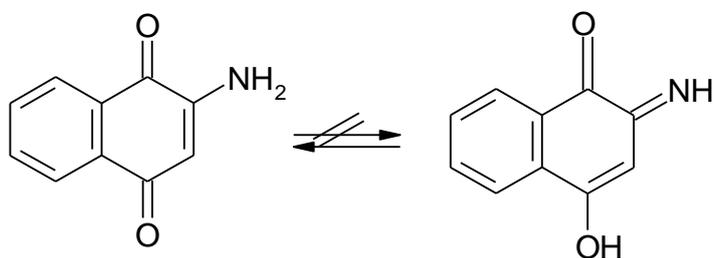


81

Установлено, что положение этого равновесия зависит от pH среды.

При pH=0-11 равновесие смещено влево, а при pH>11,5 – преобладает хинониминная форма (B). Данной таутомерией объясняется тот факт, что 4-амино-1,2-нафтохинон легко растворяется в растворах едкого натра, но не растворим в растворе соды [8].

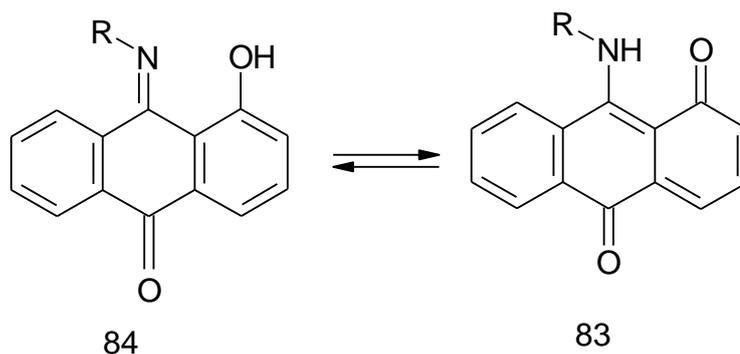
2-амино-1,4-нафтохинон существует исключительно в 1,4-хиноидной форме при всех значениях pH и потому не растворим даже в сильных щелочах.



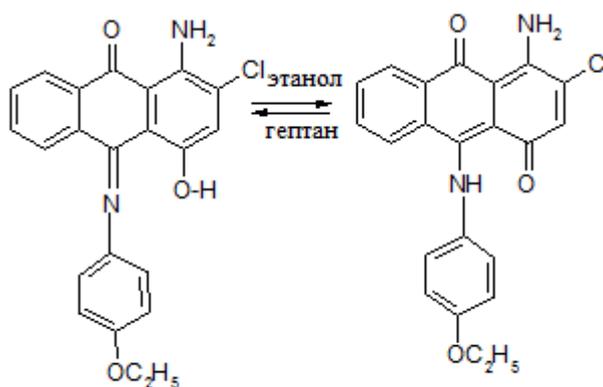
82

Таутомерия гидроксихинонимин – аминохинон известна не только в ряду нафтохинонов, но и для некоторых антрахинонов и их гетероаналогов.

Хиноны (83-84) существуют в состоянии динамического равновесия, причем в этаноле преобладает 1,10-хиноидная структура (83), а в гептане – 9,10-хиноидная иминная форма (84):



Подобное равновесие наблюдается у следующих аминохинов:



85

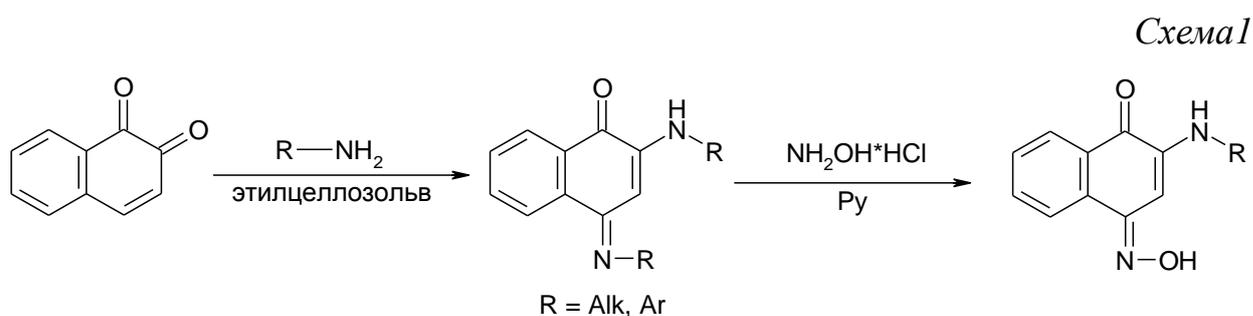
Во всех перечисленных примерах мигрирующей частицей при переходе одного таутомера в другой является протон. Также известны таутомеры, отличающиеся положением более сложных частиц, например, ацильной группы. Такой вид таутомерии называют ацилотропией [8].

Глава II. Обсуждение экспериментальных данных

II.1 Получение нафтохинонмонооксимов

Из ряда источников [42,43,46] известно, что оксимы хинонов обладают ценными свойствами, такими как анальгетическое и противовоспалительное действия, противоопухолевая активность и др. В связи с чем синтез новых соединений и поиск удобных способов получения хиноидных оксимов представляется интересным и перспективным направлением тонкого органического синтеза.

Ранее на кафедре химии КГПУ им. В.П. Астафьева был получен ряд 2-[алкил(арил)амино]нафтохинон-4-оксимов по следующей схеме:



В данной работе по известной методике [41] нами получены 2-[алкил(арил)амино]нафтохинонмонооксимы. Интересно, что в этом случае оксимирование 2-[алкил(арил)амино]-1,4-нафтохинона протекает по положению 1:

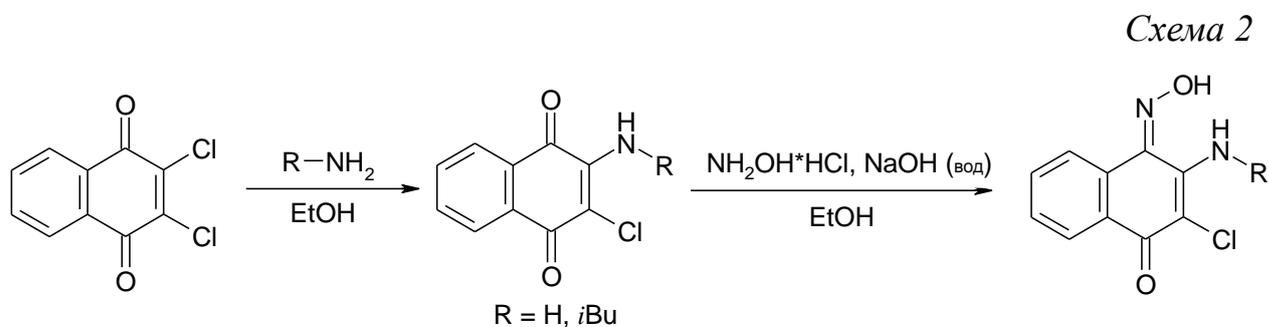
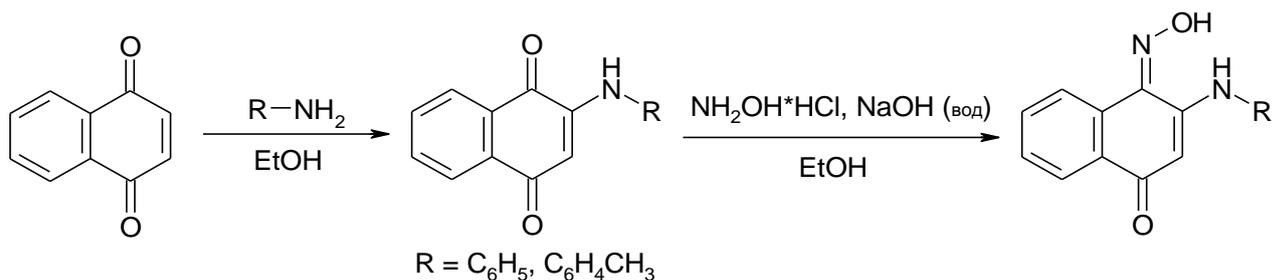


Схема 3



Следует отметить, что даже в случае присутствия в молекулах исходных веществ атомов хлора (схема 2), склонных к нуклеофильному замещению, в реакциях оксимирования они не затрагиваются.

Строение продуктов, полученных в ходе оксимирования, подтверждено физико-химическими методами: ЯМР-Н¹ спектроскопией, масс-спектрометрией. Их состав подтвержден элементным анализом.

II.2 Изучение структуры веществ

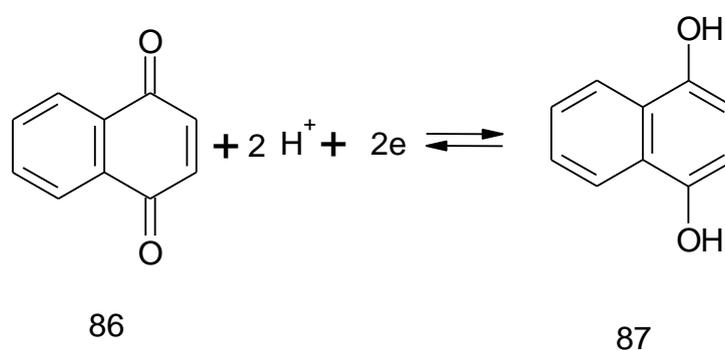
Известно три изомерных нафтохинона, а именно: 1,2- 1,4- и 2,6- нафтохиноны, часто называемые соответственно α-, β-, и амфи-нафтохинонами. Возможность существования других изомеров была рассмотрена Физером, который указывает, что 1,5-нафтохинон может существовать лишь очень кратковременно, а образование 2,3-нафтохинона, в соответствии со строением ядра нафталина, вообще невозможно. 1,4- и 1,2- нафтохиноны и их производные представляют большой теоретический и практический интерес, причем большее значение имеет первый из них [10].

Только один важный кубовый краситель, индантрен желтый 6 GD, содержит в молекуле остаток нафтохинона. Прочность кубовых красителей полученных из α-нафтохинона, ниже, чем красителей из антрахинона, что можно объяснить незащищенностью хиноидного кольца. В антрахиноне хиноидное кольцо защищено с обеих сторон, окислительно-восстановительный потенциал благодаря этому понижается, а стойкость возрастает. В индантрине желтом 6Gd хиноидная структура защищена с

одной стороны бензольным ядром, а с другой – гетероциклической системой. К производным 1,4-нафтохинона относятся соединения группы витамина К и многие пигменты природного происхождения [10].

Окислительно-восстановительные потенциалы

Восстановление нафтохинона (86) в нафтогидрохинон (87) в водном растворе протекает количественно и является процессом обратимым, который можно рассматривать как электрохимическую реакцию:



Платиновый электрод, погруженный в раствор, содержащий нафтохинон и нафтогидрохинон, приобретает электрический потенциал, который можно измерить относительно полуэлемента сравнения. Термин «нормальный окислительно-восстановительный потенциал», E_0 , определяется как потенциал (по отношению к водородному электроду), приобретаемый электродом в растворе, содержащем хинон и гидрохинон в равных молярных концентрациях при нормальной концентрации ионов водорода (рН=0). Раствор нафтохинона и нафтогидрохинона готовят путем растворения соответствующего хингидрона или путем потенциометрического титрования нафтохинона восстановителем до средней точки кривой титрования. В растворах с неизвестной величиной рН (например, в растворах в этиловом спирте) необходимо применять водородный электрод, погруженный в тот же растворитель, который применяется для растворения нафтохинона [10].

Определены окислительно-восстановительные потенциалы большого числа хинонов. Точное значение потенциала зависит от применяемого растворителя (обычно водный спирт, содержащий соли) и от температуры, однако приводимые цифры приблизительно сопоставимы. Более подробные сведения по этому вопросу можно почерпнуть из приводимой литературы [10].

Влияние замещения на окислительно-восстановительные потенциал исходных хинонов можно проследить в таблице. Физер, исследовавший большое число замещенных хинонов, пришел к выводу, что потенциал зависит не только от положения заместителя, но главным образом от его природы и сделал следующее обобщение:

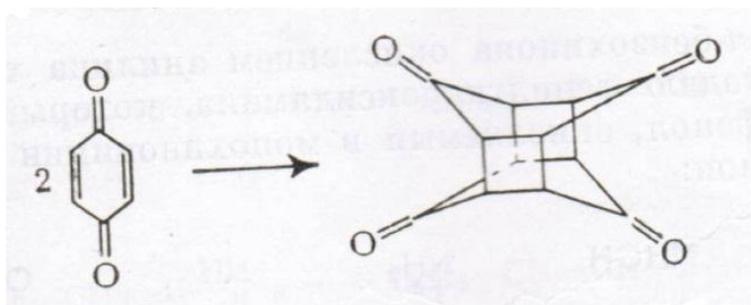
Группы, облегчающие замещение в бензольном ядре, понижают окислительно-восстановительный потенциал исходного хинона; группы, затрудняющие замещение в бензольном ядре, увеличивают этот потенциал, т.е. делают хинон более сильным окислителем [10].

Между окислительно-восстановительными потенциалами и разностью энергий сопряжения хинонов и соответствующих им гидрохинонов существует определенная взаимосвязь. В результате работ Физера и других исследователей в этой области стала известна относительная стойкость таутомерных форм окси- и аминафтохинонов. Заместитель всегда понижает потенциал исходного хинона, причем это понижение наиболее заметно, если заместитель находится в хиноидном кольце [10].

Реакции бензохинонов

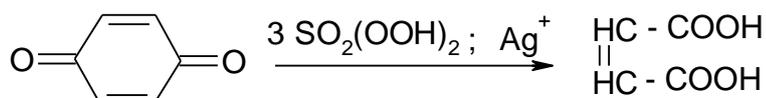
Хиноны при восстановлении превращаются в исходные диоксибензолы [20].

II - Бензохинон при облучении димеризуется:



88

Окисление *p* – бензохинона надсерной кислотой (в присутствии Ag^+) приводит к образованию малеиновой кислоты:

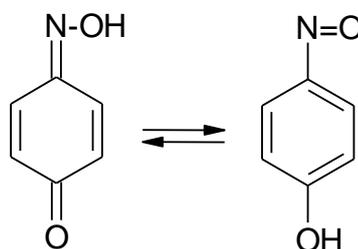


89

Эта реакция важна для доказательства строения бензохинона [20].

Из реакции *p* – бензохинона как непредельного кетона приведем следующие:

Моноксим *p* – бензохинона таутомерен с нитрозофенолом:



90

Буравой [45] исследовал электронные спектры 2-нитрозофенола, 5-метокси-2-нитрозофенола и 5-диметиламино-2-нитрозофенола в различных растворителях и сравнил их [34]. Как было установлено, нитрозогруппа в этих соединениях образует внутримолекулярную связь. Исследование влияния растворителей также подтверждает этот вывод. В таблице 2 приведены некоторые характеристики УФ-спектров 2-нитрозофенола в растворителях.

Таблица 2

Влияние растворителей на электронные спектры поглощения 2-нитрозофенола

Растворители	$n \rightarrow \pi^*$		$n \rightarrow \pi^*$		$n \rightarrow \pi^*$	
	$\lambda_{\text{макс,}}^{\text{нм}}$	ϵ	$\lambda_{\text{макс,}}^{\text{нм}}$	ϵ	$\lambda_{\text{макс,}}^{\text{нм}}$	ϵ
C_6H_{14}	697,5	47	395,0	2000	299,5	8 200
CCl_4	697,5	65	400,0	2600	300,0	10 900
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	702,5	44	391,0	2650	302,0	8 900
C_6H_6	697,5	60	402,5	2200	306,0	8 700
CHCl_3	685,0	55	406,0	2250	306,0	10 900
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	715,0	53	389,0	3400	304,0	7 800
H_2O	673,0	31	399,0	2300	308,0	6 300

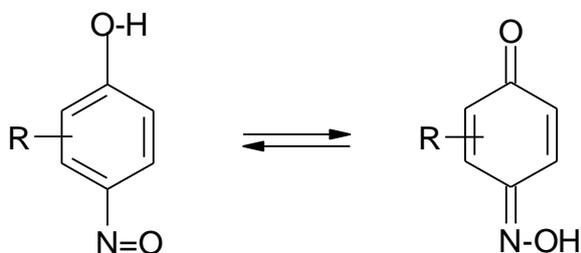
Едва ли можно сомневаться в том, что 2-нитрозофенол существует как нитрозосоединение, но тем не менее приходится допустить присутствие малых количеств таутомерного оксима. Электронный спектр 5-метокси-2-нитрозофенола со всей очевидностью указывает на присутствие внутримолекулярной водородной связи, так же как на существование таутомерного оксима. В 5-диметиламино-2-нитрозофеноле наблюдается равновесие, зависящее от растворителя, между таутомерными фенолом и оксимом. В работе [44] приведены спектр поглощения и полярографические характеристики *o*-нитрозофенолов и их комплексов с металлами [31].

Анализ спектров поглощения некоторых производных нафтохиноноксимов

Как известно, основными методами идентификации органических соединений являются методы молекулярной спектроскопии, в основе которых лежит изучение взаимодействия электромагнитного излучения с веществом.

Поскольку целью нашей работы является изучение таутомерных систем в растворах, наиболее удобным для решения данной цели могут быть методы ЯМР-спектроскопии или УФ-спектроскопии. Отметим, что использование метода ЯМР-спектроскопии в наших условиях осложнено, из-за отсутствия прибора. Поэтому для изучения таутомерии нами был выбран метод УФ-спектроскопии или спектроскопии в видимой области.

Превращение монооксима в нитрозофенол наступает лишь в растворах. На рис. 1 приведены кривые поглощения *n*-нитрозофенола в различных растворителях. Интенсивность поглощения в области 720-735 мкм является мерой содержания в растворе нитрозоформы, для которой характерен максимум поглощения в этом диапазоне длин волн [20].



91

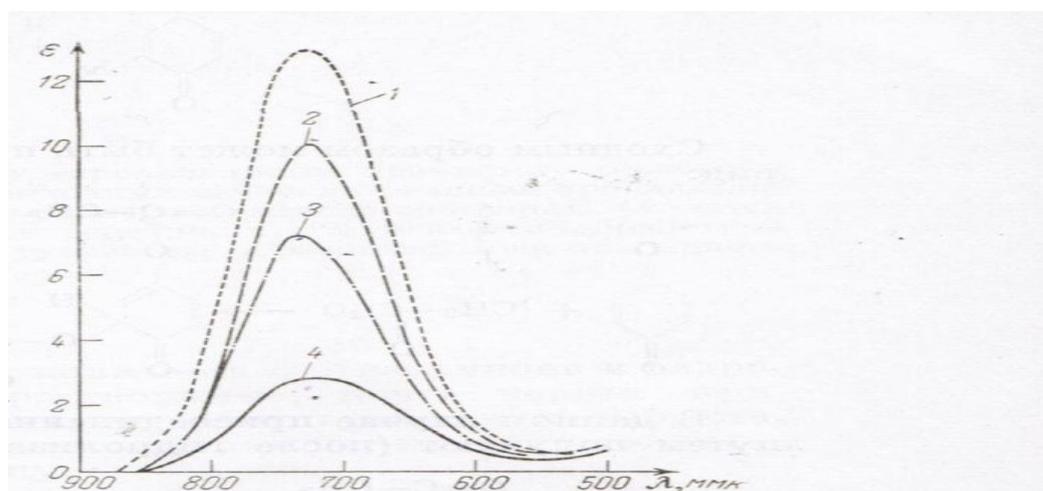


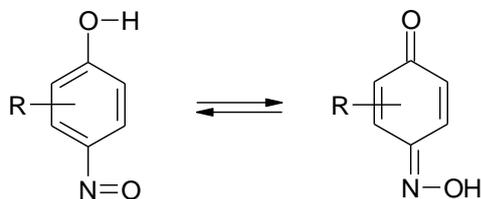
Рис. 1 Кривые поглощения *n*-нитрозофенола в разных растворителях: 1-этилацетат; 2-пиридин; 3-диоксан; 4-хлороформ.

В качестве количественной характеристики содержания нитрозоформы предложено использовать значение оптической плотности или коэффициент молярного поглощения (ϵ) в максимуме поглощения нитрозоформы при 720-735 нм. Наличие такого малоинтенсивного максимума объясняется $n \rightarrow \pi^*$ электронным переходом нитрозогруппы [24]. На основании эмпирических расчетов принято, что значение коэффициента молярного поглощения для 100% нитрозоформы равно 48 [37,38]. Следовательно, в этилацетате содержание нитрозоформы можно оценить в 25%, а в хлороформе в 6% (рис.1).

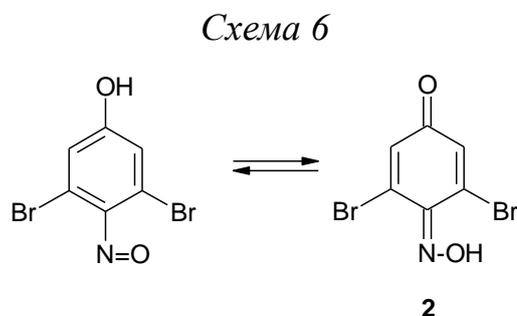
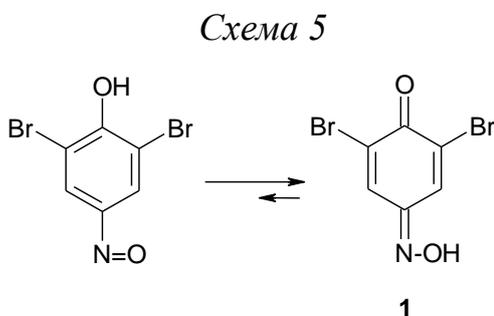
Известно, что 4-нитрозофенолы существуют в состоянии таутомерного равновесия с бензохинонмонооксимами (схема 1). Состояние таутомерного

равновесия зависит как от структуры 4-нитрозоаренолов, так и от других факторов (растворителя, кислотности среды и т.д.) [31].

Схема 4



Например, 4-нитрозо-2,6-дибромфенол (93), существует исключительно в оксимной форме (схема 5), а 4-нитрозо-3,5-дибромфенол (94) – как в нитрозо – так и в оксимной формах (схема 6) [2].



На рис. 2 представлены электронные спектры поглощения 4-нитрозофенола в полярном (ДМФА) и неполярном (толуол) растворителях. Наличие нитрозоформы подтверждается наличием в спектре пика поглощения с длиной волны 730 нм. Это поглощение обусловлено $n \rightarrow \pi^*$ переходом электронов. Следовательно, 4-нитрозофенол существует в большей степени в нитрозоформе.

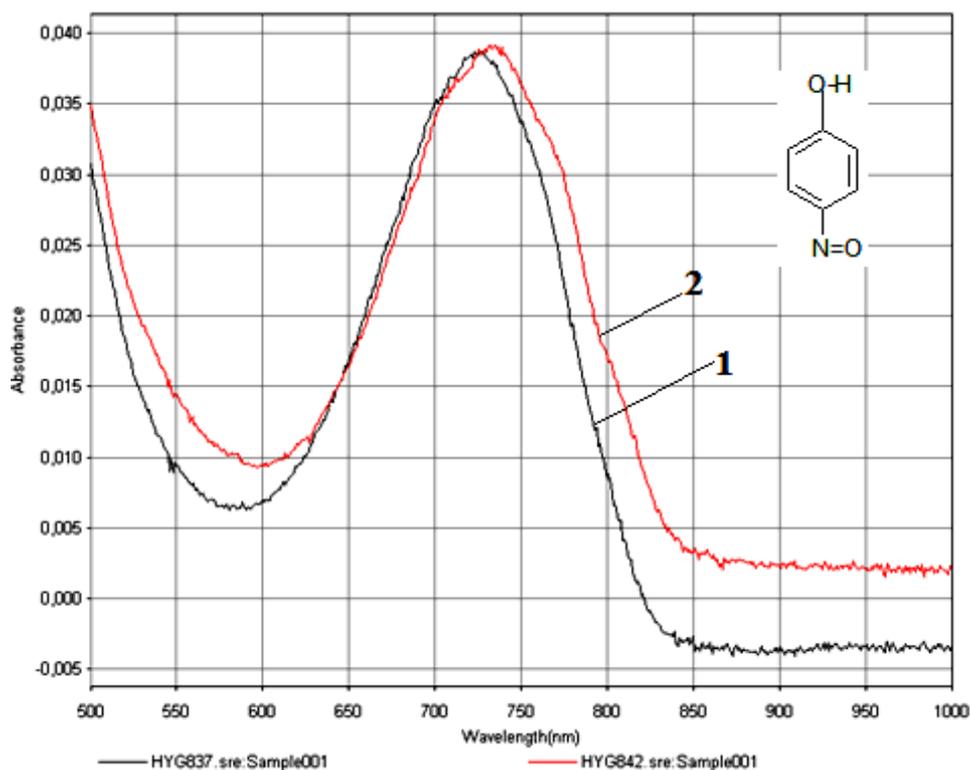


Рис. 2. ЭСП 4-нитрофенола в ДМФА (1), толуоле (2). $C = 2,5 \cdot 10^{-3}$ М.

Подобные таутомерные системы в ряду нафталина менее известны. В классических публикациях, посвященных производным нафталина, указывается о возможности таутомерии для нитрознафтолов различной структуры (схемы 7-9) [10,35,40]. Однако экспериментальные данные, которые подтверждали бы существование продуктов в состоянии таутомерного равновесия, в указанной литературе отсутствуют.

Схема 7

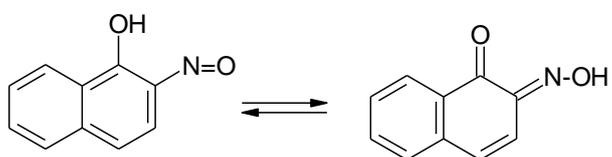


Схема 8

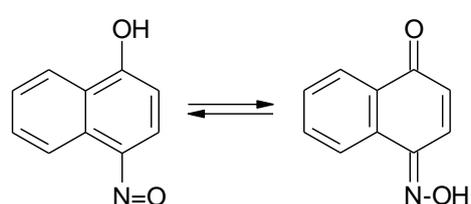
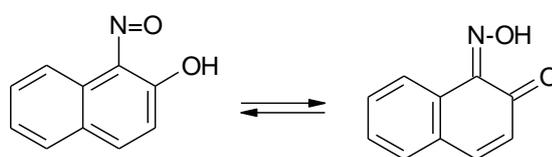


Схема 9



На электронных спектрах 1-нитрозо-2-нафтола (схема 9) в различных растворителях (ДМФА, толуол) видно, что в области 600-800 нм нет поглощений, характерных для нитрозо-группы. Это свидетельствует о нахождении 1-нитрозо-2-нафтола в оксимной, а не нитрозо-форме (рис 3.)

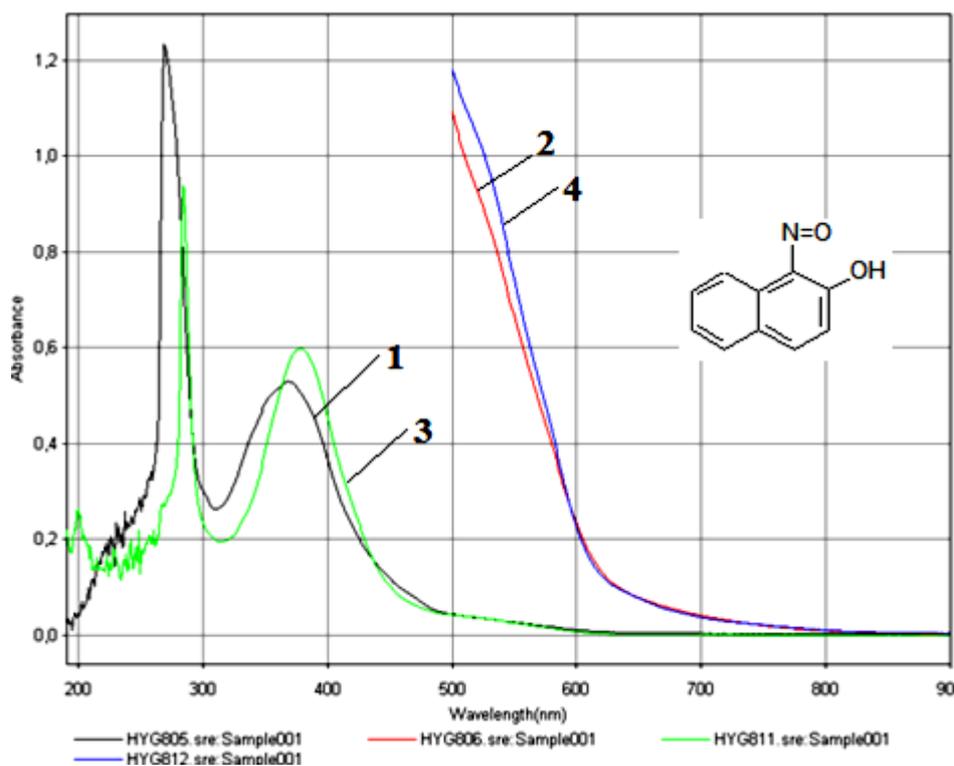


Рис. 3. ЭСП 1-нитрозо-2-нафтола: 1 – ДМФА, 10^{-4} М; 2 – ДМФА, $2,5 \cdot 10^{-3}$ М; 3 – толуол, 10^{-4} М, 4 – толуол, $2,5 \cdot 10^{-3}$ М.

В нашей работе изучено строение некоторых нафтохиноноксимов, содержащих в своей структуре и другие фрагменты. Большинство исследуемых соединений синтезированы на кафедре химии КГПУ им. В.П. Астафьева.

На рис. 4 представлены электронные спектры поглощения €-4-(гидроксиимино)-2-фенилнафто[2,1-d]оксазол-5(4H)-она в растворителях различной полярности. Вне зависимости от используемого растворителя в области 600-800 нм не наблюдается полосы поглощения, соответствующей нитрозо-группе. В области 400-500 нм наблюдается bathochromic shift полосы поглощения в зависимости от полярности растворителя, $\lambda_{\max} = 430$ нм (ДМФА), $\lambda_{\max} = 460$ нм (толуол).

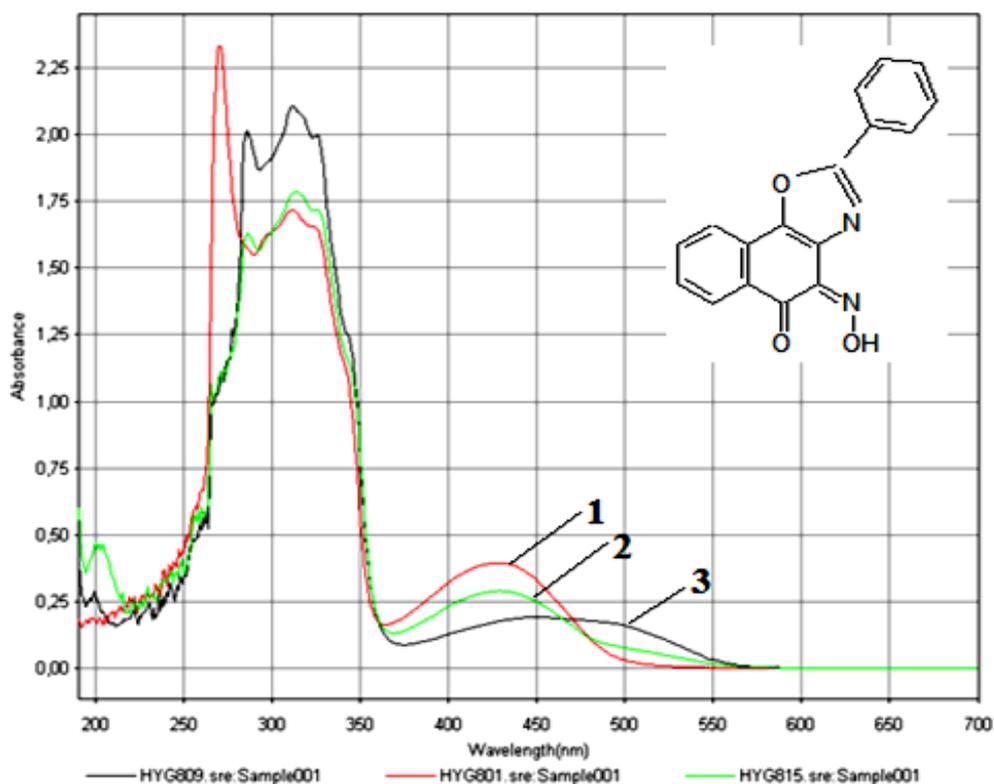


Рис. 4. ЭСП 4-(гидроксиимино)-2-фенилнафто[2,1-d]оксазол-5(4H)-она в ДМФА (1), в смеси ДМФА+толуол, 1:25 (2), в толуоле (3).

На рис. 5 представлены электронные спектры поглощения 2-изопропил-4,5-диоксонафто[2,1-d][1,3]оксазол-4-оксима в растворителях различной полярности. В области 600-800 нм, как и в случае оксима 3, полосы поглощения, соответствующей нитрозо-группе не наблюдается. В области 400-500 нм с уменьшением полярности растворителя также наблюдается bathochromic сдвиг полосы поглощения, $\lambda_{\max} = 417$ нм (ДМФА), $\lambda_{\max} = 440$ нм (толуол).

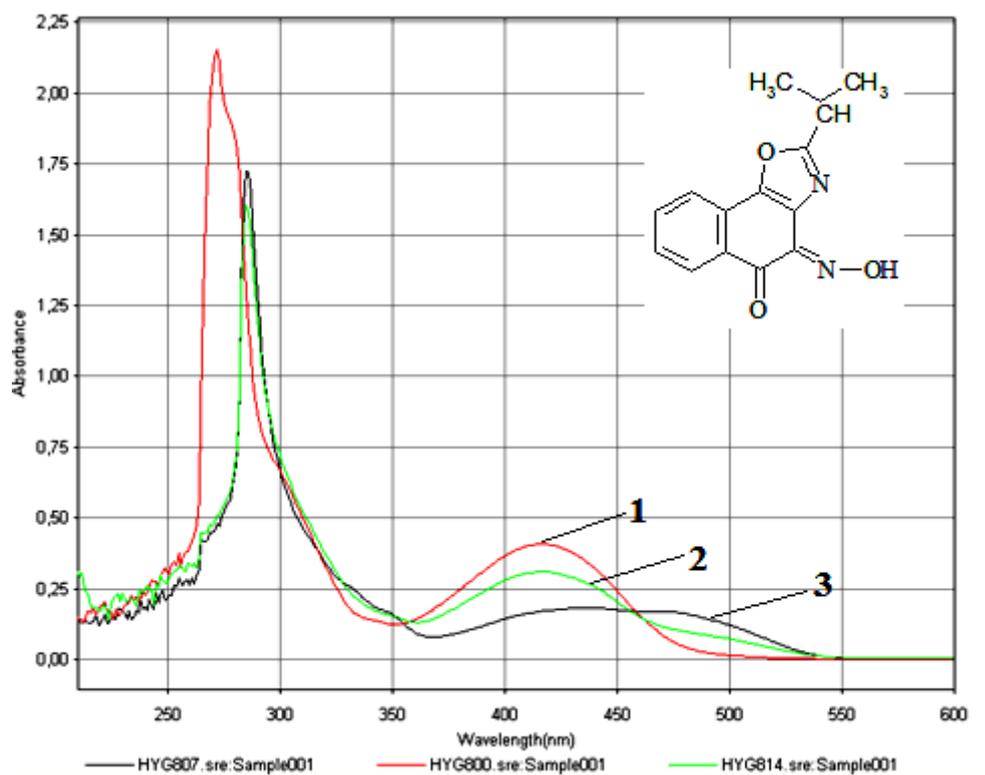


Рис. 5. ЭСП 2-изопропил-4,5-диоксонафто[2,1-d][1,3]оксазол-4-оксима в ДМФА (1), в смеси ДМФА+толуол, 1:25 (2), в толуоле (3).

Отметим, что в ЭСП 2-изопропил-4,5-диоксонафто[2,1-d][1,3]оксазол-4-оксима не наблюдается изменений в видимой области спектра в различных растворителях (рис 6). Это можно объяснить закреплением структуры ацилоксимной группы при ацилировании.

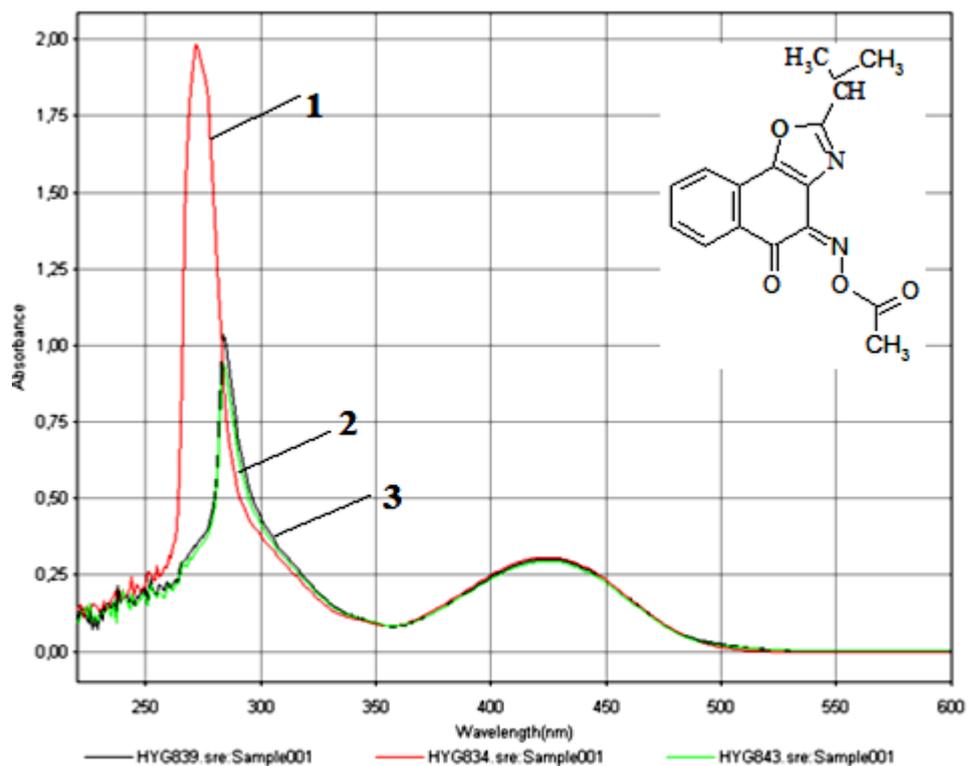


Рис. 6. ЭСП 2-изопропил-4,5-диоксонафто[2,1-d][1,3]оксазол-4-оксима в ДМФА (1), в смеси ДМФА+толуол, 1:25 (2), в толуоле (3).

По результатам исследований можно сделать следующие выводы:

- Синтезированы новые группы производных нафтохинонмонооксимов, изучены их спектральные свойства (ЭСП).
- Установлено, что ϵ -4-(гидроксиимино)-2-фенилнафто[2,1-d]оксазол-5(4*H*)-он и 2-изопропил-4,5-диоксонафто[2,1-d][1,3]оксазол-4-оксим существуют в оксимной, но не в нитрозоформе.

Глава III. Экспериментальная часть

Синтетическая часть данной работы выполнена на кафедре химии КГПУ им. В.П. Астафьева с использованием стандартного отечественного и импортного оборудования.

Электронные спектры поглощения зарегистрированы на спектрофотометре Evolution 300 в полярном (ДМФА) и неполярном (толуол) растворителях при толщине слоя 1 см и концентрации 10^{-4} и $2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

III.1 Приготовление растворов

Спектры исследуемых нами вещества были сняты в концентрации $2,5 \cdot 10^{-3}$ и 10^{-4} моль/л. Навеску веществ рассчитывали по формуле:

$$m = \frac{C \cdot M \cdot V}{1000},$$

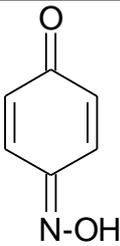
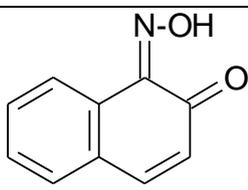
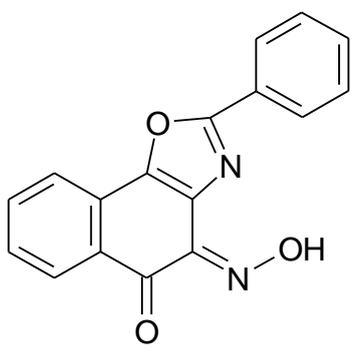
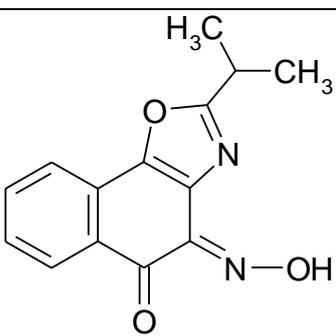
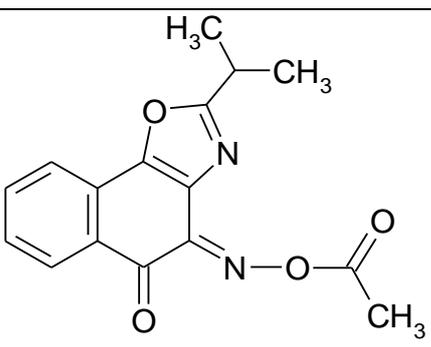
Где С – молярная концентрация раствора;

М – молярная масса вещества;

V – объем раствора (мл).

Таблица 3

Вещество	Формула вещества	Молярная масса вещества (г/моль)	Масса навески (г)	
			$C=2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л	$C=10^{-4}$ моль/л

1		123	0,0768	0,0030
2		173	0,1081	0,0043
3		290	0,1812	0,0072
4		256	0,16	0,0064
5		282	0,1762	0,0070

Растворы готовили при растворение навески в 10 мл растворителя. В качестве растворителей были использованы ДМФА, ДМФА+толуол (1:25), толуол.

III.2 Синтез нафтохинонмонооксимов

4-(Гидроксиимино)-2-фенилнафто[2,1-d]оксазол-5(4H)-она

Оксим получен наряду с другими продуктами реакцией 2-бензиламино-1,4-нафтохинона с нитрующей смесью.

Суспензию 1,32 г (5 ммоль) 2-бензиламино-1,4-нафтохинона в уксусной кислоте (25 мл) охладили до 20°C и при перемешивании прибавили в течение 10 мин нитрозилсерную кислоту, приготовленную из NaNO₂ (0,8 г) и 92% H₂SO₄ (8 мл). При этом реакционная смесь нагрелась до 50°C. После выдержки при этой температуре в течение одного часа реакционную смесь охладили до 20°C и вылили на 500 г льда с водой. Выпавший осадок оранжевого цвета отфильтровали, промыли водой, высушили. Полученный осадок 1,22 г внесли в 40 мл хлороформа и кипятили 20 мин. Затем охладили до 20°C и отфильтровали. Осадок на фильтре является практически чистым 2-бензил-1-гидрокси-1*H*-нафто[2,3-*d*]имидазол-4,9-дионом. Выход 0,6 г (45%). Фильтрат разделили на силикагеле (элюент – хлороформ). При этом выделили 0,2 г €-4-(гидроксиимино)-2-фенилнафто[2,1-*d*]оксазол-5(4*H*)-она (15,15%), 0,3 г 2-фенилнафто[2,1-*d*]оксазол-4,5-диола (22,72%) и 0,07 г N-(3-нитро-1,4-диоксо-1,4-дигидронафталин-2-ил)бензамида (5,30%).

4-(гидроксиимино)-2-изопропилнафто[2,1-d]оксазол-5(4H)-она

К раствору 2-изобутиламино-1,4-нафтохинона 1,145 г (5 ммоль) в 15 мл ледяной уксусной кислоты при 15-20 °C добавляли по каплям в течение 10 мин нитрозилсерную кислоту, приготовленную из 0,6 г NaNO₂ и 5 мл конц. H₂SO₄. Наблюдалось выделение оксидов азота. Реакционную массу перемешивали в течение 1 ч, затем вылили в 50 мл воды со льдом. К полученной суспензии прибавляли 5 г NaCl, осадок желтого цвета отделяли фильтрованием. Выход 1 г (78%), т.пл. 175–177°C. УФ спектр, λ_{макс.}, нм (lgε): 284 (4.27), 437 (3.17), 461 (3.14). ИК спектр, см⁻¹ : 2700–3300 (O–H), 1682 (C=O), 1624 (C=N). Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 1.38 д [6H, C(CH₃)₂, J 7.0 Гц], 3.25 м (1H, CH, J 7.4 Гц), 7.54 т (1H, H₇, J 7.6 Гц), 7.71 д (1H, H₉, J 7.6

Гц), 7.78 т (1H, H⁸, J 7.6 Гц), 8.06 д (1H, H⁶, J 7.6 Гц), 13.50 уш.с (1H, OH). Спектр ЯМР ¹³C, δ, м.д.: 20.65 [CH(CH₃)₂], 28.48 [CH(CH₃)₂], 121.71 (C 7), 127.10 (C 5a), 128.63 (C 3a), 128.96 (C 6), 129.51 (C 9a), 129.68 (C 9), 135.41 (C 8), 142.43 (C 4), 146.77 (C 9b), 169.49 (C 2), 181.28 (C 5). Масс-спектр, m/z (I_{отн.}, %): 256 (1.60) [M]⁺, 186 (10.01), 114 (5.31), 104 (5.51), 101 (7.11), 76 (8.41), 75 (5.91), 71 (28.23), 43 (100), 41 (16.22), 40 (5.11), 39 (9.31), 32 (55.26), 30 (5.31), 29 (5.91). Найдено, %: C 65.57; H 4.54; N 10.62. C₁₄H₁₂N₂O₃. Вычислено, %: C 65.62; H 4.72; N 10.93. M 256.26.

2-[(4-Метилфенил)амино]-1,4-нафтохинон-1-оксим

К раствору 2,63 г (0,01 моль) 2-[(4-метилфенил)амино]-1,4-нафтохинона в 40 мл EtOH при перемешивании добавляли 3,5 г (0,05 моль) гидроксиламина солянокислого в 35 мл 10% водного раствора гидроксида натрия. Реакционную смесь нагревали до 60°C 2,5 ч. По окончании реакции охлаждали до комнатной температуры. Реакционную массу выливали в смесь льда и воды, добавляли 25 мл 8% HCl. Осадок отфильтровывали, промывали водой, водным EtOH. Выход 2,48 г (89%), кристаллы оранжево-коричневого цвета, т.пл. 248-251°C (EtOH + диоксан 5:1). Вычислено, %: C 73.37; H 5.07; N 10.07. M 278. C₁₇H₁₄N₂O₂. Найдено, %: C 73.09; H 4.85; N 9.86. M 278.31. Спектр ЯМР ¹H, δ, м.д.: 2.3 с (3H, CH₃), 5.75 с (1H, H³), 7.25 м (4H, H^{2,3',5,6'}), 7.6 т (1H, H⁶), 7.7 т (1H, H⁷), 8.1 д (1H, H⁵), 8.6 с (1H, NH), 9.0 д (1H, H⁸), 13.5 с (1H, OH). Масс-спектр, m/z (I_{отн.}, %): 278 (47.85) [M]⁺, 261 (100), 246 (48.65), 130 (32.73).

2-Фениламино-1,4-нафтохинон-1-оксим

К раствору 2,00 г (0,008 моль) 2-фениламино-1,4-нафтохинона в 30 мл EtOH при перемешивании добавляли 2,00 г (0,03 моль) гидроксиламина солянокислого в 20 мл 10% водного раствора гидроксида натрия. Реакционную смесь нагревали до 60°C 2 ч. По окончании реакции охлаждали до комнатной температуры. Реакционную массу выливали в смесь льда и воды, добавляли 20 мл 8% HCl. Осадок отфильтровывали, промывали водой,

водным EtOH. Выход 1,95 г (92%), кристаллы темно-желтого цвета (после перекристаллизации приобретают коричневый цвет с золотым отливом), т.пл. 244-247°C (EtOH). Вычислено, %: С 72.72; Н 4.58; N 10.60. М 264. С₁₇Н₁₂Н₂О₂. Найдено, %: С 72.62; Н 4.48; N 10.36. М 264.29. Спектр ЯМР Н¹, δ, м.д.: 5.85 с (1Н, Н³), 7.23 т (1Н, Н^{4'}), 7.36 д (2Н, Н^{2',6'}), 7.44 т (2Н, Н^{3',5'}), 7.65 т (1Н, Н⁶), 7.7 т (1Н, Н⁷), 8.05 д (1Н, Н⁵), 8.65 с (1Н, NH), 9.0 д (1Н, Н⁸), 13.6 с (1Н, OH). Масс-спектр, m/z (I_{отн.}, %): 264 (24.72) [M]⁺, 247 (100), 130 (22.42).

2-Изобутиламино-3-хлор-1,4-нафтохинон-1-оксим

К раствору 2,63 г (0,01 моль) 2-изобутиламино-3-хлор-1,4-нафтохинона в 42 мл этилового спирта при перемешивании прибавляли в течение 5 мин раствор, состоящий из 2,47 г NaOH, 30 мл Н₂О, 2,5г NH₂OH·HCl. Реакционную массу выдерживали при температуре 50-60⁰С в течение 2 ч. Затем охлаждали до 20⁰С. Через 12 часов реакционную смесь выливали в охлажденный раствор, состоящий из 20 мл 8% HCl и 400 мл воды. Желтый осадок отфильтровывали и промывали водой, высушивали. Выход: 2,53 г (90,7%), кристаллы желтого цвета, т.пл. 171°C. Вычислено, %: С 60.32, Н 5.38, N 10.05. М 278,5. С₁₄Н₁₅О₂Н₂Cl. Найдено, % С 60.35, Н 5.42, N 10.12. Спектр ЯМР Н¹, δ, м.д.: 0.8-1.0 м (6Н, 2СН₃), 1.9 м (1Н, СН), 3.6 с (2Н, СН₂), 7.0 с (1Н, NH), 7.5-7.7 м (2Н, Н^{6,7}), 8.0 д (1Н, Н⁵), 8.7 д (1Н, Н⁸), 13.5 с (1Н, OH). Масс-спектр, m/z (I_{отн.}, %): 278 (22.32) [M]⁺, 261 (34.03), 235 (27.63), 218 (100), 130 (18.52), 41 (34.93).

2-Амино-3-хлор-1,4-нафтохинон-1-оксим

К раствору 2 г (0,01 моль) 2-амино-3-хлор-1,4-нафтохинона в 50 мл этилового спирта при перемешивании прибавляли в течение 5 мин раствор, состоящий из 3 г NaOH, 50 мл воды и 3 г NH₂OH·HCl. Реакционную массу выдерживали при температуре 50-60⁰С в течение 2 ч. Затем охлаждали до 20⁰С. Через 12 часов реакционную смесь выливали в охлажденный раствор, состоящий из 20 мл 8% HCl и 400 мл воды. Осадок отфильтровывали,

промывали водой, высушивали. Выход: 1,89 г (85 %), кристаллы желтого цвета, т.пл. 219-222°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 7.0 с (2H, NH_2), 7.5-7.7 м (2H, $\text{H}^{6,7}$), 8.1 д (1H, H^5), 8.9 д (1H, H^8), 13.7 с (1H, OH). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн.}}$, %): 222 (100) $[\text{M}]^+$, 130 (24.02), 102 (20.62), 75 (16.02).

α -Нитрозо- β -нафтол

В круглодонной трехгорлой колбе емкостью 1,5 л, снабженной капельной воронкой, термометром и мешалкой, растворяют 13,5 г (0,35 моля) едкого натра в 575 мл воды, нагревают до 45-50⁰, добавляют 48 г (0,33 моля) β -нафтола и слегка подогревают колбу до полного растворения β -нафтола. Затем колбу охлаждают до 0⁰ смесью льда с солью, при перемешивании добавляют 24 г (0,34 моля) нитрита натрия и медленно, в течение 50 минут – 1 часа, при перемешивании, по каплям вводят 106 г 78%-ной серной кислоты с такой скоростью, чтобы температура реакции не превышала 0⁰. По окончании прибавления кислоты (при этом реакционная смесь по пробе на лакмусовую бумажку должна иметь кислую среду) смесь выдерживают при перемешивании и температуре 0⁰ в течение 10 минут. Выпавший осадок отсасывают на воронке Бюхнера, промывают водой 8-10 раз (до исчезновения кислой реакции промывных вод) и сушат на воздухе на фильтровальной бумаге. Осадок, вначале ярко-желтый, по мере высушивания становится бурым. После двух дней сушки получают около 56 г продукта с Т.пл. 88-94⁰, содержащего еще около 10% воды. После дальнейшей сушки в эксикаторе в течение двух дней получают около 51 г α -нитрозо- β -нафтола. Выход 51 г (88 %) бурого продукта с Т.пл. 100-103⁰.

Для получения чистого α -нитрозо- β -нафтола реакционный продукт растворяют в 2 л 5%-ного раствора соды. Раствор фильтруют и при сильном перемешивании и охлаждении выделяют α -нитрозо- β -нафтол добавлением около 2 л 5% серной кислоты. Осадок отсасывают и сушат на воздухе. Т.пл. 104-106⁰. Выход составляет около 28% от веса α -нитрозо- β -нафтола, взятого для перекристаллизации [32].

m-Нитрозофенол

В круглодонной трехгорлой колбе емкостью 2 л, снабженной капельной воронкой, термометром и мешалкой, растворяют 31,3 г (0,33 моля) фенола в растворе 14 г (0,35 моля) едкого натра в 750 мл воды. Затем, при перемешивании, добавляют 28 г (0,4 моля) нитрита натрия. Реакционную смесь охлаждают до 5⁰ смесью льда с солью и медленно, в течение 1 часа, по каплям приливают раствор 78 г концентрированной серной кислоты в 210 мл воды, причем температура реакции должна быть не выше 5⁰. Раствор темнеет, и выделяется осадок бронзового цвета. Смесь выдерживают 2 часа, затем осадок отфильтровывают на воронке Бюхнера, промывают 5-6 раз холодной водой (порциями по 30-40 мл) и сушат между листами фильтровальной бумаги на воздухе или в эксикаторе. Выход составляет 33-35 г (80,5-85,4 %). *m*-Нитрозофенол – коричневый порошок, Т.пл. 125-130⁰ [32].

Глава IV. Методическая глава

IV.1. Анализ охвата темы: «Структурная изомерия в школьном и вузовском курсе химии»

Введение федеральных образовательных стандартов нового поколения (ФГОС) [48], несомненно, приведет к изменению всех составляющих школьного химического образования. Выделение предметных, метапредметных и личностных результатов в новых стандартах, по мнению их разработчиков, приведет к повышению качества образования в средней школе. Школьный учебник был и остается на сегодняшний день важнейшим методическим средством обучения, в котором содержание учебного курса представлено в полном виде.

После того, как в 2009 году итоговый учет результатов освоенных знаний безальтернативно осуществляется с помощью единого государственного экзамена и он же является единственным результатом, который учитывается при поступлении в ВУЗ, основной задачей всех школьных программ и всех линеек учебных материалов, направлен лишь на то, чтобы учащийся смог более успешно пройти этот контроль.

Тема «Изомерия» изучаются на уроках химии в 10 классе в первом разделе учебника по органической химии, где изучается теория химического строения А.М. Бутлерова, структурная и пространственная изомерия, основы номенклатуры органических веществ [5-7, 17,18,21,47].

Сравнительный анализ школьных учебников по химии (10 класс)

Автор	Учебник	Глава	Содержание урока	Лабораторный опыт	Демонстрация	Расчётные задачи
Кузнецова Н.Е., Гара Н.Н.	10 класс (базовый уровень)	Теоретические основы органической химии	Теория строения органических соединений (2 час)	-	-	-
Кузнецова Н.Е., Гара Н.Н.	10 класс (углубленный уровень)	Теоретические основы органической химии	Теория строения органических соединений (2 час)	-	1. Слайды, таблицы, кодограммы 2. Образцы органических веществ, материалов и изделий из них 3. Модели молекул органических веществ	-
Габриелян О.С.	10 класс (базовый уровень)	Теория строения органических соединений	Теория строения органических соединений (2 часа)	Изготовление моделей молекул органических соединений	-	-
Габриелян О.С.	10 класс (углубленный)	Строение и классификация	Изомерия в органической	-	Шаростержневые модели молекул	-

	й уровень)	органических соединений	химии и её виды (2 часа)			
			Обобщение и систематизация знаний по строению и классификации органических соединений (2 часа)	Изготовление моделей молекул веществ – представителей различных классов органических соединений	-	Решение задач на вывод формул органических соединений. Составление моделей молекул. Выполнение тестов. Подготовка к контрольной работе
Новошинский И.И., Новошинская Н.С.	10 класс	Введение в органическую химию	Введение в органическую химию (5 час)	-	1. Образцы органических веществ, изделия из них 2. Модели молекул бутана и изобутана	Нахождение молекулярной формулы газообразного углеводорода по его относительной плотности и массовой доле элементов или по данным о продуктах сгорания

Рудзитис Г.Е., Фельдман Ф.Г.	10 класс	Теоретические основы органической химии	Теоретические основы органической химии (3 час)	-	Образцы органических веществ и материалов. Модели молекул органических веществ. Растворимость органических веществ в воде и неводных растворителях. Плавление, обугливание и горение органических веществ. Примеры УВ в разных агрегатных состояниях	Нахождение молекулярной формулы органического соединения по массе (объему) продуктов сгорания.
---------------------------------	----------	---	---	---	---	--

Таким образом, во всех проанализированных учебниках тема: «Изомерия» представлена, но недостаточно полно. В связи с этим разработка элективного курса «Виды структурной изомерии в школьном курсе органической химии» для учащихся является актуальной.

При подготовке студентов вузов по учебной дисциплине органическая химия, количество часов отводимых на изучение данной дисциплины, безусловно зависит от учебного плана. Нами проанализированы средние по объему курсы органической химии (примерно 60 час. лекций и 60 час. практических занятий). Также проанализировав современные учебники по органической химии [19,27-30]. Заметим, что, как правило, вопросы таутомерии рассматриваются лишь фрагментарно. Рассматриваются кето-енольная, гидрозонная таутомерия, нитрозофенол – хинон-оксимная таутомерия. Вопросы фото-таутомерии (фотохимизм) практически не рассматриваются. Между тем, таутомерия заслуживает на наш взгляд большего внимания, поскольку это направление интересно как в теоретическом, так и в практическом плане. Поэтому считаем возможным, разработку небольшого специального курса по теме «Таутомерия в органической химии».

IV.2. Общие сведения о элективных курсах

Элективные курсы – обязательные курсы по выбору учащихся. Количество элективных курсов, которое предлагает школа учащимся, должно превышать такое количество, которое обязан выбрать школьник в соответствии с учебным планом каждого профиля. Основная задача элективных курсов состоит в том, чтобы более полно удовлетворять индивидуальные потребности и познавательные интересы старшеклассников, стать одним из главных средств построения индивидуальных образовательных программ [1].

Элективные курсы осуществляют три основных функции:

- «надстройки» профильного курса, когда такой дополненный профильный курс становится в полной мере углубленным (а школа /класс/, в котором он изучается, переходит в традиционную школу с углубленным изучением некоторых предметов);
- развивают содержание одного из базисных курсов, изучение которого выполняется на минимальном общеобразовательном уровне, что позволяет подкреплять изучение смежных учебных предметов на профильном уровне или получить дополнительную подготовку для сдачи единого государственного экзамена по выбранному предмету на профильном уровне;
- способствует удовлетворению познавательных интересов в разных областях деятельности человека.

Можно условно выделить следующие типы элективных курсов.

1. *Предметные курсы*, задача которых – углубление и расширение знаний по предметам, входящих в базовый учебник школы. В свою очередь, предметные элективные курсы можно разделить на несколько групп:

- Элективные курсы повышенного уровня, направленные на углубление того или иного учебного предмета, имеющие как тематическое, так и временное согласование с этим учебным предметом. Выбор такого элективного курса делает возможным изучить выбранный предмет не на профильном, а на углубленном уровне. Тогда все разделы курса, углубляются более или менее равномерно.
 - Элективные курсы, в которых углубленно изучаются отдельные разделы основного курса, входящие в обязательную программу этого предмета.
 - Элективные курсы, в которых углубленно изучаются отдельные разделы основного курса, не входящие в обязательную программу этого предмета.
 - Прикладные элективные курсы, цель которых – приобщение учащихся с важнейшими путями и методами применения знаний на практике, развитие интереса учащихся к современной технике и производству.
 - Элективные курсы, посвященные изучению методов познания природы.
 - Элективные курсы, посвященные истории предмета, как входящего в учебный план школы (история физики, биологии, химии, географических открытий), так и не входящего в него (история астрономии, техники, религии и др.).
 - Элективные курсы, посвященные изучению методов решения задач (математических, физических, химических, биологических и т.д.), составлению и решению задач по принципу физического, химического, биологического эксперимента [1].
2. *Межпредметные* элективные курсы, цель которых – объединение знаний учащихся о природе и обществе.
3. *Элективные курсы по предметам, не входящим в базисный учебный план.*

Элективные курсы, хотя и отличаются целями и содержанием, но во всех случаях они должны подходить запросам учащихся, которые их выбирают.

При проведении элективных курсов можно использовать новые технические возможности, например, электронные учебные пособия. Это обусловлено меньшей наполняемостью групп и большей общностью интересов школьников. В настоящее время имеется достаточно большое количество весьма качественных CD – дисков, создаются электронные библиотеки, разрабатывается методика использования электронных материалов как на уроках, так и в процессе самообразования.

Следует отметить, что в плане профильного обучения четко обозначено:

- Элективные курсы – обязательные для посещения курсы по выбору учащихся, входящие в состав профиля обучения на старшей ступени школы.
- Элективные курсы осуществляются за счет школьного компонента учебного плана, предназначены для содержательной поддержки изучения основных профильных предметов или служат для внутрипрофильной специализации обучения и для построения индивидуальных образовательных траекторий.
- Количество элективных курсов должно быть избыточно по сравнению с числом курсов, которые обязан выбрать учащийся [48].

Элективные курсы должны быть направлены на решение следующих задач:

- способствовать самоопределению ученика и/или выбору дальнейшей профессиональной деятельности;

- создавать положительную мотивацию обучения на планируемом профиле;
- ознакомить учащихся с ведущими для данного профиля видами деятельности;
- активизировать познавательную деятельность школьников;
- повысить информационную и коммуникативную компетентность учащихся [49].

IV.3. Разработка элективного курса «Виды структурной изомерии в школьном курсе органической химии»

Пояснительная записка

Большое значение для успешной реализации задач школьного химического образования имеет предоставление учащимся возможности изучения химии на занятиях элективного курса, содержание которого предусматривает расширение и упрочнение знаний, развитие познавательных интересов, целенаправленную предпрофессиональную ориентацию старшеклассников.

Элективный курс «Виды структурной изомерии в школьном курсе органической химии» составлен для учащихся 10 классов и рассчитан на 17 часов. Программа курса является дополнительной к основному блоку школьной программы, в котором на изучение темы «Изомерия» отводится от 2-3 часов по разным программам обучения. Данный курс актуален тем, что в едином государственном экзамене (ЕГЭ) присутствуют задания (А13) на тему структурной изомерии. С данным заданием справляются 60-65 % выпускников (2016г) [11].

Особенность данного курса заключается в том, что занятия идут параллельно с изучением курса органической химии в десятом классе, что позволит учащимся одиннадцатых классов на заключительном этапе обучения углубить и систематизировать знания учащихся по органической химии [11].

Цель элективного курса: систематизировать и обобщить знания учащихся по органической химии, конкретно в области изомерии органических веществ.

Задачи образовательные:

- расширение и углубление знаний учащихся о строении органических соединений, химических реакциях в органической химии и механизмах их протекания, а также понимания роли химической науки в разработке, производстве и применении различных органических соединений;
- формирование навыков исследовательской деятельности
- применение полученных знаний и умений для решения практических задач.

Задачи развивающие:

- продолжить развитие познавательных интересов и интеллектуальных способностей обучающихся;
- развитие логического мышления, умения сравнивать, сопоставлять, делать выводы, устанавливать причинно-следственные связи.

Задачи воспитательные:

- формирование умений и навыков комплексного осмысления знаний, развитие познавательных и интеллектуальных способностей учащихся, умений самостоятельно приобретать знания;
- формирование устойчивого интереса и мотивации к изучению основ химической науки
- формирование навыков самостоятельной работы, в парах, в группах;

Содержание курса рассчитано на 17 часов, из них практических занятий (решение проверочных работ – 1 час., выполнение тестовых заданий – 1 час., решение контрольных работ – 1 час, доклад – 1 час) -4 час.; экскурсий-3 час.; семинаров – 4 час.; лекций – 6 час.

Экскурсии, семинарские занятия позволяют учителю активизировать учебный процесс, а обучающимся совершенствовать умения и навыки, необходимые для проведения химического эксперимента, развития логического мышления, организации самостоятельной познавательной деятельности, умения выдвигать гипотезы и приходить к правильным умозаключениям. Теоретические знания и навыки, полученные в ходе исследований, позволят обучающимся не только расширить свои знания по химии, но и лучше разобраться в процессах, протекающих в живых организмах и вокруг нас.

Методы обучения: словесный, практический, объяснительно-иллюстративный, исследовательский.

Формы обучения: компьютеризированная лекция, семинар, проверочная работа, тестирование, обсуждение, лабораторная работа, конференция, экскурсия.

Таблица 5

Учебно-тематическое планирование элективного курса «Виды структурной изомерии в школьном курсе органической химии»

№	Тема урока	Количество часов	Форма проведения	Образовательный результат
1	Введение в органическую химию	1	Компьютеризированная лекция	Опорный конспект
2	Номенклатура органических веществ и их строение	2	Семинар	Опорный конспект, модель строения молекулы
3	Виды структурной изомерии	2	Компьютеризированная лекция	Опорный конспект
4	Таутомерия	2	Компьютеризированная лекция	Опорный конспект
5	Составление структурных формул изомеров	1	Проверочная работа	Решение проверочной работы

	органических веществ, номенклатура			
6	Решения заданий ЕГЭ	1	Тестирование, обсуждение	Решение тестов
7	Хиноны – потенциальные таутомеры	1	Компьютеризированная лекция	Опорный конспект
8	Оборудование химической лаборатории	2	Семинар	Доклады с презентаций
9	Синтез 4-нитрозофенола. Растворимость 4- нитрозофенола в этилацетате и хлороформе. Понятие цветности органических веществ	3	Экскурсия в лабораторию тонкого органического синтеза на базе КГПУ им. В. П. Астафьева	Отчет
10	Контрольный урок	1	Контрольная работа	Решение контрольной работы
11	Подведение итогов	1	Конференция	Доклад
	Итого:	17		

Содержание рабочей программы

Урок 1. Введение в органическую химию (1 час)

История органической химии. Распространенность органических веществ и их численность. Значение органической химии. (Приложение №2).

Урок 2. Номенклатура органических веществ и их строение (2 часа)

Теория химического строения органических соединений А. М. Бутлерова. Классификация органических соединений и их номенклатура. Демонстрация моделей веществ.

Урок 3. Виды структурной изомерии (2 часа)

Понятие «Изомерия». Рассмотрение видов изомеризации.

Урок 4. Таутомерия (2 часа)

Понятие «Таутомерия». История формирования понятия таутомерия. Рассмотрение её видов.

Урок 5. Составление структурных формул изомеров органических веществ, номенклатура (1 час)

Проверочная работа, включающая задания на написание структурных формул изомеров органических соединений, а также их номенклатура.

Урок 6. Решения заданий ЕГЭ (1 час)

Решений заданий ЕГЭ А13.

Урок 7. Хиноны – потенциальные таутомеры (1 час)

Что такое хиноны. Где присутствуют хиноны. Изомеры хинонов. История получения 1,4-бензохинона.

Урок 8. Оборудование химической лаборатории (2 часа)

Оборудование в лаборатории. Химическая посуда и правила работы с ней. Нагревательные приборы и правила работы с ними. Правила взвешивания, измерения объема жидкости. Правила сборки установок.

Урок 9. Синтез 4-нитрозофенола. Растворимость 4-нитрозофенола в этилацетате и хлороформе (3 часа).

Экскурсия в лабораторию тонкого органического синтеза на базе КГПУ им. В. П. Астафьева. Подготовка к проведению эксперимента: изучение методики синтеза вещества, поиск в справочной литературе свойств синтезируемого и используемых веществ. Выделение продуктов реакции. Проведение необходимых расчетов. Растворимость 4-нитрозофенола в этилацетате и хлороформе, рассмотрение изменения окраски. Понятие цветности органических веществ. (Приложение №3).

Урок 10. Контрольный урок (1 час)

Решение контрольной работы учащимися. (Приложение №1).

Урок 11. Подведение итогов (1 час)

Конференция с устными докладами учащихся, отражающих их личные достижения в освоении курса «Виды структурной изомерии в школьном курсе органической химии». В докладе используются результаты синтеза 4-нитрозофенола.

Разработанная программа элективного курса «Виды структурной изомерии в школьном курсе органической химии» актуальна, поскольку данная тема входит в состав заданий единого государственного экзамена а времени, отведенного на изучение данного раздела даже в профильном классе недостаточно для того, чтобы иметь полное представление о данной теме.

Выводы

1. Синтезирована новая группа производных нафтохинонмонооксимов - 2-R-4,5-диоксонафто[2,1-d][1,3]оксазол-4-оксимы, а также получен ряд 2-арил(алкил)амино-1,4-нафтохинон-1-оксимов.
2. Изучены электронные спектры поглощения полученных веществ в растворителях различной полярности.
3. Установлено, что исследуемые нафтохиноноксимы в отличие от бензохиноноксима существуют в оксимной, а не в нитрозоформе.
4. Разработан элективный курс «Виды структурной изомерии в школьном курсе органической химии» для учащихся 10 классов, а также приведено учебно-тематическое планирование данного курса.

Список использованных источников и литературы

1. Аршанский Е.Я. Предпрофильная подготовка учащихся основной школы по химии. / Е.Я. Аршанский // Химия. - 2006.-№18. С.4-11.
2. Бочарова Е.А., Горностаев Л.М., Грицан Н.П., Гурова Т.Н. ЖОрХ. 2010, 46, 1635.
3. Габриелян О.С. Химия. Базовый уровень. 10—11 классы: рабочая программа к линии УМК О. С. Габриеляна: учебно-методическое пособие. — М. : Дрофа, 2017. — 76 с.
4. Габриелян О.С. Химия. Углубленный уровень. 10—11 классы: рабочая программа к линии УМК О. С. Габриеляна: учебно-методическое пособие. — М.: Дрофа, 2017. — 126 с.
5. Габриелян О.С. Химия. 10 класс (базовый уровень). . — М. : Дрофа, 2017. — 192 с.
6. Габриелян О.С., Пономарев С.Ю., Остроумов И.Г. Химия. 10 класс (углубленный уровень). — М. : Дрофа, 2017. — 368 с.
7. Горностаев Л.М., Лаврикова Т.И., Булакова Н.А., Арнольд Е.В. Физико-химические методы исследования хинонов и хиноидных соединений: методическое пособие / Л.М. Горностаев, Т.И. Лаврикова, Н.А. Булгакова, Е.В. Арнольд; Краснояр. гос. пед. ун-т им. В.П. Астафьева. – Красноярск, 2007. – 115 с.
8. Горностаев Л.М. Избранные главы химии хинонов и хиноидных соединений: монография / Краснояр. гос. пед. ун-т им. В.П. Астафьева. – Красноярск, 2013. – 156 с.
9. Горностаев Л.М. Прикладная химия хинонов и хиноидных соединений: монография / Краснояр. гос. пед. ун-т им. В.П. Астафьева. – Красноярск, 2016. – 114 с.
10. Доналдсон Н. Химия и технология соединений нафталинового ряда. - М.: Госхимиздат, 1969. 656 с.

11. Идт О.В., Горностаев Л.М. Разработка элективного курса по теме «Виды структурной изомерии в школьном курсе органической химии» [Текст] / О.В. Идт, Л.М. Горностаев // IX Всероссийская (с международным участием) научно-методическая конференция, КГПУ им. В.П. Астафьева.- Красноярск 2017. с. 63-66.
12. Идт О.В., Талдыкина Д.С., Нуретдинова Э.В., Халявина Ю.Г. Изучение структуры некоторых 1,2- и 1,4- нафтохинонмонооксимов / О.В. Идт, Д.С. Талдыкина, Э.В. Нуретдинова, Ю.Г. Халявина // Материалы XI межрегиональной научно-практической конференции, посвящённой 150-летию Российского химического общества им. Д.И. Менделеева. – Красноярск 2018.с. 59-66.
13. Ингольд К. Теоретические основы органической химии. – Пер. с англ. - М.: 1973. – 658 с.
14. Каррер П., Будковская Н.Г., Пеккель В.А. и др. Курс органической химии. - Пер. с нем. – Л.: 1960. – 72 с.
15. Кузнецова Н. Е., Гара Н.Н. Химия. Рабочая программа. Базовый уровень: 10— 11 классы. — М.: Вентана-Граф, 2017. — 68 с.
16. Кузнецова Н. Е., Гара Н.Н. Химия. Рабочая программа. Углублённый уровень: 10—11 классы. — М.: Вентана- Граф, 2017. — 69 с.
17. Кузнецова Н.Е., Гара Н.Н. Химия. 10 класс (базовый уровень). – М.: Вентана-Граф, 2017. – 320 с.
18. Кузнецова Н.Е., Гара Н.Н., Титова И.М. Химия. 10-11 класс (углублённый уровень). – М.: Вентана-Граф, 2017. – 448 с.
19. Ким А.М. Органическая химия. Учебное пособие. — 4-е изд., испр. и доп. — Новосибирск: Сибирское университетское издательство, 2004. — 844 с.

20. Несмеянов А.Н., Несмеянов Н.А. Начало органической химии: Т. 2. М.:Издательство «Химия», 1970. 824 с.
21. Новошинский И.И., Новошинская Н.С. Органическая химия. 11 (10) класс (углубленный уровень). – М.: Русское слово, 2013.
22. Пальм В. А. Учебное пособие для университетов. - М: Высшая школа, 1974. - 446 с.
23. Светлякова О.В., Горностаев Л.М. Виды структурной изомерии в школьном и вузовском курсе органической химии / О.В. Светлякова, Л.М. Горностаев // XVIII Международный научно-практический форум студентов, аспирантов и молодых ученых, посвященный 85-летию КГПУ им. В.П. Астафьева, КГПУ им. В.П. Астафьева.- Красноярск 2017.с. 136-139.
24. Степанов Б.И. Введение в химию и технологию органических красителей. – М.: Химия, 1971. – 448 с.
25. Талдыкина Д.С., Светлякова О.В., Арнольд Е.В. Новые данные об оксимировании 2-амино-1,4-нафтохинонов / Д.С. Талдыкина, О.В. Светлякова, Е.В. Арнольд // Материалы X юбилейной Межрегиональной научно-практической конференции, посвященной 85-летию КГПУ им. В.П. Астафьева, КГПУ им. В.П. Астафьева.- Красноярск 2017.с. 126-130.
26. Терентьев А.П., Потапов В.М. Основы стереохимии.- 2-е изд., перераб. и доп. - М.: Химия, 1988. – 464 с.
27. Травень В. Ф. Органическая химия. Т. 1. / В. Ф. Травень. -М.: Академкнига, 2014. – 401 с.
28. Травень В. Ф. Органическая химия. Т.2. / В. Ф. Травень. -М.: Академкнига, 2014. – 550 с.
29. Травень В. Ф. Органическая химия. Т. 1. / В. Ф. Травень. -М.: Академкнига,2014. – 391 с.
30. Тюкавкина Н.А. Органическая химия : учебник / Н. А. Тюкавкина [и др.] ; под ред. Н. А. Тюкавкиной. - М. : ГЭОТАР-Медиа, 2015. - 640 с.

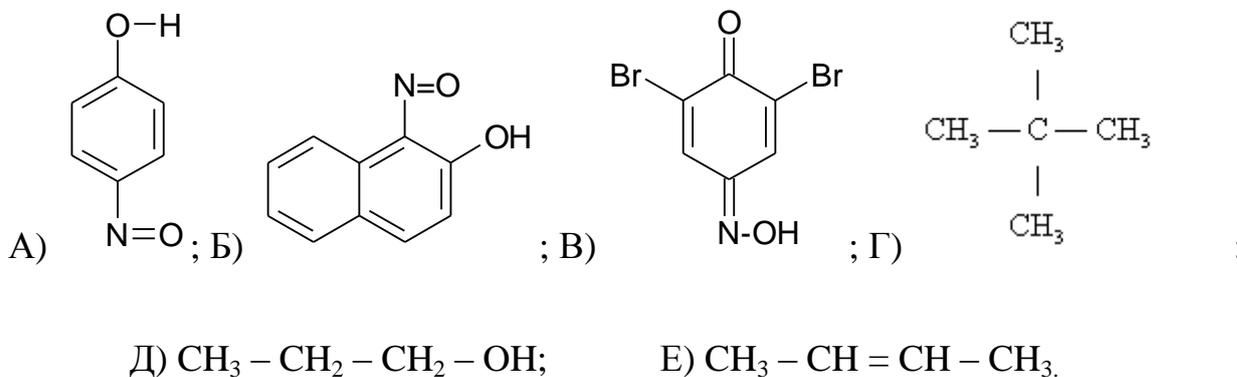
31. Фойер Г. Химия нитро- и нитрозогрупп: Т. 1. Пер. с англ. – М.: Мир, 1972. – 536 с.
32. Шпанова В.В. Препаративная органическая химия [Текст] / Перевод с польского В. В. Шпанова и В. С. Володиной; Под общ. ред. д-ра хим. наук Н. С. Вульфсона. - 2-е изд., испр. и доп. - Москва; Ленинград: Химия, 1964. – 907 с.
33. *Baltazzi E., Compt. Rend., 232, 986 (1951).*
34. *Burawoy A., Cais M., Chamberlain J. T., Liversedge F., Thompson A. R., J. Chem. Soc., 1955, 3727.*
35. Goldschmidt, Schmid, Ber., 1884, 17, 2060, 2066.
36. *Norris R. K., Sternhell S., Australian J. Chem., 19, 841 (1966).*
37. Norris R.K., Sternhell S. Aust. J. Chem., 25, P. 2621-2629. (1972).
38. Norris R.K., Sternhell S. Aust. J. Chem., 22, P. 935. (1969).
39. *Ramart-Lucas P., Martynff M., Grumez M., Chauvin M., Bull. Soc. chim. Fr., 15, 571 (1948); 16, 901 (1949).*
40. A. Schors, A. Kraaijeveld, E. Havinga/ Studies on tautomerism V. 1955. vol. 74. P. 1243-1261.
41. Sur l'oximation de la 2-oxy-et de la 2-anilino-1,4-naphtoquinone / Goldstein H., Grandjean Ph. vol. 43. № 9. P. 468-475.
42. Synthesis and antiproliferative evaluation of certain iminonaphto[2,3-*b*]furan derivatives / Chih-Hua Tseng [et al.] // Bioorganic & Medicinal Chemistry, 2010. № 18. P. 5172—82.
43. Synthesis, characterization, in vitro anticancer activity, and docking of Schiff bases of 4-amino-1,2-naphtoquinone / S. Shukla [et al.] // Medicinal Chemistry Research, 2013. № 22. P 1604-17.
44. *Shimura H., Nippon Kagaku Zasshi, 82, 641 (1961).*
45. *Tewari K. S., Naturwissenschaften, 46, 445 (1959).*
46. Zaware, Santosh B., Rane, Sandhya Y., Gonnade, Rajesn G., Srinivas, Darbha// New Journal of Chemisrty. 2011. vol. 35. № 8. P. 1615-23.

47. Рудзитис Г.Е., Фельдман Ф.Г. Химия. 10 класс (базовый уровень). – М.: Просвещение, 2014.
48. Федеральный закон «Об образовании в Российской Федерации» от 29 декабря 2012 г. [Электронный ресурс]. URL: <http://минобрнауки.рф> (дата обращения 15.10.17).
49. Вопросы интернет образования. Элективные курсы как содержательная основа профильного образования [Электронный ресурс]. URL: http://vio.uchim.info/Vio_58/cd_site/articles/art_4_7.htm (дата обращения 15.10.17).
50. Социальная сеть работников образования [Электронный ресурс]. URL: <https://nsportal.ru/shkola/khimiya/library/2015/02/09/rabochaya-programma-po-khimii-dlya-10-11-klassov-bazovyy-uroven-2> (дата обращения 15.10.17).
51. Химик сайт о химии. Таутомерия [Электронный ресурс]. URL: <http://www.xumuk.ru/organika/20.html> (дата обращения 05.12.17)
52. Химик сайт о химии. Хиноны и их производные [Электронный ресурс]. URL: <http://www.xumuk.ru/vvp/2/519.html> (дата обращения 23.03.17).
53. Статьи Соросовского Образовательного журнала в текстовом формате [Электронный ресурс]. URL: <http://www.pereplet.ru/obrazovanie/stsoros/76.html> (дата обращения 23.04.18).

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение №1. Итоговая контрольная работа

№1. Представлены вещества:



- 1) Назовите его;
- 2) Укажите класс, к которому относится данное вещество;
- 3) Укажите вид изомеризации данных веществ.

№2. Напишите структурные формулы соединений, названия которых:

- А) 4-нитрозо-3,5-дибромфенол;
- Б) гексин -2;
- В) 1-нитрозо-2-нафтол;
- Г) пропановая кислота;
- Д) бутаналь.

№3. Сколько алкенов могут быть изомерны 3,4-диметилпентен-2? Напишите структурные формулы этих алкенов и назовите их.

№4. Изомером пропаналя является:

- А) $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2\text{OH}$;
- Б) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{O}$;
- В) $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{O}$;

Г) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$.

№5. Соединения бутанол-1 и 2-метилпропанол-2 являются

- А) гомологами;
- Б) структурными изомерами;
- В) геометрическими изомерами;
- Г) одним и тем же веществом.

№6. Для пентанола не характерна изомерия:

- А) геометрическая;
- Б) углеродного скелета;
- В) положения гидроксильной группы;
- Г) межклассовая.

№7. Геометрические (цис-транс-) изомеры имеет:

- А) 2-метилбутен-1;
- Б) пентен-2;
- В) пропин;
- Г) бутан.

№8. Соединения бутанол-1 и 2-метилпропанол-2 являются

- 1) гомологами;
- 2) структурными изомерами;
- 3) геометрическими изомерами;
- 4) одним и тем же веществом.

№9. Бутен-1 и 2-метилпропен являются

- 1) одним и тем же веществом;
- 2) гомологами;
- 3) структурными изомерами;
- 4) геометрическими изомерами.

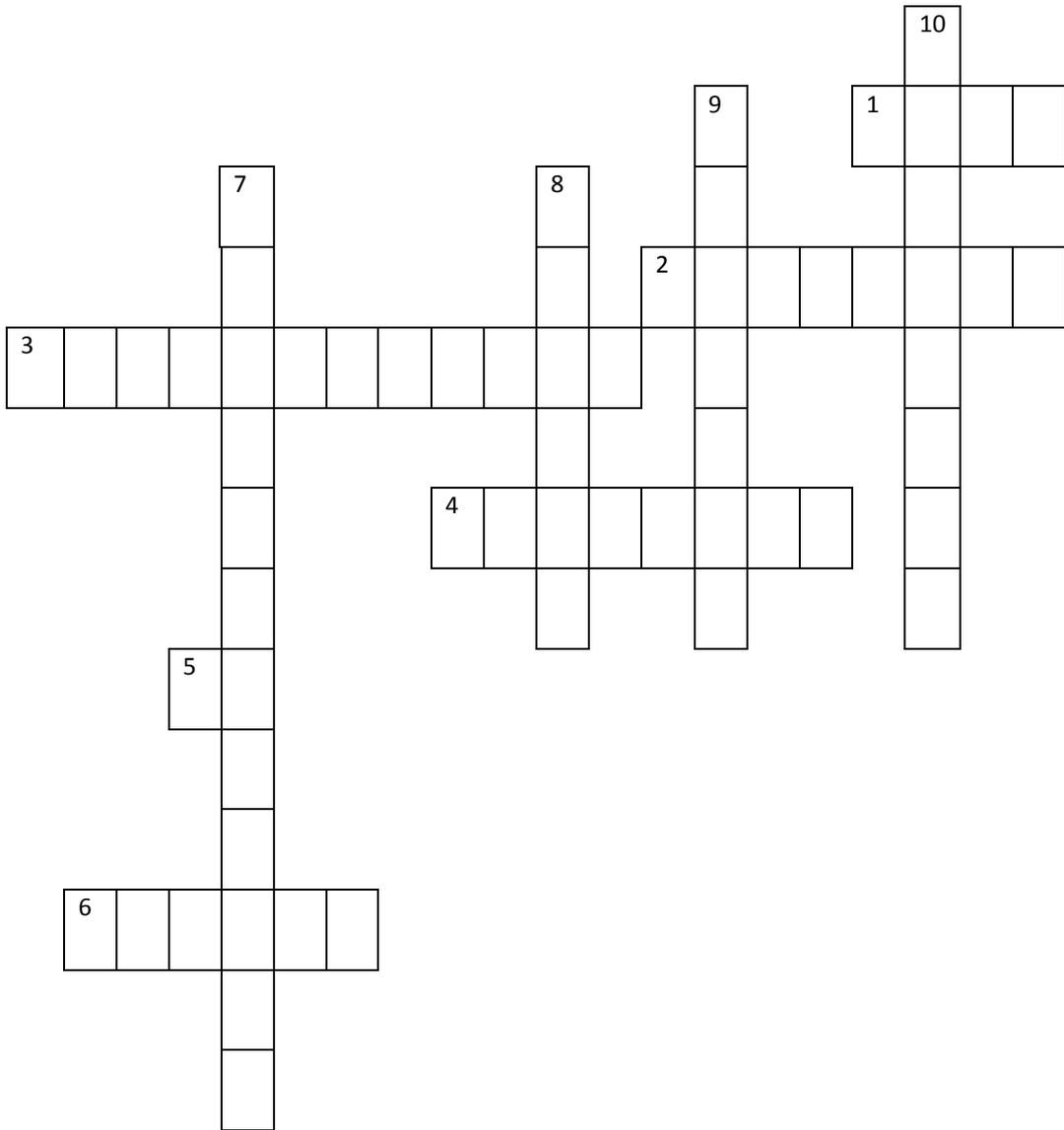
№10. Заполните кроссворд

По горизонтали:

1. $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ (этен).
2. CH_4 и C_2H_6 по отношению друг к другу (гомологи).
3. Процесс взаимодействия электронных орбиталей, приводящий к их выравниванию по форме и энергии (гибридизация).
4. Автор ТХС (Бутлеров).
5. Приставка в названии вещества
 $\text{CH}_3\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$ (ди).
6. Межклассовые изомеры альдегидов (кетоны).

По вертикали:

7. Органические вещества, в молекулах которых одновременно присутствуют
 NH_2 – и COOH – группы (аминокислоты).
8. К какому классу органических веществ принадлежит $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{OH}$ (спирты).
9. Бутан и метилпропан по отношению друг к другу (изомеры).
10. От чего зависят свойства органических веществ (от строения).



Приложение №2. Примерный план-конспект урока

Урок 1. Введение в органическую химию

Цель урока: актуализация и структурирование знаний учащихся об органической химии и определение основных направлений работы элективного курса.

Задачи:

- Изучить историю органической химии.
- Дать понятие о предмете органическая химии – органических веществ (природных, искусственных, синтетических).
- Раскрыть роль органической химии в жизни современного общества.

Ход урока:

Организационный этап. Приветствие учащихся, знакомство с программой курса. Тест на первичные знания об органической химии.

Мотивация

Общая численность органических веществ в настоящее время составляет более 26 млн веществ, причем каждый год число их увеличивается на 200-300 тыс. новых соединений. При том, общее число неорганических соединений не превышает 700 тыс. Таким образом, число органических веществ в десятки раз превышает число неорганических. Чем обусловлено такое многообразие органических веществ? В чем их особенность? На эти вопросы мы постараемся ответить на сегодняшнем уроке.

Операционно-исполнительский этап:

Компьютеризированная лекция: история органической химии; понятие органической химии; распространение и применение органических веществ.

Рефлексивно-оценочный этап:

Письменный ответ учащихся на следующий вопрос:

«Я буду посещать элективный курс «Виды структурной изомерии в школьном курсе органической химии» для того, чтобы»

Домашнее задание: в группах по 4-5 человек подготовить материал об области применения органических веществ.

Приложение №3. Примерный план-конспект урока

Урок 9. Синтез 4-нитрозофенола. Растворимость 4-нитрозофенола в этилацетате и хлороформе

Цель урока: Расширение знаний учащихся о 4-нитрозофеноле, получение лабораторного опыта.

Задачи:

- Продолжить формирование умений пользоваться литературными источниками и раздаточным материалом (инструктивные карточки).
- Продолжить формирование умений работы с оборудованием химико-аналитической лаборатории.
- Продолжить развитие навыков самостоятельной работы.
- Продолжить формирование процессов мыслительной деятельности: анализ, синтез, сравнение, умозаключение.

Место: ауд. 5-28 кафедры химии КГПУ им. В.П. Астафьева.

Методы: словесные – лекция с элементами беседы; наглядные – презентация, учебные видеофильмы; практические – проведение лабораторной работы.

Оборудование и реактивы: ПК, мультимедийный проектор, инструктивные карточки, 4-нитрозофенол, этилацетат, хлороформ, пробирки, стеклянные палочки.

Ход урока:

Теоретическая часть:

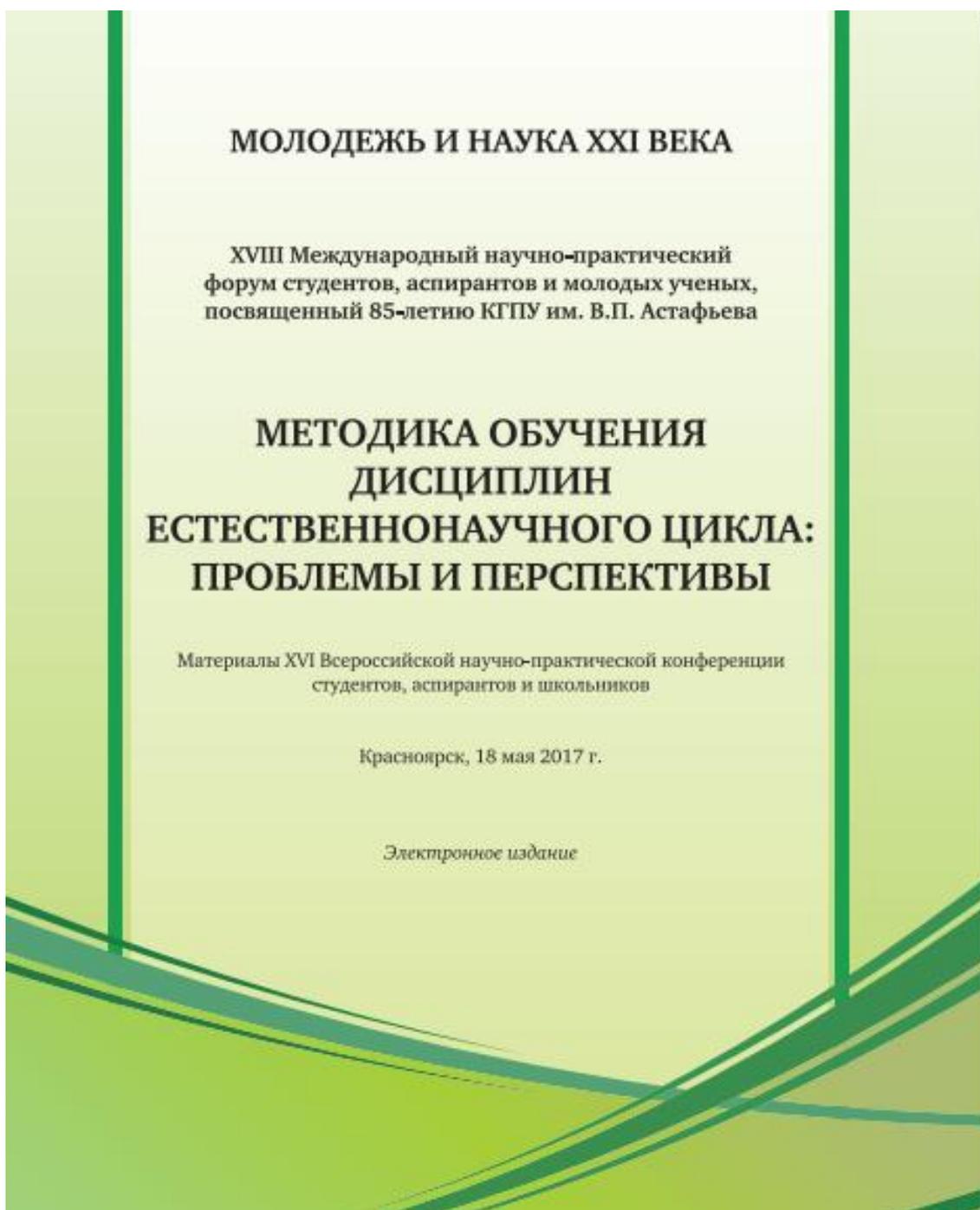
- организационный момент, приветствие;
- актуализация знаний;

- постановка цели и задач;
- лекция с элементами беседы с использованием слайдов презентации и фрагментов учебных видеофильмов;
- подведение итогов (обобщение полученных теоретических сведений);
- рефлексия, постановка цели и задач для практической части занятия.

Практическая часть:

- инструктаж по технике безопасности;
- самостоятельная работа учащихся с инструктивными карточками;
- выполнение лабораторной работы;
- отчет учащихся о проделанной работе.

Приложение №4. Публикации магистранта за период обучения



ВИДЫ СТРУКТУРНОЙ ИЗОМЕРИИ В ШКОЛЬНОМ И ВУЗОВСКОМ КУРСЕ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

TYPES OF STRUCTURAL ISOMERY IN THE SCHOOL AND HIGH SCHOOL OF ORGANIC CHEMISTRY

О.В. Светлякова

*Красноярский государственный педагогический университет
им. В.П. Астафьева*

*Научный руководитель Л.М. Горностаев, доктор химических наук,
профессор, зав. кафедрой химии,
Красноярский государственный педагогический университет
им. В.П. Астафьева*

O.V. Svetljakova

*Krasnoyarsk state pedagogical university named after V.P. Astafiev
Scientific adviser L.M. Gornostaev, Doctor of chemical sciences, professor, head.
Department of Chemistry, Krasnoyarsk state pedagogical university
named after V.P. Astafiev*

Структурная изомерия, таутомерия, органическая химия, изомер, оксим, хинон, химия.
В статье изложен анализ учебников и программ по химии 10–11 классов с целью выяснения наличия и полноты изучения темы «Структурная изомерия», а также анализ программ УМКД для студентов-бакалавров направления подготовки 050100.62 Педагогическое образование, профиль Химия и экология, Биология и химия с целью определения наличия темы «Структурная изомерия» в учебном плане студентов химического профиля.

Structural isomerism, tautomerism, organic chemistry, isomer, oxime, quinone, chemistry.
The article analyzes the textbooks and chemistry programs of grades 10–11 with the aim of ascertaining the existence and completeness of the study of the topic «Structural isomerism», as well as the analysis of the curriculum for students-bachelors in the field of preparation 050100.62 Pedagogical education, profile Chemistry and Ecology, Biology and Chemistry in order to determine the availability of the topic «Structural isomerism» in the curriculum of students in the chemical profile.

Цель: расширение знаний у обучающихся и учащихся в области структурной изомерии.

В школьном и вузовском курсе органической химии недостаточно внимания уделяется такому виду изомерии, как таутомерия. Поэтому требуется углубленное изучение этого вида изомерии. Следует учесть, что вопросам изомерии и таутомерии уделяется недостаточно внимания в учебниках и учебно-методических пособиях.

Введение федеральных образовательных стандартов нового поколения (ФГОС), с одной стороны, несомненно, приведет к изменению всех состав-

ляющих школьного химического образования. В процессе изучения курса химии ученик средней общеобразовательной школы должен научиться анализировать и объективно оценивать жизненные ситуации, связанные с веществами, иметь навыки безопасного обращения с теми из них, которые используются в повседневной жизни. В настоящее время выпускник общеобразовательной школы при написании Единого государственного экзамена (ЕГЭ) сталкивается в разделе А13 с заданиями по теме «Структурная изомерия». При выполнении этого раздела школьники имеют мало информации, затрудняются применять предметные знания для решения задания, так как в учебно-методическом материале недостаточно освещена данная тема. Выделение предметных, метапредметных и личностных результатов в новых стандартах, по мнению их разработчиков, приведет к повышению качества образования в средней школе. Школьный учебник был и остается на сегодняшний день важнейшим методическим средством обучения, в котором бы содержание учебного курса представлялось в полном виде.

Данная тема актуальна тем, что в Едином государственном экзамене (ЕГЭ) присутствуют задания по теме «Структурная изомерия». Таутомерия связана с многими химико-технологическими процессами, особенно в области синтеза лекарственных веществ и красителей (производство витамина С – аскорбиновой кислоты и др.). Очень важна роль таутомерии в процессах, протекающих в живых организмах, например, кольчато-цепная (оксо-окси-) таутомерия характерна для моносахаридов. Сахара существуют в кольчатых (циклических) и цепных формах, находящихся в растворе в динамическом равновесии. Обычно циклические формы моносахаридов преобладают над открытой цепной формой. Например, известно, что в водных растворах глюкозы находится, главным образом, в виде α - и β - глюкопираноз, в меньшей степени – в виде α - и β -глюкофураноз и совсем небольшое количество глюкозы – в виде открытой, альдегидной формы (0.024 %). В целом пиранозные формы резко преобладают над фуранозными формами. Несмотря на это, данная тема мало изучается в школьном курсе, а точнее, поверхностно. В учебно-методических пособиях содержится мало материала, касающегося таутомерии, не разработаны практические задания. Хотелось бы изучать данную тему более углубленно, рассматривая все ее аспекты.

В данной работе хотелось бы рассмотреть более подробно тему таутомерии в школьном и вузовском курсе органической химии.

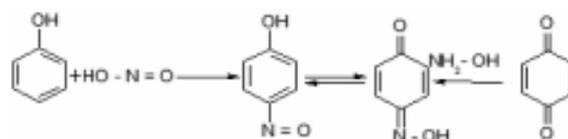
Для решения данной проблемы мы рассмотрели такие пути решения:

- 1) в теоретическое содержание уроков вставлять материал про таутомерию;
- 2) решение задач, связанных со структурной изомерией;
- 3) проведение внеклассных и внеурочных (в том числе экспериментальных) занятий;
- 4) вовлечение учащихся в процесс составления задач будет способствовать эффективному формированию универсальных учебных действий;
- 5) разработка методических материалов для использования их на уроках.

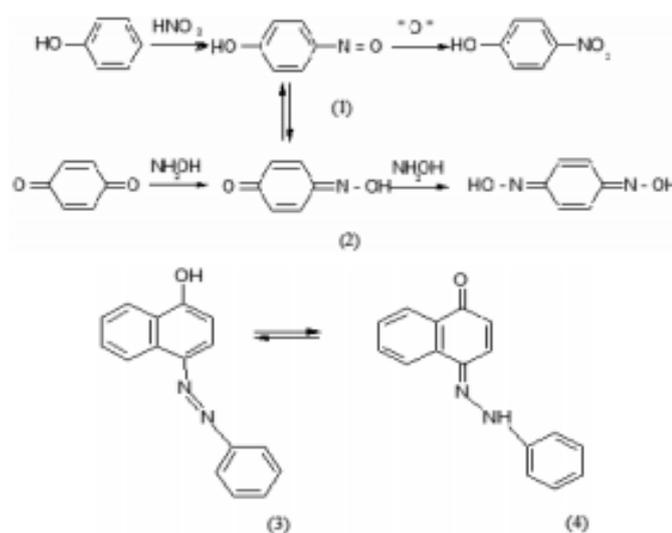
Явление, когда вещество может существовать в виде нескольких изомерных форм, легко переходящих друг в друга и находящихся в динамическом равновесии, называют таутомерией. Переходящие друг в друга формы называются таутомерами, а их взаимный переход – таутомерным превращением. Таутомерные превращения характерны для многих классов органических соединений [1].

Полагаем, что в условиях школьного эксперимента это явление можно рассмотреть на примере нитрозофенол – хиноноксимной таутомерии.

Это явление было обнаружено еще в конце XIX в., когда химики, исходя из разных исходных веществ получили одно и то же соединение:



Объяснение этому явлению сделал немецкий химик Конрад Лаар. В 1885 г. К. Лаар опубликовал свой классический труд «О возможности нескольких формул строения для одного и того же соединения». В нем он обратил внимание на возможность для одного и того же вещества соединить в себе свойства двух изомеров и приводил примеры, известные в то время, в том числе указывал на идентичность *p*-нитрозофенола (1) с хиноноксимом (2) и бензолазо- α -нафтола (3) с фенилгидразоном- α -нафтохинона (4) [3]:



К. Лаар высказал предположение, что водород, переход которого дает приведенные пары изомеров, занимает среднее положение между двумя возможны-

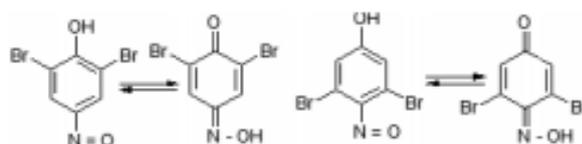
ми, что его двустороннее колебание обуславливает двойственный характер вещества. Для этого явления он предложил термин «таутомерия». Ошибочность представлений К. Лаара заключалась в том, что он не рассматривал структуры (1), (2) и (3), (4) в качестве реально существующих, а считал, что они представляют собой лишь крайние положения внутримолекулярного колебательного состояния в одном веществе [2, с. 881–886].

В дальнейшем было показано, что на положение нитрозофенол – хиноноксимного равновесия влияет целый ряд факторов:

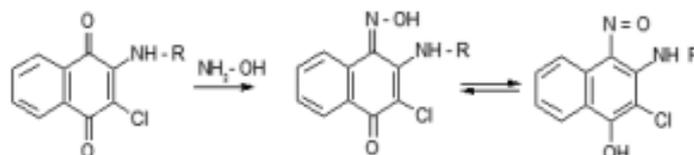
- a) Тип растворителя;
- b) Структура нитрозоаренола.

Например, в работах А.Н. Несмеялова указывается на влияние растворителя на положение равновесия: нитрозофенол \rightleftharpoons хиноноксим.

В работе, выполненной на кафедре химии КГПУ им. В.П. Астафьева, установлено, что близкие по структуре нитрозоаренолы существенно различаются по положению их таутомерных равновесий.



В нашей работе исследуется путь к некоторым 1,4-нафтохинон – 1-оксима, потенциально способным к таутомерным превращениям.



Предполагается, что отсутствие или наличие таутомерии на примере оксима 2-амино-3-хлор-1,4-нафтохинона будет подтверждено спектрофотометрическим методом и сравнением с положением равновесия 4-нитрозофенол-хиноноксимной таутомерии.

Библиографический список

1. Бэкер И. Таутомерия. ОНТИ, 1937. 256 с.
2. Горностаев Л.М., Кузнецов И.А., Верховодова Д.М., Грицан Н.П. Алкилирование и ацилирование 5-гидро-кси-6-оксо-6Н-антра[1,9-сd]изоксазолов // ЖОрХ, 1990. Т. 26. Вып. 4. С. 881–886.
3. Горностаев Л. М. Таутомерия органических соединений // Соросовский Образовательный журнал. 1996. № 4.



ХИМИЧЕСКАЯ НАУКА И ОБРАЗОВАНИЕ КРАСНОЯРЬЯ



Материалы X юбилейной Межрегиональной
научно-практической конференции,
посвященной 85-летию КГПУ им. В.П. Астафьева

Красноярск, 18–19 мая 2017 г.



Библиографический список

1. Статья: Заболеваемость и смертность от рака в мире/ Опубл. 28.03.16.-(<http://www.oncoforum.ru/o-rake/statistika-raka/zabolevaemost-i-smernost-ot-raka-v-mire.html#>).
2. Jaque D. Nanoparticles for photothermal therapies / D. Jaque, L.M. Martinez, B. del Rosal, P. Haro-Gonzalez, A. Benayas, J.L. Plaza, E.M. Rodriguez, J.G. Sole // *Nanoscale*. 2014. №6.
3. Lee J.-H., Gibson K.J., Chen G., Weizmann Y. Bipyramid-templated synthesis of monodisperse anisotropic gold nanocrystals. *Nature Communications* 2015.
4. Liu M., Guyot-Sionnest P. Mechanism of Silver (I) – Assisted Growth of Gold Nanorods and Bipyramids. *J. Phys. Chem. B* 2005.
5. Дыкман Л.А. Наночастицы золота: получение, функционализация, использование в биохимии и иммунохимии / Л.А. Дыкман, В.А. Богатырев и др. // *Успехи химии*. 2007.

НОВЫЕ ДАННЫЕ ОБ ОКСИМИРОВАНИИ 2-АМИНО-1,4-НАФТОХИНОНОВ

Д.С. Галдыкина, О.В. Светлякова, Е.В. Арнольд
*Красноярский государственный педагогический
университет им. В.П. Астафьева, г. Красноярск*

1,4-нафтохинон, 2,3-дихлор-1,4-нафтохинон, 2-амино-1,4-нафтохиноны, оксимирование, биологическая активность.

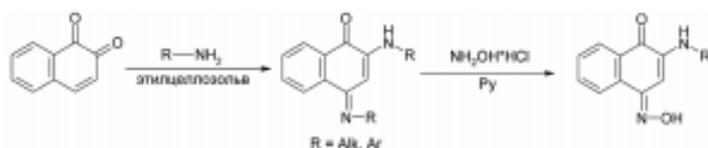
В данной работе рассмотрено получение новых 2-[алкил(арил)амино]нафтохинономоноксимов. Установлено, что оксимирование исходных соединений протекает по положению 1.

Из ряда источников [1 – 3] известно, что оксимы хинонов обладают ценными свойствами, такими как анальгетические и противовоспалительные действия, противоопухолевая и антипролиферативная активность и др. В связи с этим, синтез новых соединений и поиск удобных способов получения хиноидных оксимов представляется инте-

ресным и перспективным направлением тонкого органического синтеза.

Ранее на нашей кафедре был получен ряд 2-[алкил(арил)амино]нафтохинон-4-оксимов по следующей схеме:

Схема 1



В данной работе по известной методике [4] нами получены 2-[алкил(арил)амино]нафтохинонмонооксимы. Интересно, что в этом случае оксимирование 2-[алкил(арил)амино]-1,4-нафтохинона протекает по положению 1:

Схема 2

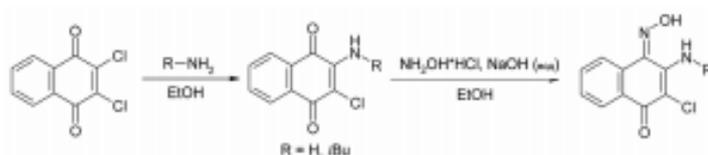
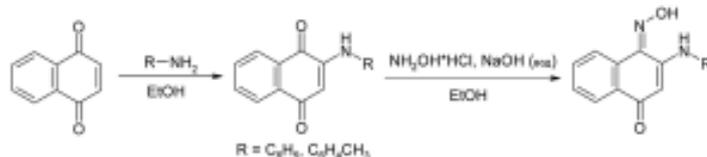


Схема 3



Следует отметить, что даже в случае присутствия в молекулах исходных веществ атомов хлора (схема 2), склонных к нуклеофильному замещению, в реакциях оксимирования они не затрагиваются.

Строение продуктов, полученных в ходе оксимирования, подтверждено физико-химическими методами: ЯМР-Н¹ спектроскопией, масс-спектрометрией. Их состав подтвержден элементным анализом.

Экспериментальная часть

2-[(4-Метилфенил)амино]-1,4-нафтохинон-1-оксим

К раствору 2,63 г (0,01 моль) 2-[(4-метилфенил)амино]-1,4-нафтохинона в 40 мл EtOH при перемешивании добавляли 3,5 г (0,05 моль) гидроксиламина солянокислого в 35 мл 10% водного раствора гидроксида натрия. Реакционную смесь нагревали до 60°C 2,5 ч. По окончании реакции ее охлаждали до комнатной температуры. Реакционную массу выливали в смесь льда и воды, добавляли 25 мл 8% HCl. Осадок отфильтровывали, промывали водой, водным EtOH. Выход 2,48 г (89%), кристаллы оранжево-коричневого цвета, т.пл. 248-251°C (EtOH + диоксан 5:1). Вычислено, %: С 73.37; Н 5.07; N 10.07. *M* 278. C₁₇H₁₄N₂O₂. Найдено, %: С 73.09; Н 4.85; N 9.86. *M* 278.31. Спектр ЯМР Н¹, δ, м.д.: 2.3 с (3H, CH₃), 5.75 с (1H, Н²), 7.25 м (4H, Н^{2,3,5,8}), 7.6 т (1H, Н⁶), 7.7 т (1H, Н⁷), 8.1 д (1H, Н⁵), 8.6 с (1H, NH), 9.0 д (1H, Н⁸), 13.5 с (1H, OH). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 278 (47.85) [M]⁺, 261 (100), 246 (48.65), 130 (32.73).

2-Фениламино-1,4-нафтохинон-1-оксим

К раствору 2,00 г (0,008 моль) 2-фениламино-1,4-нафтохинона в 30 мл EtOH при перемешивании добавляли 2,00 г (0,03 моль) гидроксиламина солянокислого в 20 мл 10% водного раствора гидроксида натрия. Реакционную смесь нагревали до 60°C 2 ч. По окончании реакции ее охлаждали до комнатной температуры. Реакционную массу выливали в смесь льда и воды, добавляли 20 мл 8% HCl. Осадок отфильтровывали, промывали водой, водным

EtOH. Выход 1,95 г (92%), кристаллы темно-желтого цвета (после перекристаллизации приобретают коричневый цвет с золотым отливом), т.пл. 244-247°C (EtOH). Вычислено, %: С 72.72; Н 4.58; N 10.60. *M* 264. С₁₇Н₁₂Н₂О₂. Найдено, %: С 72.62; Н 4.48; N 10.36. *M* 264.29. Спектр ЯМР Н¹, δ, м.д.: 5.85 с (1Н, Н³), 7.23 т (1Н, Н⁴), 7.36 д (2Н, Н^{2:6}), 7.44 т (2Н, Н^{3:5}), 7.65 т (1Н, Н⁶), 7.7 т (1Н, Н⁷), 8.05 д (1Н, Н⁵), 8.65 с (1Н, NH), 9.0 д (1Н, Н⁸), 13.6 с (1Н, OH). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 264 (24.72) [M]⁺, 247 (100), 130 (22.42).

2-Изобутиламино-3-хлор-1,4-нафтохинон-1-оксим

К раствору 2,63 г (0,01 моль) 2-изобутиламино-3-хлор-1,4-нафтохинона в 42 мл этилового спирта при перемешивании прибавляли в течение 5 мин раствор, состоящий из 2,47 г NaOH, 30 мл Н₂O, 2,5г NH₂OH*HCl. Реакционную массу выдерживали при температуре 50 – 60°C в течение 2 ч. Затем охлаждали до 20°C. Через 12 часов реакционную смесь выливали в охлажденный раствор, состоящий из 20 мл 8% HCl и 400 мл воды. Желтый осадок отфильтровывали и промывали водой, высушивали. Выход: 2,53 г (90,7%), кристаллы желтого цвета, т.пл. 171°C. Вычислено, %: С 60.32, Н 5.38, N 10.05. *M* 278,5. С₁₄Н₁₅О₂Н₂Cl. Найдено, % С 60.35, Н 5.42, N 10.12. Спектр ЯМР Н¹, δ, м.д.: 0.8-1.0 м (6Н, 2СН₃), 1.9 м (1Н, СН), 3.6 с (2Н, СН₂), 7.0 с (1Н, NH), 7.5-7.7 м (2Н, Н^{6,7}), 8.0 д (1Н, Н⁵), 8.7 д (1Н, Н⁸), 13.5 с (1Н, OH). Масс-спектр, *m/z* (*I*_{отн.}, %): 278 (22.32) [M]⁺, 261 (34.03), 235 (27.63), 218 (100), 130 (18.52), 41 (34.93).

2-Амино-3-хлор-1,4-нафтохинон-1-оксим

К раствору 2 г (0,01 моль) 2-амино-3-хлор-1,4-нафтохинона в 50 мл этилового спирта при перемешивании прибавляли в течение 5 мин раствор, состоящий из 3 г NaOH, 50 мл воды и 3 г NH₂OH*HCl. Реакционную массу выдерживали при температуре 50-60°C в течение 2 ч. Затем

охлаждали до 20°C. Через 12 часов реакционную смесь выливали в охлажденный раствор, состоящий из 20 мл 8% HCl и 400 мл воды. Осадок отфильтровывали, промывали водой, высушивали. Выход: 1,89 г (85 %), кристаллы желтого цвета, т.пл. 219-222°C. Спектр ЯМР ^1H , δ , м.д.: 7.0 с (2H, NH_2), 7.5-7.7 м (2H, $\text{H}^{6,7}$), 8.1 д (1H, H^5), 8.9 д (1H, H^8), 13.7 с (1H, OH). Масс-спектр, m/z ($I_{\text{отн}}$, %): 222 (100) $[\text{M}]^+$, 130 (24.02), 102 (20.62), 75 (16.02).

Библиографический список

1. Zaware, Santosh B.; Rane, Sandhya Y.; Gonnade, Rajesn G.; Srinivas, Darbha// New Journal of Chemisrty. 2011. vol. 35. № 8. P. 1615–23.
2. Synthesis, characterization, in vitro anticancer activity, and docking of Schiff bases of 4-amino-1,2-naphtoquinone / S. Shukla [et al.] // Medicinal Chemistry Research, 2013. № 22. P. 1604–17.
3. Synthesis and antiproliferative evaluation of certain iminonaphto[2,3-*b*]furan derivatives / Chih-Hua Tseng [et al.] // Bioorganic & Medicinal Chemistry, 2010. № 18. P. 5172–82.
4. Sur l'oximation de la 2-oxy-et de la 2-anilino-1,4-naphtoquinone / Goldstein H., Grandjean Ph. vol. 43. № 9. P. 468–475.

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ
МИНИМАЛЬНОЙ ЭНЕРГИИ ЗАЖИГАНИЯ
ПЫЛЕВОЗДУШНЫХ СМЕСЕЙ**

Е.Ю. Трояк, В.А. Демин, Н.К. Юкало

*Сибирская пожарно-спасательная академия ГПС
МЧС России, г. Железногорск*

Пыль, взрыв, взрывоопасная концентрация пыли, установка для исследования горения и взрыва пыли.

Раскрыта опасность пылевоздушных взрывов, описана установка для исследования горения и взрывов пыли, приведены данные о взрывоопасных концентрациях различной пыли различных веществ.



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
ФГБОУ ВО «КРАСНОЯРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
им. В.П. Астафьева»



СЕРТИФИКАТ

Настоящий сертификат свидетельствует о том, что
ИДТ ОЛЕСЯ ВАЛЕНТИНОВНА

« 27 » октября 2017 года
принял(а) участие в работе

IX Всероссийской (с международным участием) научно-методической
конференции преподавателей, студентов и аспирантов
дисциплин естественнонаучного цикла

«Инновации в естественнонаучном образовании»
в рамках VI Международного научно-образовательного форума
«Человек, семья и общество: история и перспективы развития»

Ректор



В.А. Ковалевский



ЧЕЛОВЕК, СЕМЬЯ И ОБЩЕСТВО:
ИСТОРИЯ И ПЕРСПЕКТИВЫ РАЗВИТИЯ

ИННОВАЦИИ В ЕСТЕСТВЕННОНАУЧНОМ ОБРАЗОВАНИИ



IX ВСЕРОССИЙСКАЯ
(С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ)
НАУЧНО-МЕТОДИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ

Красноярск, 27 октября 2017 г.

тельности и получила положительный резонанс среди педагогической общественности г. Красноярска.

Формирующий этап опытно-экспериментальной работы включал разработку системы знаково-символических средств, поиск методических рекомендаций по использованию знаково-символической наглядности, имеющихся в психолого-педагогической литературе, составление оригинального тематического планирования, разрабатываемого в соответствии с особенностями учебного процесса с применением знаково-символической наглядности. Результаты контрольных срезов, проведённых на контролирующем этапе эксперимента, показали положительные результаты при их сравнении с данными, полученными на предыдущих этапах исследования. В целом использование знаково-символической наглядности позволило повысить качество знаний шестиклассников на 20%, что подтверждает гипотетическую эффективность разработанной нами знаково-символической системы обучения биологии. Графически данные исследования представлены на рисунке 2.

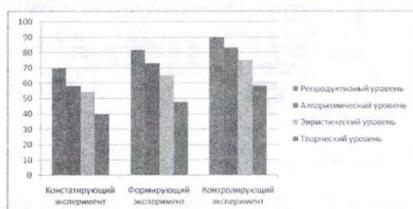


Рис. 2. Результаты опытно-экспериментальной работы

Таким образом, проведённые исследования подтверждают поставленную гипотезу об эффективности знаково-символической наглядности при обучении биологии. При соблюдении приведённых выше методических рекомендаций можно действительно добиться высоких показателей уровня качества знаний учащихся, интенсифицировать образовательный процесс, развить логическое мышление и ассоциативную память учащихся.

62

Аннотация: в статье изложен анализ учебников и программ по химии 10–11 классов с целью выяснения наличия и полноты изучения темы «Структурная изомерия».

Annotation: the article analyzes the textbooks and chemistry programs of grades 10–11 with the aim of ascertaining the existence and completeness of the study of the topic "Structural isomerism".

Элективные курсы являются неотъемлемым компонентом вариативной системы образовательного процесса на ступенях основного общего и среднего (полного) общего образования, обеспечивающего успешное профильное и профессиональное самоопределение обучающихся.

Элективные учебные курсы профильного обучения – обязательные учебные предметы по выбору обучающихся на ступени среднего (полного) общего образования из компонента образовательного учреждения.

На ступени среднего (полного) общего образования могут быть организованы следующие основные виды элективных курсов профильного обучения.

Предметные элективные курсы решают задачи углубления, расширения знания учебного предмета, входящего в базисный учебный план, в том числе:

- элективные курсы повышенного уровня, направленные на углубленное изучение предмета, которые могут иметь как тематическое, так и временное согласование с профильным учебным предметом;

- элективные спецкурсы, в которых расширенно или углубленно изучаются отдельные разделы профильного учебного предмета;

- элективные спецкурсы, в которых расширенно или углубленно изучаются отдельные разделы базового курса, не входящие в обязательную программу, и др.

Особую группу предметных элективных курсов составляют репетиционные элективные курсы, задачами которых может являться:

- 1) ликвидация имеющихся «пробелов в знаниях» старшеклассника по предметам избранного профиля за предыдущие годы;

64

Библиографический список

1. Зайцева О. П. Фреймовое представление естественнонаучных знаний как способ интенсификации учебного процесса / О. П. Зайцева // Инновационные технологии в системе современного естественнонаучного образования: Первая международная научно-практическая конференция: сб. тез.: 13–16 сентября 2010 г. – Екатеринбург, 2010. С. 48–50.
2. Зорков И. А., Смирнова Н. З. Знаково-символические системы как средство повышения эффективности обучения биологии // Концепт. – 2012. – №4 (Апрель). – ART 1247. – URL: <http://e-koncept.ru/2012/1247.htm>. – ISSN 2304-120X.
3. Смирнова Н.З., Прохорчук Е.Н., Голикова Т.В., Зорков И.А., Галкина Е.А. Методологические проблемы современного школьного биологического образования: монография. Изд. 2-е, испр. и доп. / [Электронный ресурс] / Электрон. дан. / Краснояр. гос. пед. ун-т им. В.П. Астафьева. – Красноярск, 2015. – Систем. требования: PC не ниже класса Pentium I ADM, Intel от 600 MHz, 100 Мб HDD, 128 Мб RAM; Windows, Linux; Adobe Acrobat Reader. – Загл. с экрана. 4. Лаврентьев, Г.В. Инновационные обучающие технологии в профессиональной подготовке специалистов / Г.В. Лаврентьев, Н.Б. Лаврентьева. Барнаул: Изд-во АлтГУ, 2002. 156 с.

РАЗРАБОТКА ЭЛЕКТИВНОГО КУРСА ПО ТЕМЕ «ВИДЫ СТРУКТУРНОЙ ИЗОМЕРИИ» В ШКОЛЬНОМ КУРСЕ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ» DEVELOPMENT OF THE ELECTIVE COURSE ON THE THEME «TYPES OF STRUCTURAL ISOMERIA IN THE SCHOOL COURSE OF ORGANICAL CHEMISTRY»

О.В. Игт
О.В. Ит

Научный руководитель: Л.М. Горностаев, д.х.н., профессор,
КГПУ им. В.П. Астафьева
Scientific adviser: L.M. Gornostaev, Doctor of chemical
sciences, professor, head, Department of Chemistry «Krasnoyarsk
state pedagogical university named after V.P. Astafiev»

Ключевые слова: структурная изомерия, таутомерия, органическая химия, изомер, химия.

Keywords: structural isomerism, tautomerism, organic chemistry, isomer, chemistry.

63

- 2) подготовка к сдаче единого государственного экзамена (ЕГЭ) по предметам на базовом уровне по отдельным предметам, наиболее сложным разделам учебных программ.

Элективный курс «Виды структурной изомерии в органической химии» предназначен для учащихся 10–11 классов и рассчитан на 18 часов (1 час в неделю).

Данный курс актуален тем, что в едином государственном экзамене (ЕГЭ) присутствуют задания (A13) на тему структурной изомерии. С данным заданием справляются 60–65 % выпускников (2016 г.). Данная тема изучается в 10 классе по учебнику Габриеляна О.С., на неё отводится 5 уроков и 1 практическая работа.

Особенность данного курса заключается в том, что занятия идут параллельно с изучением курса органической химии в десятом классе, это позволит учащимся одиннадцатых классов на заключительном этапе обучения углубить и систематизировать знания по органической химии.

Задачи:

- 1) продолжить формирование знаний учащихся по химии;
- 2) продолжить формирование на конкретном учебном материале видов структурной изомерии в органической химии;
- 3) развить познавательный интерес к изучению химии.

В данном курсе будут рассматриваться темы:

- 1) Что такое изомеризация;
- 2) Виды структурной изомеризации;
- 3) Явление обратимой изомерии – таутомерия;
- 4) Влияние различных факторов на понижение таутомерного равновесия.

Изомерия – явление, заключающееся в существовании химических соединений – изомеров, одинаковых по атомному составу и молекулярной массе, но различающихся по строению или расположению атомов в пространстве и, вследствие этого, по свойствам.

Структурные изомеры – соединения одинакового качественного и количественного состава, отличающиеся порядком связанных атомов, т. е. химическим строением. Следовательно, структурные изомеры имеют одну и ту же молекулярную формулу, но различные структурные формулы.

65

Библиографический список

1. Бэкер И. Таутомерия. ОНТИ, 1937. 256 с.
2. Горностаев Л.М., Кузнецов И.А., Верховолова Д.Ш., Гришан Н.П. Алкилирование и ацилирование 5-гидро-кси-6-оксо-6Н-антра[1,9-сd] изоксазолов // ЖОрХ, 1990. Т. 26. В. 4. С. 881 – 886.
3. Горностаев Л.М. Таутомерия органических соединений. Соросовский образовательный журнал. 1996. № 4.

ОРГАНИЗАЦИЯ ИТОГОВОГО КОНТРОЛЯ СРЕДСТВАМИ СЕТЕВЫХ СЕРВИСОВ В ПРАКТИКЕ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО ОБРАЗОВАНИЯ ORGANIZATION OF A FINAL CONTROL BY MEANS OF NETWORK SERVICES IN THE PRACTICE OF ENVIRONMENTAL EDUCATION

С.В. Кисилева
S.V. Kisileva

Ключевые слова: дистанционные образовательные технологии, образовательные онлайн-сервисы, интерактивные задания, экологическое образование.

Keywords: distance learning technologies, online learning services, interactive tasks, environmental education.

Аннотация: в статье представлены материалы практического семинара для сотрудников образовательных организаций с начальным и средним уровнем знаний в области ДЛОТ (дистанционные образовательные технологии), цель которого – знакомство с возможностями онлайн-сервисов LearningApps и Google- форм для реализации образовательной деятельности, ориентированной на требования ФГОС. На примере экологического материала для начальной школы.

Annotation: the article presents a workshop for employees of educational institutions of primary and secondary level of knowledge in the field of DLT (distance learning technology), which aims: familiarity with the capabilities of online services LearningApps and Google forms to implement educational activities focused on the requirements of standard. For example, environmental material for elementary school.

Согласно требованиям ФГОС [2], в образовательных учреждениях должен быть соблюден целый ряд информационно-методических условий для реализации программы образования.

В том числе необходим электронный контент по всем предметам, представленный объектами, которыми можно манипулировать, и процессами, в которые можно вмешиваться. Такой объект представляет собой интерактивное учебное пособие (ИУП) и может быть создан с использованием дистанционных образовательных технологий, под которыми понимаются образовательные технологии, реализуемые в основном с применением информационно-телекоммуникационных сетей при опосредованном (на расстоянии) взаимодействии обучающихся и педагогических работников [1].

Использование ИУП даёт следующие преимущества:

- активизация учебной деятельности;
- выработка навыков самостоятельной работы учащихся;
- повышение познавательного интереса и результативности процесса обучения;
- автоматизация контроля;
- доступ участников образовательного процесса к учебным и учебно-методическим материалам в урочное и внеурочное время;
- способствование формированию метапредметных результатов и, безусловно, ИКТ-компетенций.

Наиболее эффективными и удобными сервисами в плане предоставления возможностей для реализации образовательной деятельности являются сервисы Web 2.0, которые позволяют пользователям самостоятельно создавать и использовать информационные ресурсы в Сети с возможностью организации коллективной деятельности [3]. Мы остановили свой выбор на двух таких сервисах. Один из них – LearningApps.org [5], предназначенный для поддержки обучения и преподавания с помощью интерактивных модулей. Его шаблоны и приложения не привязаны к конкретным программам и ценны своей интерактивностью. Возраст обучающихся, которые могут пользоваться сервисом, не ограничен.

Другой сервис, который был использован для создания учебной ситуации, – один из базовых сервисов Google – Google-формы [6], позволяющих создавать разнообразные опросы и тесты.

В качестве предметного содержания представлена реализация итогового занятия по дополнительной общеобразовательной



Министерство образования и науки Российской Федерации
Красноярский государственный педагогический университет им. В.П. Астафьева
Министерство здравоохранения Российской Федерации
Красноярский государственный медицинский университет имени профессора В.Ф. Войно-Ясенецкого
Российское химическое общество им. Д.И. Менделеева



СЕРТИФИКАТ

вручается

Идт Олесе Валентиновне

участнику XI межрегиональной научно-практической конференции
«Химическая наука и образование Красноярья»,
посвященной 150-летию Российского химического общества им. Д.И. Менделеева

Ректор КГПУ им. В.П. Астафьева



17–18 мая 2018 г.
Красноярск

д.м.н., проф. В.А. Ковалевский

ХИМИЧЕСКАЯ НАУКА И ОБРАЗОВАНИЕ КРАСНОЯРЬЯ

Материалы XI Межрегиональной
научно-практической конференции,
посвященной 150-летию Российского
химического общества им. Д.И. Менделеева

Красноярск, 17–18 мая 2018 г.



Дальнейшее увеличение концентрации лапачола в экстракте (по истечении 24 часов) не приводит к увеличению процента совпадения получаемого масс-спектра с библиотечным масс-спектром, так как сказывается неполное разделение компонентов, совместно экстрагируемых с лапачолом из древесины муравьиного дерева.

Выводы

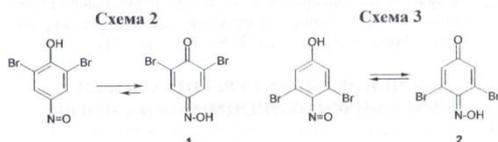
В ходе исследования было установлено, что наилучшим растворителем для экстракции лапачола является метанол. Достаточное время экстракции составило 6 часов вместо 24 часов, которые использовали авторы статей [4; 7]. Оптимальными параметрами хроматографирования являются: ввод метанольного экстракта в режиме: без деления потока, диапазон сканирования масс-детектора 40–250 а.е.м.

Библиографический список

- 1 Беспалов В.Г., Некрасова В.Б., Иорданишвили А.К. Современный взгляд на биологически активные добавки к пище и их использование в лечебно-профилактических целях в клинической медицине // Медицина. 2007. Т. 9. № 8. С. 86–94.
- 2 Гладких В.И., Сухаренко А.Н. Противодействие незаконному обороту фальсифицированных, недоброкачественных и контрафактных лекарственных средств // Безопасность бизнеса. 2015. № 3. С. 35–39.
- 3 Marcilio S. S. Cunha-Filho, Bruno Dacunha-Marinho, Juan J. Torres-Labandeira, Ramón Martínez-Pacheco, Mariana Landin Characterization of β -Lapachone and Methylated β -Cyclodextrin Solid-state Systems // PharmSciTech. 2007. Vol. 8. №3. P. 1–10.
- 4 Maria Alice MacielTabosa, ElayneKarineSouto de Melo, Karoline Bel m Seixas, Isabelle Moura Fittipaldi de Souza Dantas, Davi Pereira de Santana, Leila Bastos Leal. Physicochemical characterization of lapachol // Pharm. Pharmacol. 2015. Vol. 9. №5. P. 131–138.
- 5 Hidayat H., Krohn K., Uddin V. A., Ghulam A. M., Green I. R. Lapachol: an overview // Arkivoc. 2007. Vol. 2. P. 145–171.

58

Например, 4-нитрозо-2,6-дибромфенол (1) существует исключительно в оксимной форме (схема 2), а 4-нитрозо-3,5-дибромфенол (2) – как в нитрозо-, так и в оксимной формах (схема 3) [2].



На рис. 1 представлены электронные спектры поглощения 4-нитрозофенола в полярном (ДМФА) и неполярном (толуол) растворителях. Наличие нитрозоформы подтверждается присутствием в спектре пика поглощения с длиной волны 730 нм. Это поглощение обусловлено $n \rightarrow \pi^*$ переходом электронов нитрозогруппы. Следовательно, 4-нитрозофенол существует в большей степени в нитрозоформе.

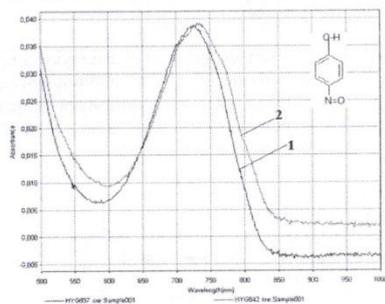


Рис. 1. ЭСП 4-нитрозофенола в ДМФА (1), толуоле (2). $C = 2,5 \cdot 10^{-3}$ М

60

- 6 Hussain H., Green I. R., Lapachol and lapachone analogs: A journey of twodecades of patent research (1997–2016) // Expert Opinion on Therapeutic Patents. 2017. Vol. 27 (10). P. 1–37.
- 7 Romagnoli M., Segoloni E., Luna M., Margariti A., Gatti M., Santamaria U., Vinciguerra V. Wood colour in Lapacho (Tabebuia serratifolia): chemical composition and industrial implications // Wood Sci Technol. 2013. № 47. P. 701–716.

ИЗУЧЕНИЕ СТРУКТУРЫ НЕКОТОРЫХ 1,2- И 1,4-НАФТОХИНОНОМОНООКСИМОВ

О.В. Идт, Д.С. Талдыкина,

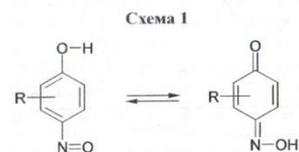
Э.В. Нуретдинова, Ю.Г. Халявина

Красноярский государственный педагогический университет им. В.П. Астафьева, г. Красноярск

4-нитрозофенолы, 1,4-нафтохинон, таутомерия, оксими, ЭСП, 1-нитрозо-2-нафтол.

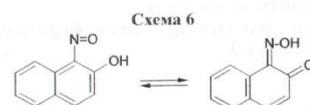
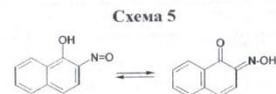
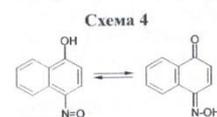
В работе представлен синтез и исследование спектральных свойств некоторых производных нафтохинонооксими, полученных на основе 2-R-амино-1,4-нафтохинонов.

Известно, что 4-нитрозофенолы существуют в состоянии таутомерного равновесия с бензохинономоноксими (схема 1). Состояние таутомерного равновесия зависит как от структуры 4-нитрозофенолов, так и от других факторов (растворителя, кислотной среды и т.д.) [1].



59

Подобные таутомерные системы в ряду нафталина менее известны. В классических публикациях, посвященных производным нафталина, указывается на возможность таутомерии для нитрозонафтолов различной структуры (схемы 4–6) [3–5]. Однако экспериментальные данные, которые подтверждали бы существование продуктов в состоянии таутомерного равновесия, в указанной литературе отсутствуют.



На электронных спектрах 1-нитрозо-2-нафтола (схема 6) в различных растворителях (ДМФА, толуол) видно, что в области 600–800 нм нет пика поглощений, характерных для нитрозо-группы. Это свидетельствует о нахождении 1-нитрозо-2-нафтола в оксимной, а не нитрозоформе (рис. 2).

В нашей работе изучено строение некоторых нафтохинонооксими, содержащих в своей структуре и другие фрагменты. Большинство исследуемых соединений синтезированы на кафедре химии КГПУ им. В.П. Астафьева.

61

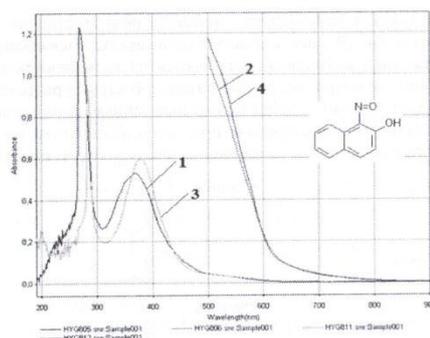
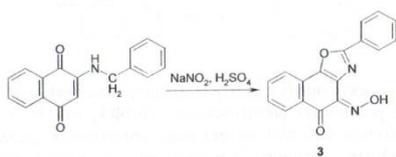


Рис. 2. ЭСП 1-нитро-2-нафтола: 1 – ДМФА, 10^{-4} М; 2 – ДМФА, $2,5 \cdot 10^{-3}$ М; 3 – толуол, 10^{-4} М; 4 – толуол, $2,5 \cdot 10^{-3}$ М.

Экспериментальная часть

1. Синтез 4-(гидроксиамино)-2-фенилнафто[2,1-d]оксазол-5(4H)-она (3).



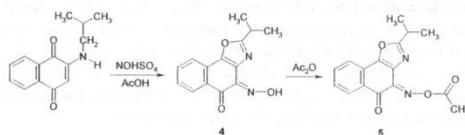
Оксим 3 получен наряду с другими продуктами взаимодействием 2-бензиламино-1,4-нафтохинона с нитрующей смесью.

Суспензию 1,32 г (5 ммоль) 2-бензиламино-1,4-нафтохинона в уксусной кислоте (25 мл) охладили до 20°C

62

На рис. 3 представлены электронные спектры поглощения (E)-4-(гидроксиамино)-2-фенилнафто[2,1-d]оксазол-5(4H)-она (3) в растворителях различной полярности. Вне зависимости от используемого растворителя в области 600–800 нм не наблюдается полосы поглощения, соответствующей нитрогруппе. В области 400–500 нм наблюдается bathochromный сдвиг полосы поглощения в зависимости от полярности растворителя, $\lambda_{\text{max}} = 430$ нм (ДМФА), $\lambda_{\text{max}} = 460$ нм (толуол).

2. Синтез 2-изопропил-4,5-диоксонафто[2,1-d][1,3]оксазол-4-оксима (4)



К раствору 2-изобутиламино-1,4-нафтохинона массой 1,14 г (5 ммоль) в 15 мл ледяной уксусной кислоты при 15–20 °С добавляли по каплям в течение 10 мин нитрозилсерную кислоту, приготовленную из 0,6 г NaNO_2 и 5 мл конц. H_2SO_4 . Наблюдалось выделение оксидов азота. Реакционную массу перемешивали в течение 1 ч, затем вылили в 50 мл воды со льдом. К полученной суспензии прибавляли 5 г NaCl , осадок желтого цвета отделяли фильтрованием. Выход 1 г (78%).

На рис. 4 представлены электронные спектры поглощения 2-изопропил-4,5-диоксонафто[2,1-d][1,3]оксазол-4-оксима (4) в растворителях различной полярности. В области 600–800 нм, как и в случае оксима 3, полосы поглощения, соответствующей нитрогруппе, не наблюдается. В области 400–500 нм с уменьшением полярности растворителя также наблюдается bathochromный сдвиг полосы поглощения, $\lambda_{\text{max}} = 417$ нм (ДМФА), $\lambda_{\text{max}} = 440$ нм (толуол).

64

и при перемешивании прибавили в течение 10 мин нитрозилсерную кислоту, приготовленную из NaNO_2 (0,8 г) и 92% H_2SO_4 (8 мл). При этом реакционная смесь нагрелась до 50°C. После выдержки при этой температуре в течение одного часа реакционную смесь охладили до 20°C и вылили на 500 г льда с водой. Выпавший осадок оранжевого цвета отфильтровали, промыли водой, высушили. Полученный осадок (1,22 г) внесли в 40 мл хлороформа и кипятили 20 мин. Затем охладили до 20°C и отфильтровали. Осадок на фильтре является практически чистым 2-бензил-1-гидрокси-1H-нафто[2,3-d]имидазол-4,9-дионом. Выход 0,6 г (45%). Фильтрат разделили на силикагеле (элюент – хлороформ). При этом выделили 0,2 г 4-(гидроксиамино)-2-фенилнафто[2,1-d]оксазол-5(4H)-она (3) (15,15%), 0,3 г 2-фенилнафто[2,1-d]оксазол-4,5-диона (22,72%) и 0,07 г N-(3-нитро-1,4-диоксо-1,4-дигидронафтолин-2-ил)бензамида (5,30%).

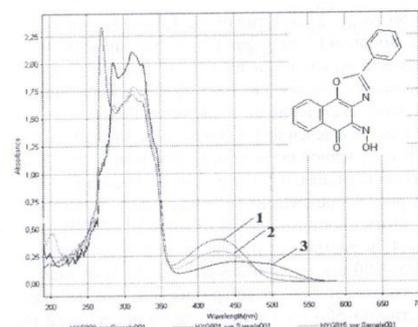


Рис. 3. ЭСП 4-(гидроксиамино)-2-фенилнафто[2,1-d]оксазол-5(4H)-она в ДМФА (1), в смеси ДМФА+толуол, 1:25 (2), в толуоле (3).

63

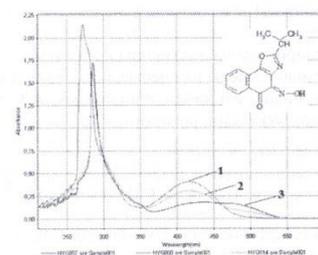


Рис. 4. ЭСП 2-изопропил-4,5-диоксонафто[2,1-d][1,3]оксазол-4-оксима (4) в ДМФА (1), в смеси ДМФА+толуол, 1:25 (2), в толуоле (3)

Отметим, что в ЭСП 2-изопропил-4,5-диоксонафто[2,1-d][1,3]оксазол-4-оксима (5) не наблюдается изменений в видимой области спектра в различных растворителях (рис. 5). Это можно объяснить закреплением структуры ацилоксимной группы при ацилировании.

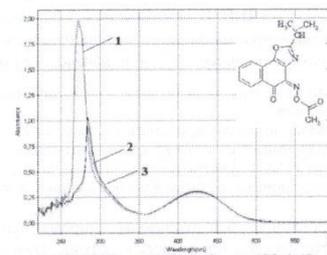


Рис. 5. ЭСП 2-изопропил-4,5-диоксонафто[2,1-d][1,3]оксазол-4-оксима (5) в ДМФА (1), в смеси ДМФА+толуол, 1:25 (2), в толуоле (3)

65

По результатам исследований можно сделать следующие выводы:

- Синтезированы новые группы производных нафтохинонмонооксимов, изучены их спектральные свойства (ЭСП).
- Установлено, что нафтохиноноксисмы 3-4 существуют в оксимной, но не в нитрозоформе.

Библиографический список

1. Фойер Г. Химия нитро- и нитрозогруп. Том 1 / Пер. с англ. под ред. докт. хим. наук, проф. С.С. Новикова. М.: Мир, 1972. 536 с.
2. Бочарова Е.А., Горностаев Л.М., Грицан Н.П., Гурова Т.Н. ЖОРХ. 2010. 46. 1635.
3. Дональдсон Н. Химия и технология соединений нафталинового ряда. М.: Госхимиздат, 1969. 656 с.
4. Goldschmidt, Schmid, Ber., 1884. 17. 2060. 2066.
5. A. Schors, A. Kraaijeveld, E. Havinga/ Studies on tautomerism V. 1955. vol. 74. P. 1243–1261.

НОВЫЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ АРИЛНИТРОТРИАЗОЛОВ

И.В. Калашникова, Л.М. Горностаев
Красноярский государственный педагогический университет им. В.П. Астафьева, г. Красноярск

N-арилнитробензотриазолы, диарилнитротриазены, внутримолекулярная гетероциклизация.

Внутримолекулярное нуклеофильное замещение атома водорода, нитрит- или фторид-иона анионом, генерированным из триазенового фрагмента, приводит к 1-арил-5-нитрофенил[1,2-d]триазолам. Нитроарилтриазены получены внутримолекулярной циклизацией азидо- и азогрупп.

Конденсированные бензотриазолы широко используются в синтетической органической химии. Они проявляют широкий спектр фармакологической активности, включая антибактериальные, противотуберкулезные, противоопу-

холевые, антидепрессивные и противогрибковые действия [1], а некоторые продукты перспективны для лечения различных форм амилоидоза [2]. Производные 1,2,3-триазолов используются как инсектициды, фунгициды, регуляторы роста растений. Широкое применение нашли 1,2,3-триазолы в промышленности в качестве красителей, ингибиторов коррозии, УФ-поглочителей и синтетических вспомогательных веществ.

В настоящее время разработано много методов синтеза 1,2,3-бензотриазолов.

Схема 1

Клик – реакция ароматических азидов [3]

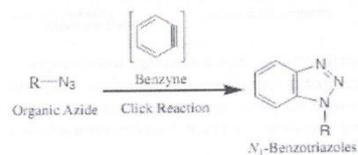


Схема 2

Внутримолекулярное N-ариллирование диазоаминобензолов, катализируемое Cu[4]

