# Министерство сельского хозяйства и продовольствия Российской Федерации Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования Саратовский ГАУ имени Н.И. Вавилова

# ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Методические указания по выполнению лабораторных работ

Направление подготовки 35.03.07 Технология производства и переработки сельскохозяйственной продукции

Профиль подготовки **Технология пищевых производств в АПК** 

Составитель: Древко Борис Иванович

Настоящее пособие содержит методические указания проведения лабораторных занятий по наиболее важным разделам органической химии. Дана краткая характеристика основных классов органических соединений, описаны опыты по получению важнейших органических веществ и изучению их химических свойств. Изложены правила техники безопасности при работе в лаборатории органической химии.

Пособие предназначено для студентов дневного отделения по специальности 35.03.07.

# ПРАВИЛА РАБОТЫ В ЛАБОРАТОРИИ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ И МЕРЫ ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ

- 1. В лаборатории категорически запрещается:
  - работать без спецодежды;
- проводить какие бы то ни было работы, не связанные непосредственно с выполнением задания;
  - проводить работу в отсутствие преподавателя или лаборанта;
  - курить, пить воду, принимать пищу;
  - находиться посторонним лицам.
- 2. Приступайте к работе после уяснения всех ее операций, только с разрешения преподавателя.
- 3. Рабочее место содержите в чистоте, не загружайте его посудой, бумагой, материалами.
- 4. Запрещается переносить на свое рабочее место реактивы общего пользования.
- 5. Щелочи, кислоты и другие жидкие реактивы необходимо отмерять цилиндрами или пипетками. Твердые вещества берут ложечкой или шпателем, тщательно вымытыми и высушенными. Избыток реактива нельзя выливать обратно в склянку, чтобы не загрязнить весь реактив.
- 6. Заполнение реакционных сосудов (колб, пробирок) нельзя проводить более чем на 2/3 объема.
- 7. Во время проведения реакции и нагревания не направляйте отверстия реакционных сосудов на себя или на соседа; не заглядывайте в пробирки, колбы сверху, так как в случае выброса нагретого вещества может произойти несчастный случай.
- 8. <u>Категорически запрещается</u> пробовать какие-либо химические вещества на вкус. Определять запах соединений можно, осторожно направляя к себе его пары легким движением руки.
- 9. Работы с дымящимися, сильно пахнущими или высокотоксичными соединениями следует проводить в вытяжном шкафу.
- 10. Особую осторожность нужно соблюдать при работе с легко воспламеняющимися жидкостями (серным эфиром, ацетоном, бензолом, спиртом и д.р.), запрещается нагревать сосуды с ними на открытом пламени горелок, переливать их вблизи горелок с открытым пламенем.
- 11. Не выливайте в раковину остатки кислот, щелочей, сильно пахнущих жидкостей, сливайте их в специальные склянки. Не бросайте в раковины песок, бумагу и твердые вещества.
- 12. Особое внимание следует уделять защите глаз. Переливание кислот и растворов щелочей, дробление твердых реактивов следует проводить в очках.
- 13. Не превышайте установленных норм расхода реактивов. Экономьте газ и электроэнергию; не оставляйте включенными без надобности горелки и электронагревательные приборы.
- 14. В случае вспышки горючей жидкости в пробирке, колбе не бросайте их, а закройте отверстие асбестом. Если горящая жидкость разлилась по поверхности стола или пола, то очаг огня необходимо засыпать песком, закрыть влажным одеялом или воспользоваться огнетушителем.

# Меры первой помощи

- 1. При попадании кислот иди щелочей на кожу сначала промойте пораженное место большим количеством воды, а затем, в случае попадания кислоты обработайте 1% раствором гидрокарбоната натрия, в случае попадания щелочей 1% раствором уксусной кислоты.
- 2. В случае попадания кислоты или щелочи в глаза необходимо промыть их большим количеством воды, а затем при попадании кислоты промыть 0.5% раствором гидрокарбоната натрия, в случае попадания щелочи -2% раствором борной кислоты, после чего вновь промыть водой.
- 3. При случаях ранений, ожогов и отравлений после оказания первой помощи следует обратиться к врачу.

Рекомендации по ведению лабораторного журнала.

В процессе подготовки и проведения лабораторного эксперимента студент обязан вести записи в лабораторном журнале.

В нем он записывает:

- 1) дату проведения работы;
- 2) название работы;
- 3) схемы выполняемых реакций;
- 4) название используемых веществ, условия и детали проведения опыта, количества применяемых реактивов;
- 5) по окончании работы следует сформулировать выводы и занести их в лабораторный журнал.

# Методы выделения, очистки и идентификации органических соединений

В природе, а также при синтезе органических соединений, мы очень часто имеем дело не с индивидуальными соединениями, а со смесями. Поэтому актуальной является работа по выделению, очистке и идентификации органических веществ.

Среди методов выделения и очистки органических веществ наиболее часто применяются высаливание, экстракция, перегонка (простая, перегонка с водяным паром или пониженном давлении), перекристаллизация, хроматография. Идентификация выделенных соединений -сложный процесс. Для этих целей используется как классические методы анализа (элементный анализ; определение физико-химических констант – плотность, температура кипения или плавления; рефрактометрия и др.), так и современные физикохимические методы хроматография, методы спектроскопии (инфракрасная, ультрафиолетовая, ядерного магнитного резонанса) и др.

# Работа 1. Перекристаллизация веществ.

#### Щавелевая кислота

Перекристаллизация — один из наиболее удобных и простых методов очистки и выделения веществ. Он основан на различии растворимости компонентов смеси. Если в смеси имеются примеси (загрязнения), то по отношению к ним раствор будет ненасыщенным даже при понижении температуры, а потому примеси не выпадут в осадок. Для перекристаллизации важно правильно выбрать растворитель. Вещество должно хорошо растворятся в растворителе при нагревании и плохо при охлаждении, растворитель не должен взаимодействовать с ними, легко удаляться с поверхности кристаллов. Растворимость основного продукта должна сильно отличаться от растворимости загрязняющих примесей.

Поместить в стаканчик 2 г загрязненной щавелевой кислоты, добавить 15 мл дистиллированной воды и нагреть на кипящей водяной бане до полного растворения кислоты. Если кислота не растворится, следует добавить 1-1,5 мл горячей дистиллированной воды. Горячий раствор отфильтровать через складчатый фильтр с помощью воронки для горячего фильтрования.

Фильтр промыть небольшим количеством (1мл) горячей воды. Фильтрат поставить на 5-10 мин в баню со льдом для кристаллизации. Для ускорения кристаллизации стенки стакана потереть стеклянной палочкой. Выпавшие кристаллы щавелевой кислоты отфильтровать на воронке Бюхнера с помощью водоструйного насоса или насоса Комовского. Кристаллы промыть небольшим количеством ледяной воды (1-1,5 мл), хорошо просушить в сушильном шкафу при 50°С до постоянного веса и взвесить. Рассчитать выход по формуле:

$$m_1$$
 выход % =  $\frac{m_1}{m_2} \cdot 100\%$ , где  $m_1$  – масса перекристаллизованного продукта;  $m_2$  – масса кислоты, взятой на перекристаллизацию. Ацетанилид

Растворяют 1 г ацетанилида в минимальном количестве кипящей воды. Для этого нагревают 30 мл воды до кипения и осторожно добавляют к кристаллическому ацетанилиду при нагревании и перемешивании. Приблизительно расходуется 15-18 мл воды для полного растворения ацетанилида. К раствору добавляют активированный уголь для поглощения возможных примесей. Приготовленный раствор фильтруют через складчатый фильтр, смоченный водой, в стакан на 50-100 мл. Из фильтрата выкристаллизовывается продукт. Его

отделяют на воронке Бюхнера. Продукт промывают охлажденной водой, сушат на воздухе. Определяют выход в граммах и процентах. Литературные данные:  $t_{nn}$  114°C.

# Работа 2. Рефрактометрия

Для идентификации органических веществ, проверки их чистоты, для определения количественного состава смесей жидких веществ очень часто используют рефрактометрический анализ. Этот метод применяется также в биохимии для определения количества белка или углеводов в биологических объектах.

Рефрактометрический анализ заключается в определении показателя преломления чистого вещества или смеси (рис.1):

 $n = \sin\alpha/\sin\beta$ .

Наиболее часто для измерения показателя преломления используется рефрактометр ИРФ-22. Так показатель преломления очень сильно зависит от температуры и от длины волны падающего света, то определение ведут в стандартных условиях, а именно желтой (D-линии 589,3 нм) линии натриевого пламени температуре  $20^{\circ}$  или  $25^{\circ}$ , что и отмечается в обозначении  $n_D^{20}$  или  $n_D^{25}$ .

Когда не представляется возможным выдержать стандартную температуру, в найденное значение показателя преломления вносят поправку в 0,0005 на каждый градус отклонения, уменьшая его, если температура выше стандартной, или увеличивая, если

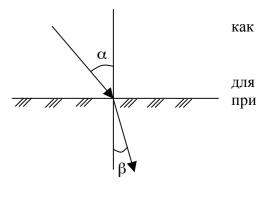


Рис.1

температура ниже стандартной. Показатель преломления зависит от концентрации раствора. Поэтому он используется для проверки чистоты и определения концентрации вещества.

Определение вещества по показателю преломления

Вещества, предлагаемые для определения

Вещество	$\mathbf{n^{20}_{D}}$	Вещество	$n^{20}_{D}$
Пропанол-1	1,38	Четыреххлористый углерод	1,4603
	50		
Этанол	1,36	Нитробензол	1,5562
	16		
Ацетон	1,35	Гексан	1,3751
	91		
Бензиловый спирт	1,53	Этиленгликоль	1,3406
	96		
Бензол	1,50	Хлороформ	1,4985
	10		
Толуол	1,49	Диоксан	1,4224
	69		
Диэтиловый спирт	1,35		
	27		

По указанию преподавателя определить показатель преломления двух органических соединений. По найденному значению показателя преломления идентифицировать соединения с веществами, приведенными в таблице. Результаты оформить в виде таблицы.

Мо пп	Найденный	показатель	Название	органического	Показатель	преломления
№ пп	преломления		соединения	[	по таблице	

Определение процентного содержания компонента раствора по показателю преломления Для работы взять по указанию преподавателя раствор сахарозы неизвестной концентрации и определить его показатель преломления.

Затем определить показатели преломления трех растворов сахарозы известной концентрации. Полученные результаты записать в виде таблицы.

Концентрация раствора сахарозы, %	n <sup>20</sup> <sub>D</sub>
3	
6	
10	
X	

По найденным показателям преломления построить график зависимости показателя преломления от концентрации. По графику (рис. 2) определить концентрацию сахарозы в исследуемом растворе.

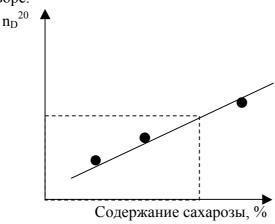


Рис. 2 Р а б о т а 3. Определение температуры плавления неизвестного органического вещества

Температурой плавления вещества называют температуру, при которой это вещество из твердого состояния переходит в жидкое. Температуру плавления определяют в приборе, состоящем из круглодонной термостойкой колбы, на <sup>3</sup>/<sub>4</sub> заполненной концентрированной серной кислотой или силиконовым маслом. В колбу вставляется пробирка, в которую помещен термометр с капилляром, закрепленным на шарике термометра с помощью резинового кольца (рис. 3).

Небольшое количество анализируемого вещества тщательно растирают на часовом стекле и заполняют им стеклянный капилляр (диаметр 0,8-1,0 мм, длина 50 мм), запаянный с одного конца. Чтобы вещество переместилось к запаянному концу и уплотнилось, капилляр бросают заплавленным концом вниз в стеклянную трубку длинной до 70 см, поставленную вертикально на стол. Слой вещества капилляре должен быть высотой до 5 мм.

Капилляр с веществом прикрепляют резиновым кольцом к термометру (столбик вещества должен находится на уровне ртутного шарика) и нагревают колбу со скоростью не более 1°С в минуту на песчаной бане. При определении неизвестного вещества первое нагревание проводят быстро (до 5-7° в 1 мин), а затем определение проводят повторно, но с более медленным нагревом.

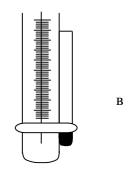


Рис. 3

Определяют температуру плавления в очках или защитной маске, пользуясь для наблюдения лупой.

Началом плавления считается момент размягчения вещества и переход его в жидкое состояние, а концом – образование прозрачной жидкости.

Если вещество чистое, то оно плавится в пределах 0,5-1°C. четкая температура плавления, как правило, является признаком его чистоты.

# Определение температуры плавления чистого вещества

Определить температуру плавления неизвестного вещества и назвать это вещество, сравнивая его температуру плавления с температурой плавления веществ, приведенных в таблице.

Вещество	Т <sub>пл</sub> , °С
Бензойная кислота	129
Щавелевая кислота	189
Глутаровая кислота	98
Малоновая кислота	136
Салициловая кислота	159
Ацетанилид	114,3

Работа 4. Определение температуры кипения неизвестного органического вещества по Сиволобову.

Любая жидкость характеризуется определенной температурой кипения. Жидкость начинает кипеть тогда, когда давление ее паров становиться равным атмосферному, поэтому следует указывать давление, при котором проводилось определение температуры кипения.

В стеклянную трубочку (диаметр 5 мм, длина 3 см) поместить несколько капель исследуемой жидкости. Затем в нее погрузить капилляр, запаянный сверху. Трубочку с жидкостью и капилляром прикрепить резиновым кольцом к термометру, как в случае определения температуры плавления, поместить в колбу с теплоносителем. При медленном нагревании из тонкого капилляра начинают выделяться пузырьки воздуха (рис. 4). Температура, при которой начинается непрерывное выделение пузырьков, считается температурой кипения.

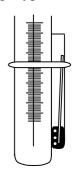


Рис. 4

# Определение температуры кипения неизвестного вещества

Определить температуру кипения предложенного вещества и, сравнивая полученный результат с данными таблицы, назвать органическое вещество.

Вещество	T °C
Бещество	Т <sub>пл</sub> , °С
Хлороформ	61,2
Этиловый спирт	78
Четыреххлористый углерод	76,8
Бензол	80
Толуол	110,8
Изопропиловый спирт	82
Циклогексан	80
н-Октан	125,6

Работа5. Тонкослойная хроматография органических соединений

Хроматография - это метод разделения, анализа и физико-химического исследования веществ. Он был разработан в 1903-1906 гг русским ботаником М.С.Цветом. Метод основан на различии в скоростях движения исследуемых компонентов, которые перемещаются в потоке подвижной фазы вдоль слоя фазы неподвижной. Неподвижная фаза обычно является сорбентом с развитой поверхностью, а подвижная - поток газа или жидкости, фильтрующийся через слой сорбента. Хроматографические методы классифицируют в зависимости ль агрегатного состояния подвижной и неподвижной фаз (газовая, газо-жидкостная, жидкостная) или по геометрии сорбционного слоя (тонкослойная, колоночная, бумажная).

Абсорбционная хроматография основана на сорбции растворенного вещества поверхностью твердой фазы. В распределительной хроматографии вещество распределяется между двумя жидкими фазами, одна из которых неподвижна. Ионообменная хроматография основана на образовании ионных соединений между растворенными веществами и заряженными группами сорбента.

Применение хроматографии привело к значительному прогрессу в органической химии, особенно в химии природных соединений, которые часто невозможно разделить методами фракционной кристаллизации и перегонки.

Хроматографические методы, кроме главного своего применения - качественного и количественного анализа сложных смесей, позволяет решать другие, не менее важные задачи:

- а) идентификация веществ и установление различий между ними;
- б) разделение сложных смесей на отдельные компоненты с препаративными целями;
- в) испытание веществ на однородность, на чистоту;
- г) очистка веществ от примесей;
- д) концентрирование вещества и его выделение из разбавленных растворов или смесей.

Наиболее проста в инструментальном оформлении тонкослойная хроматография (ТСХ). Этот метод базируется на различии скоростей перемещения анализируемых компонентов в плоском тонком соре сорбента при движении по нему растворителя. Сорбентами служат силикагель, оксид алюминия (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), целлюлоза, полиамиды. В качестве растворителей (элюентов) используются органические жидкости различной полярности и их смеси. Различают ТСХ двух видов: в закрепленном и незакрепленном слое адсорбента.

Адсорбент наносят либо на стеклянную, либо на металлическую (алюминиевая фольга) пластинки. При ТСХ в закрепленном слое пластинку покрывают суспензией сорбента, разравнивают валиком и высушивают. В настоящее время широко используют промышленно изготовленные пластины с закрепленным слоем (например, Silufol). В лабораториях до настоящего времени используется ТСХ с незакрепленным слоем. В качестве неподвижной фазы используется силикагель или оксид алюминия, которые помещают на стеклянную пластинку и разравнивают валиком для получения слоя одинаковой толщины. На слой сорбента с помощью капилляра наносят пробу анализируемого раствора объемом 1-10 мкл. Пластину в наклонном положении помещают в камеру с притертой крышкой. Нижний край пластины погружают в растворитель (бензол, хлороформ, этилацетат, спирты и др.). Элюент перемещается по слою сорбента под действием капиллярных сил. После завершения процесса пластину извлекают, сушат и определяют положение хроматографических зон различными способами, например, проявлением парами йода, облучением УФ-светом, опрыскиванием растворами окрашивающих реагентов (AgNO<sub>3</sub>).Положение хроматографических зон на пластинке характеризуют величиной R<sub>f</sub>.

 $R_{f}(X) = l_{X}/l_{3}$ , где

 $1_{X}$  - путь, пройденный компонентом X;

l<sub>Y</sub> - путь, пройденный компонентом Y;

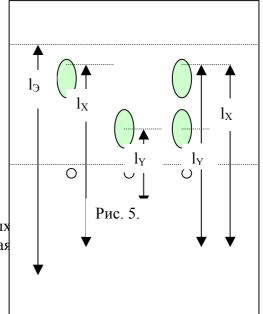
l<sub>э</sub> - путь, пройденный элюентом.

Идентификацию компонентов смеси проводят по величинам R<sub>f</sub>. Адсорбционная способность соединений в данной системе постоянна. Также можно определить относительные количества компонентов в смеси по площади пятна или интенсивности его окраски (рис.5.).

С помощью ТСХ можно определить вещества

в количествах  $10^{-6}$ -  $10^{-8}$  г, число определяемых компонентов может достигать 20-30. Тонкослойная хроматография используется для

анализа неорганических и органических веществ.



Хроматографический анализ растворов 2,4-динитрофенилгидразонов карбонильных соединений

Студенты получают два образца 1% бензольных растворов 2,4-динитро-фенилгидразонов известного строения (свидетели) и образец раствора 2,4-динитрофенилгидразона карбонильного соединения для анализа (1% бензольный раствор). На хроматографическую пластинку (Silufol) капиллярами наносят анализируемый раствор и два образца свидетелей. Пластинку помещают в хроматографическую камеру с элюентом (бензол) так, чтобы край пластинки со стороны линии старта был погружен в элюент. Как только фронт растворителя

переместится на 100-200 мм от линии старта, пластинку извлекают из камеры, отмечают карандашом линию фронта, сушат пластинку в вытяжном шкафу. После того, как растворитель испарится, хроматограмму проявляют йодом, поместив в эксикатор с кристалликами йода на 2-3 минуты. Образовавшиеся пятна обводят карандашом, отмечают центры пятен, определяют расстояния, пройденные фронтом растворителя ( $l_3$ ) и пятнами исследуемого вещества и свидетелей. На основании полученных данных вычисляют величину  $R_f$  для каждого пятна. Сравнивая значения  $R_f$ , судят о структуре исследуемых 2,4-динитрофенилгидразонов.

# Бумажная распределительная хроматография углеводов

Хроматограмма выполняется на специальной бумаге размером 18 на 55 см. На расстоянии 8 см от верхнего края хроматограммы проводится линия фронта. По ней с интервалом 3 см наносят 4 точки, в которые осторожно капают растворы сахаров (5-6 микролитров).

В ванночку стеклянной камеры наливается заранее приготовленный раствор Гири (смесь 70 мл ацетона, 20 мл н-бутанола, 10 мл дистиллированной воды). Закрепленную в ванночке хроматограмму оставляют на 24 часа.

В работе используют растворы трех сахаров (манноза, глюкоза, галактоза) и их смесь. Смесь готовится следующим образом: отвешивают по 500 мг каждого из взятых отдельно сахаров и растворяют в 10 мл воды.

Проявители готовят особенно тщательно. Сухой нитрат серебра массой 2 г растворяют в 1 мл дистиллированной воды, получают насыщенный раствор азотнокислого серебра. Затем берут 0,1 мл этого раствора в колбу Эрленмейера и добавляют 20 мл ацетона.

Раствор едкого натра, необходимый для проявления, лучше готовить в мерной колбе на 100 мл. Насыщенный раствор едкого натра объемом 2,6 мл (настолько насыщенного, чтобы в нем была видна белая муть нерастворившегося NaOH) наливают в мерную колбу на 100 мл и добавляют абсолютный спирт до метки.

Для проявления хроматограмм растворы азотнокислого серебра в ацетоне и едкого натра в спирте брать свежеприготовленными. Проявление ведут по методу Тревилиана. Хроматограмму последовательно пропускают через раствор азотнокислого серебра в ацетоне, затем раствор едкого натра в спирте. Перед каждым новым раствором хроматограмму промывают водой и сушат. Затем хроматограмму закрепляют над 5н раствором аммиака.

Сахара восстанавливают серебро в виде бурых пятен. По расстоянию от линии старта до середины пятна и фронта растворителя рассчитывают значение  $R_{\rm f}$ .

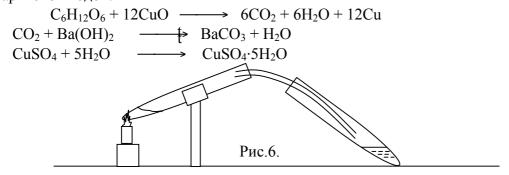
#### Качественный элементный анализ органических соединений

После очистки и выделения органических веществ проводят их количественный и качественный анализ.

Качественный элементный анализ состоит в определении отдельных элементов, входящих в состав органического соединения. Для этого сначала разрушают органическое вещество и переводят определяемые элементы в простые неорганические соединения, которые определяют, пользуясь известными аналитическими реакциями.

# Работа 6. Определение углерода и водорода

Насыпать в сухую пробирку тщательно перемешанную смесь 2 г органического вещества и 1 г оксида меди (II). В верхнюю часть пробирки поместить кусочек ваты, на которой насыпать немного безводного сульфата меди. Пробирку закрыть пробкой с газоотводной трубкой, которую опустить в пробирку с баритовой водой. Затем нагревать пробирку с исследуемым веществом (рис. 6). Отметить изменение цвета сульфата меди и появление осадка в пробирке с баритовой водой.



# Работа 7. Открытие азота и серы

Опыт проводится в защитных очках!

В сухую пробирку поместить около 0,2 г исследуемого вещества и кусочек металлического натрия (величиной с полгорошины).

Нагреть пробирку, держа ее вертикально над пламенем горелки до тех пор, пока не произойдет вспышка и обугливание вещества.

Охладить пробирку со сплавом, добавить в нее 1 мл этилового спирта, 5 мл дистиллированной воды. ОСТОРОЖНО, вспышка! Полученный раствор отфильтровать при необходимости. Фильтрат разделить на 2 части. В одной половине определить азот, во второй – cepy.

#### Определение азота.

К одной части фильтрата на кончике ланцета внести сульфат железа (II) и прокипятить в течение 1 минуты, охладить и подкислить соляной кислотой. В случае присутствия азота в исследуемом образце раствор окрашивается образующейся берлинской лазурью в синий цвет.

$$Na + C + N$$
  $\longrightarrow$   $NaCN$   $2NaCN + FeSO_4 \xrightarrow{t}$   $Fe(CN)_2 + Na_2SO_4$   $4NaCN + Fe(CN)_2 \longrightarrow$   $Na_4[Fe(CN)_6]$   $3Na_4[Fe(CN)_6] + 2Fe_2(SO_4)_3 \longrightarrow$   $Fe_4[Fe(CN)_6] + 6Na_2SO_4$  Определение серы.

Щелочной фильтрат еще раз поделить пополам. К одной половине раствора прибавить 2 капли раствора ацетата свинца. При наличии серы раствор окрашивается в черный цвет.

$$S + 2Na \longrightarrow Na_2S$$
  
 $Na_2S + (CH_3COO)_2Pb \longrightarrow PbS \downarrow + 2CH_3COONa$ 

Ко второй половине исследуемого раствора добавить 3 капли нитропруссида натрия. В присутствии серы смесь приобретает ярко-фиолетовую окраску.

# Работа 8. Определение галогенов в органическом веществе

Открытие галогенов по Степанову

Опыт проводится в защитных очках!

В пробирку налить 3 мл этилового спирта и 10 капель или 0,1 г исследуемого вещества. Добавить немного металлического натрия (1/2 горошины). После растворения всего натрия к смеси прилить 5 мл воды, 10% раствор азотной кислоты до кислой реакции на лакмус и 2 капли 2%-го раствора нитрата серебра. При наличии в испытуемом веществе галогенов образуется осадок или происходит помутнение раствора:

белый цвет – наличие хлора; желтый цвет – наличие йода; желтоватый цвет – наличие брома.  $2Na + Cl_2 \longrightarrow 2NaCl$  $NaCl + AgNO_3 \longrightarrow AgCl \downarrow + NaNO_3$ 

Проба Бельштейна на галогены (фтор не обнаруживается).

Медную проволоку, конец которой изогнут в виде петли диаметром 1-2 мм, прокалить до прекращения окрашивания пламени горелки. Дать почерневшей проволоке остыть, затем набрать петлей исследуемое вещество и снова ввести петлю в наиболее горячую бесцветную часть пламени горелки.

В присутствии галогенов пламя окрашивается в зеленый цвет.

# Работа 9. Открытие фосфора в органических веществах

Поместить в сухую пробирку немного исследуемого вещества ~0,2 г, добавить 10 капель азотной кислоты и 2 капли пероксида водорода (30%). Содержимое пробирки кипятить на пламени горелки не менее 5 мин. В процессе кипячения добавлять по каплям пероксид водорода, доведя общее количество  $H_2O_2$  до 10 капель.

Прибавить к продуктам минерализации 3 мл молибденовой жидкости и поставить пробирку на несколько минут в кипящую водяную баню. При наличии фосфора жидкость сначала желтеет; затем из раствора выделяется ярко-желтый осадок.

$$12(NH_4)_2MoO_4 + Na_2HPO_4 + 23HNO_3 \rightarrow (NH_4)_3H_4[P(Mo_2O_7)_6] + 2NaNO_3 + 21NH_4NO_3 + 10H_2O_3$$

# Методы получения и свойства предельных углеводородов

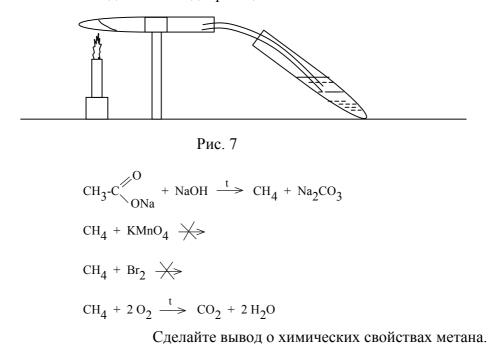
Предельными углеводородами (алканами) называются нециклические соединения, в которых атомы углерода и водорода соединены между собой только  $\sigma$ -связями. Атомы углерода в алканах находятся в состоянии  $sp^3$ -гибридизации. Общая формула предельных углеводородов  $C_nH_{2n+2}$ .

Связи в алканах очень прочные и мало поляризованные, поэтому реакционная способность этих соединений мала. Они не способны к реакциям присоединения. Для них характерны реакции радикального замещения. Реакционная способность связей С-Н при реакциях радикального замещения алканов увеличивается в ряду первичный < вторичный < третичный атом углерода, что соответствует энергиям диссоциации связей С-Н.

Даже такие сильные окислители, как бихромат калия и перманганат калия при комнатной температуре на алканы не действуют. Но при высокой температуре предельные углеводороды сгорают в кислороде воздуха до  $CO_2$  и  $H_2O$ .

# Работа 10. Получение метана и его свойства.

Приготовить две пробирки, в одну из которых налить розовый раствор перманганата калия, а в другую светло-желтый раствор бромной воды. Затем взять сухую пробирку и поместить в нее 2 г заранее приготовленной смеси натронной извести и уксуснокислого натрия. Закрыть пробирку газоотводной трубкой и нагреть. Выделяющийся метан пропустить в раствор перманганата калия, а затем в раствор бромной воды (рис 7). Убедившись, что окраска раствора не меняется, поджечь выделяющийся газ. Записать наблюдаемые явления и сделать вывод о реакционной способности метана.



egoname bbibog o minim rockim obomorban moran

# Работа 11. Свойства твердых парафинов

В 3 пробирки с небольшим количеством парафина прилить по 1,5 мл бромной воды, перманганата калия, концентрированной серной кислоты. Отметить, что признаков протекания реакции не наблюдается (изменение окраски, выпадение осадка, выделение тепла или газа).

$$C_nH_{2n+2} + Br_2$$
 $C_nH_{2n+2} + KMnO_4$ 
 $C_nH_{2n+2} + H_2SO_4$  конц

Сделаете вывод о реакционной способности предельных углеводородов.

#### Вопросы для самопроверки

- 1. Какие углеродные атомы называются первичными, вторичными, третичными и четвертичными?
- 2. Напишите структурные формулы изомерных углеводородов состава  $C_6H_{14}$ . Назовите их. Укажите изомеры, содержащие третичные атомы углерода.
- 3. Напишите реакции получения пропана из соответствующей соли карбоновой кислоты и из пропена.
- 4. При каких условиях возможны реакции предельных углеводородов с галогеном, с азотной кислотой. Напишите указанные реакции с пропаном, 2-метилбутаном.
- 5. Превратите бромистый изобутил в предельный углеводород:
  - а) с тем же строением углеродного скелета;
  - б) с удвоением числом углеродных атомов.

Полученные углеводороды назовите по номенклатуре ИЮПАК.

6. Состав природного газа: 92% метана, 4% метана, 4% негорючей примеси. Какой объем  $O_2$  необходимо для сжигания  $10 \text{ м}^3$  природного газа?

# Этиленовые углеводороды (алкены)

Этиленовыми углеводородами (алкенами) называются ациклические углеводороды, в которых два атома углерода связаны двойной связью, одна их которых  $\delta$ -связь, а другая  $\pi$ -связь. Атомы углерода, связанные двойной связью, находятся в состоянии  $sp^2$ -гибридизации. Общая формула алкенов  $C_nH_{2n}$ .

Химические свойства этиленовых углеводородов определяются, прежде всего, наличием  $\pi$ -связи.

Вследствие высокой электронной поляризуемости и относительно низкой энергии образования  $\pi$ -связи алкены легко вступают в реакции присоединения с ее разрывом. В зависимости от условий реакции присоединения могут осуществляться либо по электрофильному, либо по радикальному механизму. Алкены присоединяют водород, галогены, воду, галогеноводороды (по правилу Марковникова), алканы и алкены. Алкены вступают в реакцию полимеризации и изомеризации, легко окисляются.

# Работа 12. Получение этилена и его свойства

В пробирку с газоотводной трубкой поместить немного прокаленного песка (регулятор кипения) и добавить 2 мл смеси этилового спирта с концентрированной серной кислотой (1:3). Пробирку осторожно нагреть до кипения. Отметить выделение газа, его горение, цвет пламени.

$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}OH + HO\text{-}SO_3H \longrightarrow CH_3\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}SO_3H + H_2O$$

$$CH_3\text{-}CH_2\text{-}O\text{-}SO_3H \longrightarrow CH_2\text{=}CH_2 + H_2SO_4$$

$$CH_2\text{=}CH_2 + 3O_2 \longrightarrow 2CO_2 + 2H_2O$$

Присоединение брома к этилену.

Налить 2 мл бромной воды в пробирку. Полученный этилен с помощью газоотводной трубки пропустить в бромную воду до обесцвечивания раствора.

Окисление этилена (реакция Е.Е.Вагнера)

В пробирку налить 3 мл 1%-го раствора перманганата калия в воде. Этилен с помощью газоотводной трубки пропустить через раствор  $KMnO_4$  до обесцвечивания раствора и выпадения бурого осадка  $MnO_2$ .

# Вопросы для самопроверки

- 1. Напишите формулы всех возможных изомеров ациклического углеводорода состава  $C_5H_{10}$ . Назовите их.
- 2. В чем заключается правило Марковникова? Объясните его с точки зрения современных представлений.

- 3. Написать реакции присоединения к бутену-1:
  - а) молекулы воды в условиях кислотного катализа;
  - б) молекулы бромистого водорода;
  - в) молекулы водорода;
  - г) молекулы хлора.

Назовите полученные продукты.

4. С помощью каких реакций можно отличить предельные и непредельные углеводороды на примере пары углеводородов

$$C_nH_{2n+2}$$
 и  $C_nH_{2n}$ , где  $n=3$ 

5. При окислении 11,2 л этилена образовалось вещество с молекулярной формулой  $C_2H_6O_2$ . Какое вещество и в каком количестве было получено?

#### Ацетиленовые углеводороды (алкины)

Ацетиленовыми углеводородами (алкинами) называются ациклические углеводороды, в которых два атома углерода связаны тройной связью, одна из которых является  $\delta$ -связью, а две другие -  $\pi$ -связями.

Углерод, связанный тройной связью с соседним атомом углерода, находится в состоянии sp-гибридизации. Общая формула алкинов $C_nH_{2n-2}$ .

Для алкинов характерны, прежде всего, реакции присоединения по кратной связи (водорода, галогенов, карбонильных соединений).

Благодаря специфики атома углерода в sp-гибридизации, увеличивается s-характер связи C-H, возрастает ее полярность. Атом водорода при углероде, связанном тройной связью, приобретает кислый характер и способность замещаться на металл с образованием ацетиленида.

#### Работа 13. Получение ацетилена, свойства ацетилена

В сухую пробирку поместить 2 кусочка карбида кальция, добавить 2 мл воды и закрыть пробирку пробкой с газоотводной трубкой.

$$Ca \stackrel{C}{\underset{C}{\parallel}} + 2 H_2O \longrightarrow HC \equiv CH + Ca(OH)_2$$

$$2 \text{ HC} \equiv \text{CH} + 4 \text{ O}_2 \longrightarrow 3 \text{ CO}_2 + 2 \text{ H}_2 \text{O} + \text{C}$$

Отметить выделение газа, его горение, характер пламени, объяснить наблюдаемое явление.

Присоединение брома к ацетилену.

Налить в пробирку 2 мл бромной воды. С помощью газоотводной трубки пропустить ацетилен через бромную воду до обесцвечивания.

$$CH \equiv CH + Br_2 \longrightarrow CHBr = CHBr$$
 сажа  $CHBr = CHBr + Br_2 \longrightarrow CHBr_2 - CHBr_2$ 

<u>Действие водного раствора КМпО<sub>4</sub></u>.

В пробирку налить 2 мл 1% раствора перманганата калия и с помощью газоотводной трубки пропустить в него ацетилен до исчезновения окраски.

$$6\text{CH} = \text{CH} + 16\text{KMnO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow 6\text{CO}_2 + 6\text{HCOOK} + 10\text{KOH} + 16\text{ MnO}_2$$

Растворимость ацетилена в воде и ацетоне. Получение ацетиленида меди.

Для получения аммиачного раствора окиси меди (I) в пробирку поместить 2 мл насыщенного раствора хлорида меди (I), добавить по каплям концентрированный раствор аммиака до полного растворения образующегося осадка. Затем взять две пробирки: в одну налить 5 мл ацетона, в другую 5 мл воды и в обе пропустить ацетилен до насыщения ( $\approx 1$  мин).

После этого в каждую пробирку добавить по 0,5 мл аммиачного раствора оксида меди (I). В пробирке с ацетоном наблюдаем красно-бурый осадок, с водой — лишь слабое окрашивание. Объяснить полученный результат.

Красно-бурый осадок ацетиленида отфильтровать, подсушить, фильтр с ацетиленидом внести щипцами в пламя горелки Произойдет громкий, но безопасный взрыв.

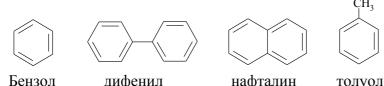
$$HC = CH + 2[Cu(NH_3)_2]OH \longrightarrow CuC = CCu + 2NH_3 + 2NH_4OH$$

#### Вопросы для самопроверки

- 1. Что такое изологи? Приведите примеры.
- 2. Напишите структурные формулы: 3,5 диметилглексина-1; 3,4 -диметилпентина-1; 2,2,5-триметилгексина-3; 3,3-диметилбутина-1.
- 3. Напишите уравнения реакции взаимодействия ацетилена с ацетоном, этилацетилена с формальдегидом, метилацетилена с уксусной кислотой.
- 4. Углеводород  $C_6H_{10}$  присоединяет две молекулы брома, с аммиачным раствором  $Cu_2Cl_2$  дает осадок, при окислении образует изовалериановую и угольную кислоты. Напишите структурную формулу углеводорода и уравнения перечисленных реакций.
- 5. Разделите смесь, содержащую этан, этен и этин.
- 6. Используя пропанол-1, получите пропин.
- 7. Напишите уравнения реакций пропина с водой в присутствии солей ртути (II).

# Ароматические углеводороды

К ароматическим соединениям относятся только соединения с бензоидной системой связей, то есть бензол, би-, три- и полициклические соединения; соединения, построенные из конденсированных или неконденсированных бензольных ядер, и их производные.



зол дифенил нафталин толуол

Радикалы, полученные из ароматических углеводородов:

$$_{\text{Фенил}}^{\text{CH}_{2}}$$
  $_{\text{О-толил}}^{\text{CH}_{3}}$ 

Характерной особенностью этих соединений является то, что, несмотря на формальную ненасыщенность, они легко вступают в реакции замещения и не вступают в реакции электрофильного присоединения.

Особые свойства аренов связаны с тем, что молекулы этих соединений содержат сопряженную систему делокализованных  $\pi$ -электронов. У гомологов бензола в процессе окисления боковая цепь деструктивно окисляется до карбоксильной группы.

Сам бензол окисляется в жестких условиях, при этом происходит разрушение бензольного кольца.

# Работа 14. Получение бензола

Насыпать в пробирку 3 г смеси бензойной кислоты и натронной извести, закрыть пробкой с газоотводной трубкой, конец которой опустить в пробирку-приемник, охлаждаемую водой со льдом. Пробирку с сухой смесью нагреть пламенем горелки, сначала осторожно, затем сильно. Когда исчезнут белые пятна на поверхности смеси, нагревание прекратить.

Полученный отгон в приемнике разделяется на два слоя: верхний из них (бензол) обычно кристаллизуется.

Верхний слой отгона отделить и поджечь, отметить характер пламени, объяснить.

$$2C_6H_5COOH + 2NaOH \xrightarrow{t^0} 2C_6H_6 + Na_2CO_3 + H_2O + CO_2$$

$$2C_6H_6 + 4O_2 \xrightarrow{cooper} CO_2 + 11C + 6H_2O$$

# Работа 15. Отношение ароматических углеводородов к бромной воде

Взять две пробирки, поместить в одну из них по 1 мл бензола и бромной воды, в другую толуола и бромной воды и встряхнуть.

Окраска брома переходит в органический слой. Постепенно окраска брома исчезает в пробирке с толуолом. Объяснить наблюдаемое явление.

$$\begin{array}{c} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \\ \end{array} \\ \begin{array}{c} \\ \end{array} \\ + 6 \text{ KMnO}_4 + 9 \text{ H}_2 \text{SO}_4 \end{array} \longrightarrow 5 \\ \end{array} \begin{array}{c} \begin{array}{c} \\ \\ \end{array} \\ \end{array} \\ + 3 \text{ K}_2 \text{SO}_4 + 6 \text{ MnSO}_4 + 14 \text{ H}_2 \text{O}_4 \end{array}$$

Добавить в пробирку с бензолом щепотку железных опилок, окраска брома исчезнет, выделяются пузырьки газа. Объяснить причины реакции.

#### Работа 16. Отношение ароматических углеводородов к окислителям

Взять две пробирки, в первую внести по 20 капель бензола и перманганата калия, добавить 10 капель 10% серной кислоты. Во вторую пробирку вместо бензола добавить 20 капель толуола. Пробирки встряхнуть, отметить исчезновение окраски в случае толуола, объяснить различие в ре- акционной способности бензола и толуола.

#### Работа 17. Получение нитробензола

Поместить в пробирку 2 мл нитрующей смеси, добавить 10 капель бензола и встряхнуть. Образуется нестойкая, быстро расслаивающаяся эмульсия. Нагреть (около 4 мин) на кипящей водяной бане. Затем охладить и добавить холодной воды. Отметить образование на дне пробирки тяжелого окрашенного масла с запахом миндаля.

Записать результаты наблюдений и механизм реакции нитрования.

#### Вопросы для самопроверки.

1. Напишите структурные формулы всех углеводородов ароматического ряда состава  $C_8H_{10}$ . Назовите их.

- 2. Ориентирующее действие заместитетелей в бензольном ядре при реакциях электрофильного замещения. Заместители первого и второго рода. Механизм их действия.
- 3. Напишите уравнение реакции дегидрирования циклогексана.
- 4. Что такое гексахлоран? Как его получают и где он может быть использован?
- 5. С помощью каких реактивов и в каких условиях можно осуществить превращения:

6. В чем заключается сходство и различие ароматических углеводородов с предельными и непредельными ациклическими углеводородами?

# Спирты

Спиртами называются гидроксильные производные углеводородов (ациклических или циклопарафинов), в которых один атом или несколько атомов водорода замещены на гидроксильные группы.

В зависимости от числа гидроксильных групп в молекуле различают спирты одноатомные, двух - трехатомные и т.д.

В зависимости от положения гидроксильных групп в углеводородной цепи различают спирты первичные, вторичные, третичные.

$${
m CH_3} ext{-OH} \qquad {
m CH_3} ext{-CH_2-OH} \qquad {
m CH_3} ext{-CH-CH_2-CH_3} \qquad {
m CH_3} ext{-CH_3} \ {
m OH} \qquad {
m CH_3} ext{-C-CH_3} \ {
m первичные спирты} \qquad {
m Bторичный спирт} \qquad {
m OH}$$

третичный спирт

В первичных спиртах ОН-группа замещает атом водорода у первичного углеродного атома, во вторичном спирте - у вторичного, в третичном - у третичного.

Благодаря полярности связи О-Н спирты могут отщеплять протон, то есть проявлять кислотные свойства, но вследствие слабого +І эффекта алкильных групп кислотные свойства спиртов ниже, чем у воды. В ряду первичный спирт > вторичный спирт > третичный спирт кислотные свойства падают. Для спиртов характерны реакции замещения атома водорода на щелочные металлы, на алкильные радикалы, ацильные остатки, реакции внутри- и межмолекулярной дегидратации, окисления. С накоплением гидроксильных групп в молекуле, особенно при соседних атомах углерода, кислотные свойства спиртов усиливаются, и атомы водорода замещаются даже при действии гидроксидов и оксидов металлов.

# Работа 18. Образование алкоголята и его гидролиз

В сухую пробирку налить 3 мл безводного (абсолютного) спирта и добавить каплю фенолфталеина. Убедитесь в нейтральности спирта. Добавить в пробирку небольшой кусочек металлического натрия (с пшеничное зерно), предварительно очищенного от керосина фильтровальной бумагой. Натрий реагирует со спиртом, что сопровождается выделением тепла и водорода.

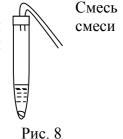
После полного растворения натрия в пробирке образуется этилат натрия. Затем добавить в пробирку 5 мл воды. Гидролиз этилата натрия обнаруживается по появлению малинового окрашивания фенолфталеина вследствие образования гидроксида натрия.

$$2CH_3 - CH_2 - OH + 2Na \longrightarrow 2CH_3 - CH_2 - ONa + H_2 \uparrow CH_3 - CH_2 - ONa + H_2O \longrightarrow CH_3 - CH_2 - OH + NaOH$$

# Работа 19. Получение диэтилового эфира

В пробирку, снабженную газоотводной трубкой, налить 1мл этилового спирта, столько же концентрированной серной кислоты и внести щепотку прокаленного песка. осторожно нагреть до кипения. Затем прекратить нагревание и к горячей добавить еще 0,5 мл спирта. При этом появляется запах эфира, который усиливается при нагревании (рис 8). Зажечь выделяющиеся пары эфира. Сравнить запах спирта и эфира.

$$CH_3CH_2 - OH + H_2SO_4 \longrightarrow CH_3CH_2 - OSO_3H + H_2O$$
  
 $CH_3CH_2 - OSO_3H + HOCH_2CH_3 \longrightarrow CH_3CH_2 - O - CH_2CH_3 + H_2SO_4$ 



#### Работа 20. Окисление этилового спирта

В сухую пробирку поместить 1мл этилового спирта и затем быстро внести в нее раскаленную медную спираль. Эту операцию повторить 4-5 раз. После чего пробирку охладить под струей воды и добавить в нее 2 мл раствора фуксинсернистой кислоты. Через некоторое

$$2 \text{ Cu} + \text{ O}_2 \xrightarrow{t^0} 2 \text{ CuO}$$

$$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH} + \text{CuO} \xrightarrow{t^0} \text{CH}_3\text{-C} \xrightarrow{\text{O}} + \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$$

время раствор приобретает фиолетовую окраску (качественная реакция на альдегид).

#### Работа 21. Образование иодоформа из этилового спирта

В пробирку налить 0.5 мл спирта, добавить 20 капель реактива Люголя и добавлять по каплям 10% раствор едкого натра до обесцвечивания смеси. Подогреть пробирку в водяной бане при  $45^0$ . Наблюдается образование желтых кристаллов иодоформа, обладающих характерным запахом.

# Работа 22. Взаимодействие спиртов с гидроксидом меди (П)

Смешать в пробирке 3 мл 10% раствора едкого натра с 3 мл 5% раствора сульфата меди (П) и, не давая осадку отстояться, разлить суспензию гидроксида меди (П) в три пробирки. Добавить в одну пробирку по 1 мл этилового спирта, в другую — этиленгликоля и в третью — глицерина, соответственно, перемешать содержимое каждой из пробирок.

$$CuSO_4 + 2NaOH \longrightarrow Cu(OH)_2 \downarrow + Na_2SO_4$$

Отметить растворение осадка и появление темно-синей окраски в пробирках, в которые был добавлен этиленгликоль, глицерин.

Объяснить различие в поведении спиртов.

Вопросы для самопроверки.

- 1. Сколько изомерных вторичных и третичных спиртов соответствует общей формуле  $C_6H_{13}OH$ ? Назовите их.
- 2. Продукт дегидратации пентанола-2 окислен по реакции Вагнера, полученный гликоль обработан уксусным ангидридом. Напишите реакции, назовите продукты.
  - 3. Из этанола получите изопропанол.
  - 4. Напишите реакции, которые являются общими для одно- и двухатомных спиртов.
- 5. Для глицерина приведите реакции: а) с гидроксидом меди (II); б) дегидратации; в) с фосфорной кислотой; г) с азотной кислотой.
- 6. С помощью каких реакций можно отличить этанол от этиленгликоля и глицерина? Напишите соответствующие реакции.
- 7. Какие соединения могут расщеплять диэтиловый эфир и какие продукты при этом образуются?

#### Фенолы

Фенолами называются гидроксильные производные бензола и его гомологов, у которых один или несколько атомов водорода ароматического кольца замещены на гидроксильные

группы. В зависимости от числа гидроксильных групп в молекуле различают фенолы одно-, двух-, трех- и многоатомные.

Фенол проявляет кислотные свойства вследствие мезомерного взаимодействия гидроксила с ароматическим кольцом (+М эффект):

Кислотные свойства фенолов выражены сильнее, чем у спиртов (для  $C_6H_5$ -OH pKa=9,98 ; для  $CH_3OH$  pKa =16). Тот же +M эффект значительно облегчает протекание реакций электрофильного замещения в ароматическом ядре (галоидирование, нитрование, сульфирование).

$$\delta$$
 -  $\delta$  -

# Работа 23. Получение и разрушение фенолята натрия

В пробирку поместить 2 мл эмульсии фенола, а затем по каплям добавить 10% раствор едкого натра.

Эмульсия фенола разрушается за счет образования фенолята натрия, содержимое пробирки становится прозрачным.

Разделить содержимое пробирки пополам. В одну пробирку прилить 1 мл 10% раствора соляной кислоты, в другую из аппарата Киппа пропустить некоторое количество углекислого газа. Отметить разрушение фенолята натрия, появление мути.

$$C_{6}H_{5}-ONa+HCl \longrightarrow C_{6}H_{5}-OH+NaCl$$

$$C_{6}H_{5}-ONa+CO_{2}+H_{2}O \longrightarrow C_{6}H_{5}-OH+NaHCO_{3}$$

Сделать вывод о кислотных свойствах фенола.

# Работа 24. Бромирование фенола

Взять в пробирку 1мл 10% водного раствора фенола и по каплям прибавить бромную воду. Образующаяся сначала муть при встряхивании исчезает, а при дальнейшем прибавлении бромной воды (3-4 мл) выделяется белый осадок 2,4,6-трибромфенола с характерным запахом.

OH
ONa
$$+ 3 Br_{2} \longrightarrow Br$$

$$Br$$

$$+ 3 HBr$$

Объяснить механизм бромирования и положения заместителя.

#### Работа 25. Окисление фенолов

Взять в пробирку 1 мл 3% водного раствора фенола, добавить равный объем раствора карбоната натрия и затем по каплям прилить раствор перманганата калия. Отметить быстрое обесцвечивание раствора перманганата калия и выделение оксида марганца (IV).

$$3 \longrightarrow + 4 \text{ KMnO}_4 \longrightarrow 3 \longrightarrow + 4 \text{ KOH} + \text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O}$$

Объяснить легкую окисляемость фенола по сравнению с ароматическими углеводородами. Окисление гидрохинона.

Взять в пробирку 2 мл 5% раствора едкого натра и по каплям прибавить 2 мл 3% раствора сульфата меди. К образовавшемуся голубому осадку гидроксида меди прилить 2 мл 1% раствора гидрохинона. Отметить постепенное изменение окраски раствора от зеленой через желтую к кирпично-красной.

$$CuSO_4 + 2NaOH \longrightarrow Na_2SO_4 + Cu(OH)_2 \downarrow$$

$$\begin{array}{c|c}
OH & O \\
\hline
OH & + 2 Cu(OH)_2 & \longrightarrow & Cu_2O + 3 H_2O
\end{array}$$

# Работа 26. Цветные реакции фенолов

В четыре пробирки внести по 2 мл 1% растворов: в первую – фенола, во вторую – гидрохинона, в третью - резорцина, в четвертую -пирогаллола. В каждую из пробирок добавить по 3-5 капель 2% раствора хлорида железа (III). Отметить появление окраски: в первой пробирке - фиолетовой, во второй - грязно-зеленой, в третьей - темно-фиолетовой, в четвертой - буро-красной.

ертой - буро-красной.

$$\begin{array}{c}
C_6H_5 \\
H \\
O \\
H
\end{array}$$

$$\begin{array}{c}
C_6H_5 \\
Fe \\
C_6H_5
\end{array}$$

-  $\begin{array}{c}
C_6H_5 \\
C_6H_5
\end{array}$ 

-  $\begin{array}{c}
C_6H_5 \\
C_6H_5
\end{array}$ 

-  $\begin{array}{c}
C_6H_5 \\
C_6H_5
\end{array}$ 

-  $\begin{array}{c}
C_6H_5$ 

-  $\begin{array}{c}
C_6H_5
\end{array}$ 

-  $\begin{array}{c}
C_6H_5$ 

-  $\begin{array}{c}
C_6H_5
\end{array}$ 

-  $\begin{array}{c}
C_6H_5$ 

-  $\begin{array}{c}
C_6H_5$ 
-  $\begin{array}{c}
C_6H_5$ 
-  $\begin{array}{c}
C_6H_5$ 
-  $\begin{array}{c}
C_6H_5$ 
-  $\begin{array}{c}
C_6H_5$ 
-  $\begin{array}{c}
C_6H_5$ 
-  $\begin{array}{c}
C_6H_5$ 
-  $\begin{array}{c}
C_6H_5$ 
-  $\begin{array}{c}
C_6H_5$ 
-  $\begin{array}{c}
C_6H_5$ 
-  $\begin{array}{c}
C_6H_5$ 
-  $\begin{array}{c}
C_6H_5$ 
-  $\begin{array}{c}
C_6H_5$ 
-  $\begin{array}{c}
C_6H_5$ 
-  $\begin{array}{c}
C_6H_5$ 
-  $\begin{array}{c}
C_6H_5$ 
-  $\begin{array}{c}
C_6H_5$ 
-  $\begin{array}{c}
C_6H_5$ 
-  $\begin{array}{c}
C_6H_5$ 
-  $\begin{array}{c}
C_6H_5$ 
-  $\begin{array}{c}
C_6H_5$ 
-  $\begin{array}{c}
C_6H_5$ 
-  $\begin{array}{c}
C_6H_5$ 
-  $\begin{array}{c}
C$ 

Характерно ли появление окраски при добавлении хлорида железа (III) к спиртам и почему? Работа 27. Взаимодействие фталевого ангидрида с фенолом

В сухую пробирку поместить по 0,1 г фталевого ангидрида и фенола и смочить ее одной каплей концентрированной серной кислоты. Реакционную смесь нагревать над пламенем горелки до тех пор, пока расплавившаяся масса не начнет пениться.

Пробирку охладить и образовавшийся фенолфталеин растворить в 1 мл этилового спирта. В другую пробирку налить раствор едкого натра и внести в него каплю полученного раствора фенолфталеина. Отметить появившуюся окраску.

бесцветный малиновый

Вопросы для самопроверки.

- 1. Напишите графические формулы: а) п-нитрофенола; б) м-бромфенола; в) этилфенилкарбинола: г) β-фенилэтилового спирта; д) 2,4,6-трибромфенола.
- 2. Какие из следующих соединений дают цветную реакцию с хлорным железом, реагируют с раствором щелочи, взаимодействуют с соляной кислотой:
- 3. Расположите соединения в порядке убывания кислотных свойств:

- 4. Применение фенолов в сельском хозяйстве и промышленности.
- 5. Что такое ароматические спирты?

# КАРБОНИЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

Альдегиды и кетоны содержат карбонильную группу >C=O. В альдегидах она соединена с органическим радикалом и одним атомом водорода (за исключением метаналя), в кетонах - с двумя углеводородными радикалами:

Химические свойства карбонильных соединений определяются высокой полярностью связи >C = O.

$$H-C \setminus \begin{array}{c} O \\ H \end{array} > R \rightarrow C \setminus \begin{array}{c} O \\ H \end{array} > R \rightarrow C \setminus \begin{array}{c} O \\ R' \end{array}$$

Атом углерода карбонила может легко атаковаться нуклеофильными реагентами. Под влиянием индуктивного эффекта углеводородных радикалов реакционная способность карбонильных соединений падает в ряду:

Альдегиды и кетоны легко вступают в реакции нуклеофильного присоединения водорода, бисульфита натрия, цианистого водорода, магнийорганических соединений. Альдегиды, кроме того, могут присоединять спирты с образованием ацеталей.

Оксосоединения дают многочисленные производные в результате реакций нуклеофильного замещения атома кислорода: оксимы, гидразоны, семикарбазоны, дигалогенпроизводные.

В результате значительной поляризации карбонильной группы сильно повышается подвижность водородных атомов у  $\alpha$ -углеродного атома. Они могут быть легко замещены на галогены.

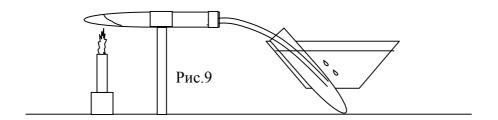
Большое значение имеют реакции конденсации альдегидов и кетонов (альдольная, кротоновая).

Альдегиды и кетоны окисляются с образованием кислот. Альдегиды окисляются легко, кетоны – только сильными окислителями с разрывом углеродной цепи.

# Работа 28. Получение уксусного альдегида окислением спирта

Смешать в пробирке 2 мл хромовой смеси и 2 мл этилового спирта, закрыть пробирку пробкой с газоотводной трубкой, конец которой опустить в приемник, содержащий 2 мл холодной воды, приемник поместить в стакан с холодной водой. Осторожно нагреть реакционную смесь на пламени горелки. Через 2-3 мин объем жидкости в приемнике увеличится вдвое, и раствор издает характерный запах уксусного альдегида (рис. 9). Реакционная смесь окрашивается в зеленый цвет ионами  $\operatorname{Cr}^{3+}$ :

$$3 \text{ CH}_3 \text{CH}_2 \text{OH} + \text{K}_2 \text{Cr}_2 \text{O}_7 + 4 \text{H}_2 \text{SO}_4 \longrightarrow 3 \text{ CH}_3 \text{-C} \Big/ H + \text{K}_2 \text{SO}_4 + \text{Cr}_2 (\text{SO}_4)_3 + 7 \text{H}_2 \text{O}_4 \Big)$$



Работа 29. Восстановливающие свойства альдегидов

Реакция "серебряного зеркала"

В чистую пробирку, промытую щелочью и дистиллированной водой, налить 2 мл раствора нитрата серебра и по каплям добавить раствор аммиака до растворения образовавшегося вначале осадка. К этому раствору добавить 10 капель формалина и нагреть смесь на водяной бане (не встряхивать!).

$$\begin{array}{c} \text{AgNO}_3 + \text{NH}_4\text{OH} & \longrightarrow \text{AgOH} + \text{NH}_4\text{NO}_3 \\ \text{AgOH} + 2\text{NH}_4\text{OH} & \longrightarrow \text{[Ag(NH_3)_2]OH} + \text{H}_2\text{O} \\ \text{H-C} & + 2 \text{[Ag(NH_3)_2]OH} & \longrightarrow \text{H-C} & \text{ONH}_4 \\ \end{array}$$

Объяснить наблюдаемые изменения.

Восстановление гидроксида меди (II).

В пробирку налить 3мл формалина и столько же 10% раствора едкого натра и затем по каплям прибавить 1 мл 5% раствора сульфата меди до образования осадка.

$$\text{H-C} \stackrel{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\stackrel{\text{O}}{\longrightarrow}}} + 2 \text{Cu(OH)}_2 \longrightarrow \text{H-C} \stackrel{\text{O}}{\underset{\text{OH}}{\stackrel{\text{O}}{\longrightarrow}}} + \text{Cu}_2\text{O} + 2 \text{H}_2\text{O}$$

Объяснить наблюдаемые изменения, сделать выводы о свойствах альдегидов.

# Работа 30. Реакция формальдегида с бисульфитом натрия

В пробирку налить 1 мл насыщенного раствора бисульфита натрия и прибавить 1 мл формалина, хорошо перемешать и охладить холодной водой. Отметить появление белого осадка. Объяснить механизм реакции.

# Работа 31. Получение ацетона

В пробирку поместить 4 г уксуснокислого кальция, закрыть ее пробкой с газоотводной

трубкой. Конец газоотводной трубки опустить почти до дна пробирки с 2 мл воды. Пробирку – приемник поместить в стаканчик с холодной водой. Пробирку с уксуснокислым кальцием нагреть на пламени горелки (рис.10).

Рис.10

$$(CH_3\text{-}COO)_2Ca \xrightarrow{t^0} CH_3\text{-}C\text{-}CH_3 + CaCO_3$$

Продукты разложения поглощаются водой, объем жидкости увеличивается почти вдвое. Жидкость имеет резкий запах, с ней провести иодоформную реакцию.

Работа 32. Получение иодоформа из ацетона

В пробирку взять 1 мл водного раствора ацетона и прибавить равный объем реактива натра. Отметить обесцвечивание раствора, выпадение мелких кристаллов и появление специфического запаха.

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-C-CH}_3 \ + \ 3\ \text{I}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{-C-CI}_3 \ + \ 3\ \text{HI} \\ \bigcirc \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_3\text{-C-CI}_3 \ + \ \text{NaOH} \longrightarrow \text{CHI}_3 \ + \ \text{CH}_3\text{COONa} \\ \bigcirc \\ \end{array}$$

# Работа 33. Отношение ацетона к слабым окислителям

В одной пробирке приготовить аммиачный раствор оксида серебра, в другой – гидроксида меди (II). В обе пробирки добавить по 10 капель ацетона и нагреть. Отметить наблюдаемые эффекты, объяснить химизм.

# Работа 34. Реакция ацетона с нитропруссидом натрия

Взять в пробирку 5-6 капель ацетона, добавить к нему равное количество раствора нитропруссида натрия, а затем 4 кали 10% раствора едкого натра. Наблюдается красное окрашивание, переходящее в вишнево-красное.

#### Работа 35. Реакция ацетона с металлическим натрием

При действии на безводные кетоны металлическим натрием без доступа воздуха

образуются растворы синего цвета, содержащие так называемые металкетилы, то есть свободные радикалы, которые находятся в равновесии со своими димерами - пинаколятами натрия. В случае ацетона реакция протекает по следующей схеме:

Металлкетилы, как радикалы, парамагнитны, при действии воды разлагаются с образованием исходных кетонов, гидроксида натрия и выделением водорода.

#### Вопросы для самопроверки.

- 1. Напишите структурные формулы изомерных альдегидов и кетонов состава  $C_5H_{10}O$ . Назовите их.
- 2. Какие соединения получатся при сухой перегонке кальциевых солей смесей следующих кислот: а) муравьиной и изомасляной; б) пропионовой и изовалериановой.
- 3. При помощи каких реакций можно отличить ацетон от изомерного ему пропионового альдегида.
- 4. Назовите соединения:
- 5. Напишите структурную формулу вещества  $C_4H_8O$ , если известно, что оно образует

a) 
$$CH_3$$
-C=CH-C $H_3$   $CH_3$ -C-CH-CH $H_3$   $CH_3$   $CH_3$   $CH_3$   $CH_3$ 

гидросульфитное соединение, реагирует с гидразином, дает реакцию "серебряного зеркала" и окисляется в изомасляную кислоту.

#### **УГЛЕВОДЫ**

Углеводами называются природные полиоксикарбонильные соединения и их производные. В зависимости от поведения в реакции гидролиза углеводы подразделяются на:

- 1. моносахариды (монозы), не способные гидролизоваться;
- 2 олигосахариды, при гидролизе образуют от двух до десяти остатков моносахаридов;
- 3. полисахариды (полиозы), при гидролизе дают свыше десяти остатков моноз.

#### Моносахариды

Большинство моносахаридов отвечает общей формуле  $C_nH_{2n}O_n$ . По числу углеродных атомов в молекуле монозы подразделяют на триозы (3), тетрозы (4), пентозы (5), гексозы (6) и т.д. В зависимости от характера карбонила моносахариды делятся на альдозы и кетозы. Моносахариды содержат асимметрические углеродные атомы. Принадлежность моноз к D- или L- генетическому ряду определяют сравнением последнего асимметрического атома углерода моносахарида с конфигурацией D- или L- глицеринового альдегида.

Монозы могут существовать в виде нескольких таутомерных форм (цикло-оксотаутомерия): открытых – оксоформ, обладающих карбонильной группой, или циклических – полуацетальных (оксидных) форм.  $\alpha$ – и  $\beta$ - Формы являются по отношению друг к другу диастереомерами и называются аномерами, они различаются лишь конфигурацией гликозидного атома углерода ( $C_1$  – у альдоз,  $C_2$  – у кетоз).

Моносахариды являются соединениями с двойственной реакционной способностью. Они

вступают во все реакции, характерные для оксосоединений: восстановления, окисления,

замещения атома кислорода карбонильной группы. В то же время для них свойственны реакции по гидроксильной группе — образование простых и сложных эфиров, замещения атомов водорода на металл (образование сахаратов).

$$H^{-C=O}$$
  $H^{-C=O}$   $H^{-C}$   $H^{-C}$ 

# Работа 36. Образование сахарата кальция

Взять в две пробирки по 5 капель 10 % раствора хлорида кальция и прибавить к нему по 10 капель 10% раствора едкого натра. К полученному осадку при постоянном встряхивании прибавить по каплям 50% растворы: в первую пробирку – глюкозы, а во вторую - фруктозы, до растворения осадка.

$$CaCl_2 + 2 NaOH = Ca(OH)_2 + 2NaCl$$

Объяснить наблюдаемые реакции и причину взаимодействи**я придраженда рамон**осахаридом. Написать реакцию взаимодействия фруктозы с гидроксидом кальция.

Работа 37. Цветная реакция на кетозы (реакция Селиванова)

Взять две пробирки и налить в них по 1 мл 3% раствора фруктозы и глюкозы, прибавить к ним по 1 мл реактива Селиванова. Пробирки поместить на две минуты в кипящую водяную баню. Отметить окрашивание в одной из пробирок раствора, объяснить причину различного поведения.

# Работа 38. Окисление глюкозы аммиачным раствором оксида серебра (реакция "серебряного зеркала")

Взять в пробирку 1 мл 2% раствора азотнокислого серебра, прибавить по каплям 10% раствор едкого натра до выпадения осадка. Выпавший осадок растворить несколькими каплями 10% раствора аммиака, после чего добавить 1 мл 20% раствора глюкозы. Содержимое пробирок нагреть на кипящей водяной бане, не встряхивая, в течение 3 минут. Отметить образование серебряного зеркала на стенках пробирки.

Параллельно проделать опыт, взяв вместо глюкозы раствор фруктозы. Что наблюдается? Как можно объяснить происходящее?

Работа 39. Взаимодействие моносахаридов с солями двухвалентной меди в щелочной

среде

Взять две пробирки, внести в них по 2 мл 3% раствора глюкозы и фруктозы, добавить в пробирки по 2 мл 5% раствора едкого натра, а затем по 3-4 капли (не больше!) 3% раствора сульфата меди (II) и взболтать. Жидкость окрашивается в интенсивно синий цвет.

Содержимое пробирок нагреть на пламени горелки.

Объяснить наблюдаемые изменения.

# Работа 40. Эпимерные превращения глюкозы

Взять в две пробирки по 2 мл глюкозы, в одну из них внести несколько капель 3% раствора соды. Обе пробирки нагреть до кипения, после чего прибавить по 2 мл реактива Селиванова и поставить на две минуты в кипящую водяную баню.

Отметить изменения цвета раствора, объяснить причину этого явления.

Работа 41. Взаимодействие моносахаридов с фенилгидразином

Взять в две пробирки по 2 мл 10% раствора глюкозы и фруктозы. К растворам моносахаридов прибавить по 1 мл насыщенного раствора фенилгидразина и 1 мл уксусной кислоты (10% раствор), перемешать и поставить в кипящую водяную баню. После того как начнут выделяться желтые кристаллы озазона, пробирки извлечь из бани и поставить охлаждаться, количество кристаллов при этом увеличится.

# Работа 42. Мутаротация глюкозы

Взять 5 г D-глюкозы и растворить ее в 95 мл дистиллированной воды. Сполоснуть трубку поляриметра (рис.11) приготовленным раствором, затем заполнить ее этим же раствором, закрепить трубку в поляриметр. Установить анализатор на нулевой отметке, после чего, постепенно вращая его вправо, добиться одинаковой освещенности полей. Произвести отсчет, записать найденный угол вращения свежеприготовленного раствора ( $\alpha_1$ ).

Оставшуюся часть раствора  $\alpha$ -глюкозы поставить на 5 минут в кипящую водяную баню, после чего охладить до комнатной температуры и определить с помощью поляриметра угол вращения раствора ( $\alpha_2$ ), записать.

Вычислить удельное вращение растворов до и после нагревания по формуле:

$$\left[\alpha\right] = \frac{\alpha \cdot 100}{l \cdot C}$$
 где  $\alpha$  - найденный угол вращения ( $\alpha_1$  или  $\alpha_2$ );  $C$  – концентрация раствора, %;  $l$  – длина трубки, дм.

Отметить уменьшение угла вращения раствора глюкозы после нагревания. Объяснить отмеченный факт.

# Работа 43. Взаимодействие дисахаридов с реактивом Фелинга

Взять в две пробирки по 2 мл 3% раствора лактозы и сахарозы соответственно, добавить к растворам по 2 мл реактива Фелинга. Пробирки с растворами поставить на несколько минут в кипящую водяную баню. Отметить образование осадка оксида меди (I) в пробирке с лактозой.

Объяснить причину различного поведения дисахаридов в реакции с реактивом Фелинга. Работа 44. Образование сахаратов кальция

Взять в две пробирки по 5 мл 3% раствора сахарозы и лактозы и прибавить к ним по несколько капель взвеси известкового молока. Отметить исчезновение взвеси и образование прозрачного раствора.

Работа 45. Гидролиз сахарозы и свойства инвертного сахара

В две пробирки налить по 2 мл 3% раствора сахарозы и прибавить к ним по капле 10% раствора серной кислоты. Одну из пробирок нагреть до кипения, в обе пробирки прибавить по 2 мл реактива Фелинга. Отметить образование в горячем растворе красного осадка оксида меди (I). Объяснить прошедшие реакции.

Работа 46. Цветная реакция на сахарозу

В две пробирки налить по 2 мл 3% раствора сахарозы и лактозы, прибавить к ним по 5 капель раствора сульфата кобальта и по 2 мл 3% раствора едкого натра. Встряхнуть, отметить окрашивание содержимого пробирки с сахарозой в фиолетовый цвет.

#### Работа 47. Обнаружение лактозы в молоке

Налить 1/3 пробирки молока и прилить к нему несколько капель уксусной кислоты. Содержимое пробирки перемешать, выпавший белок отфильтровать, фильтрат нейтрализовать 10% раствором щелочи. Прибавить к фильтрату реактив Фелинга и нагреть на водяной бане. Отметить изменение цвета раствора. Объяснить причину изменения.

Работа 48. Взаимодействие крахмала и декстрина с иодом

Налить в пробирки по 2 мл 1% раствора крахмала и декстрина и прибавить к ним по 2 капли раствора йода. Отметить разницу окраски раствора крахмала и декстрина.

Нагреть оба раствора. Отметить исчезновение окраски растворов и появление цвета после охлаждения.

# Работа 49. Кислотный гидролиз крахмала

Поместить в штатив 10 пробирок, в каждую внести по 2 капли реактива Люголя. В стаканчик налить 50 мл 1% раствора крахмала и 1 мл 10% раствора серной кислоты, нагреть стакан на асбестовой сетке. Спустя 3 минуты взять первую пробирку с реактивом Люголя и внести в нее 15 капель раствора гидролизуемого крахмала. Последующие пробы брать через каждые 2-3 минуты. В результате из отобранных проб получится цветная шкала, в которой окраска изменяется от синей к оранжевой.

После отбора последней пробы содержимое стакана кипятить еще 5 минут, отлить в чистую пробирку 5 мл гидролизата, нейтрализовать щелочью (по лакмусу), прибавить 12-15 капель реактива Фелинга и нагреть до кипения. Отметить появление осадка оксида меди (I). Объяснить происходящие реакции.

$$+$$
 х  $H_2O$   $+$   $n$   $H_2O$   $+$   $H_2O$   $+$   $H_2O$   $(C_6H_{10}O_5)_n \longrightarrow n/2C_{12}H_{22}O_{11} \longrightarrow nC_6H_{12}O_6$  крахмал декстрин мальтоза  $\alpha$ -D-глюкоза

Работа 50. Растворение клетчатки в медноаммиачном растворе

Влить в пробирку 4 мл медноаммиачного реактива и внести в него измельченную фильтровальную бумагу. Смесь встряхивать до полного растворения бумаги.

Налить в стакан 50 мл дистиллированной воды, влить в нее при помешивании полученный раствор клетчатки в медноаммиачном растворе. Нейтрализовать полученный раствор осторожным добавлением 10% серной кислотой до исчезновения окраски. При этом из раствора выделяется клетчатка, имеющая волокнистое строение.

# Вопросы для самопроверки

- 1. Какими реакциями можно доказать наличие в молекуле глюкозы: а) нормальной цепи углеродных атомов; б) альдегидной группы; в) пяти гидроксидных групп. Напишите уравнения.
- 2. На примере D-фруктозы запишите цикло-оксотаутомерию и приведите по одной реакции, характерной для обеих форм.
  - 3. Объясните, почему у свежеприготовленного раствора D-рибозы в течение некоторого времени происходит изменение угла вращения плоскости поляризации света.
    - 4. Докажите цикло-цепную таутомерию: а) мальтозы, б) лактозы.
    - 5. Чем отличается строение крахмала от строения клетчатки?
  - 6. Напишите схему получения фрагмента триацетата клетчатки, используя формулу Xeyopca.
    - 7. Кем и как был осуществлен первый синтез моносахарида?

#### КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Карбоновыми кислотами называются производные углеводородов, у которых один или несколько атомов водорода замещены на карбоксильную группу. По числу карбоксильных групп различают одноосновные, двухосновные и т.д. карбоновые кислоты:

$${
m CH_3-COOH}$$
  ${
m HOOC-CH_2-COOH}$   ${
m HOOC-COOH}$   ${
m уксусная}$   ${
m малоновая}$   ${
m шавелевая}$   ${
m (этановая)}$  кислота  ${
m (пропан-1,3-диовая)}$   ${
m кислота}$ 

По характеру углеводородного радикала различают насыщенные, ненасыщенные, ароматические и т.д. карбоновые кислоты.

$$CH_3 - CH_2 - COOH$$
  $CH_2 = CH - COOH$   $C_6H_5 - COOH$ 

пропионовая акриловая бензойная

(пропановая) кислота (пропеновая) кислота (бензолкарбоновая) кислота

Карбоновые кислоты обладают кислой реакцией на индикатор, в водных растворах диссоциируют с образованием мезомерного аниона, стабилизированного делокализацией заряда.

Карбоновые кислоты являются более сильными кислотами, чем спирты.

Положительный мезомерный эффект гидроксильной группы значительно больше, чем отрицательный индуктивный. Это приводит к уменьшению полярности двойной связи С=О и к значительному ослаблению связи О-Н в гидроксиле, что облегчает диссоциацию, ведет к увеличению кислотности.

Для большинства одноосновных кислот pKa = 4,8. Заместители с +I-эффектом понижают, а с -I-эффектом — увеличивают кислотность:

Все карбоновые кислоты образуют соли с металлами, оксидами, гидроксидами, карбонатами.

Карбоновые кислоты вступают в реакции с нуклеофильными реагентами, замещая гидроксил карбоксила с образованием галогеноангидридов, ангидридов, амидов кислот, сложных эфиров.

Вследствие электороноакцепторного действия карбоксила атомы водорода α-углеродного атома обладают большой подвижностью и вступают в реакции замещения:

Карбоновые кислоты, как правило, устойчивы к действию окислителей, легко окисляются лишь муравьиная кислота и кислоты, имеющие третичный углеродный атом.

При действии энергичных окислителей окисляется атом углерода в  $\beta$ -положении с образованием  $\beta$ -оксикислот.

#### Работа 55. Открытие щавелевой кислоты в виде кальциевой соли

Полученный в предыдущем опыте оксалат натрия растворить в 2 мл воды и добавить 10 капель 2 %-го раствора хлорида кальция. К выпавшему осадку прилить 0,5 мл соляной кислоты, встряхнуть. Отметить растворение осадка.

$$\begin{array}{c|cccc} COONa & CQO \\ & + CaCl_2 & \longrightarrow & Ca \downarrow & + 2NaCl \\ COONa & COO & & \\ \hline \\ COO & & & \\ \hline \\ COO & & + CaCl_2 \\ \hline \\ COOH & + CaCl_2 \\ \hline \\ COOH & & \\ \hline \end{array}$$

Сделать вывод о свойствах щавелевой кислоты.

#### Работа 56. Разложение щавелевой кислоты

Взять в пробирку 1 г щавелевой кислоты и закрыть пробкой с газоотводной трубкой. Конец газоотводной трубки опустить в пробирку с известковой водой. Пробирку с щавелевой кислотой нагреть. Отметить образование осадка в пробирке с известковой водой. Когда начнется непрерывное выделение пузырьков, выделяющийся газ поджечь.

#### Работа 57. Взаимодействие олеиновой кислоты с бромом

Взять в пробирку 0,5 мл олеиновой кислоты, добавить 4–5 мл бромной воды и сильно встряхнуть. Объяснить происходящий процесс:

$$CH_3$$
- $(CH_2)_7$ - $CH$ = $CH$ - $(CH_2)_7$ - $COOH$  +  $Br_2$   $\longrightarrow$   $CH_3$ - $(CH_2)_7$ - $CHBr$ - $CHBr$ - $(CH_2)_7$ - $COOH$ 

# Работа 58. Превращение олеиновой кислоты в элаидиновую

Взять в пробирку 2 г олеиновой кислоты, прибавить 1 мл концентрированной азотной кислоты и кусочек медной проволоки  $(0,1-0,2\ \Gamma)$ . Пробирку закрыть пробкой и нагреть в вытяжном шкафу (осторожно – возможно разбрызгивание). После прекращения вспенивания нагревание прекратить и оставить пробирку в штативе. Отметить образование твердого осадка элаидиновой кислоты.

# Вопросы для самопроверки

- 1. Чем определяется основность кислот?
- 2. Как изменяется сила карбоновых кислот в зависимости от строения радикала? Расставьте приведенные ниже соединения по мере убывания силы кислоты.
  - 3. Как обнаружить акриловую кислоту в смеси с пропионовой кислотой?
  - 4. Что получится при декарбоксилировании малоновой, адипиновой кислот?
- 5. Какие производные по карбоксильной группе могут давать а) одноосновные; б) двухосновные кислоты на примере малоновой и бутановой кислот?
- 6. Чем отличаются друг от друга фумаровая и малеиновая кислоты? Приведите химическую реакцию, позволяющую различить эти кислоты.
  - 7. Как можно получить соли высших жирных кислот? Их применение.

# жиры

Жиры — природные смеси сложных эфиров трехатомного спирта глицерина и высших одноосновных жирных кислот. Различают простые и сложные триглицериды. В состав молекул простого триглицерида входят остатки одной кислоты, сложного — двух или трех жирных кислот.

Физические и химические свойства жиров определяются соотношением входящих в их состав насыщенных и ненасыщенных жирных кислот.

Взять две пробирки, в одну поместить 0,5 г твердого жира, в другую 0,5 мл растительного масла. В обе пробирки добавить по 1 мл диэтилового эфира и перемешать содержимое до однородного состояния. Затем в каждую из пробирок добавить из бюретки бромную воду до

появления устойчивой окраски. Определить расход бромной воды на бромирование твердого и жидкого жира.

Сделать вывод о степени ненасыщенности жира.

# Работа 65. Омыление жира

В небольшую фарфоровую чашку отмерить 1 мл растительного масла и 1 мл 40%-го спиртового раствора гидроксида калия. Чашку поставить на кипящую водяную баню. Помешивая, нагревать до образования однородной массы (5-6 мин). Затем добавить в чашку 10 мл воды, перемешать и разделить гидролизат на 5 пробирок, которые использовать в опытах по изучению свойств мыла.

$$C_{17}H_{33}$$
-COONa +  $H_2O$   $\longrightarrow$   $C_{17}H_{33}$ -COOH + NaOH **Работа 66.** Изучение свойств мыла.

# Выделение свободных жирных кислот

В пробирку с гидролизатом прилить по каплям 10% раствор серной кислоты. При встряхивании наблюдается выделение жирных кислот, которые всплывают на поверхность. Выделившиеся жирные кислоты отфильтровать, в фильтрате обнаружить глицерин реакцией с гидроксидом меди – по образованию ярко-синего раствора.

Растворимость мыла

В две пробирки добавить по 1 мл 10% раствора хлорида кальция и 10%-го раствора ацетата свинца соответственно до появления мути.

Сделать выводы о растворимости мыла.

#### Высаливание мыла

В пробирку с раствором мыла добавить 0,5 г хлористого натрия (щепотка) и встряхнуть содержимое пробирки. При растворении хлористого натрия раствор мутнеет, затем всплывет мыло в виде творожистой массы.

#### Записать наблюдения и выводы.

#### Гидролиз мыла.

Около 0,5 г твердого мыла растворить в 5 мл дистиллированной воды при нагревании, а затем высалить насыщенным раствором хлорида натрия. Дать всплывшему мылу застыть, переложить его на фильтровальную бумагу и отжать досуха.

Кусочек полученного мыла поместить в сухую пробирку, прилить 2 мл спирта, встряхнуть и добавить 2 капли фенолфталеина. Затем осторожно по стенке влить эту жидкость в другую пробирку с 3-5 мл воды и наблюдать изменение окраски на границе двух слоев.

$$C_{17}H_{33}$$
-COONa +  $H_2O \longrightarrow C_{17}H_{33}$ -COOH + NaOH

Записать наблюдения и объяснить.

#### Вопросы для самопроверки

- 1. Приведите классификацию липидов.
- 2. Чем отличаются по строению животные и растительные жиры?
- 3. Приведите формулу олеодипальмитина. Покажите, что получится при омылении его в щелочной среде. Как ведет себя продукт омыления в водной среде?
- 4. Что получится при реакции жидкого жира с  $Br_2$ ,  $KMnO_4$  (раствор),  $H_2$ ? Приведите схемы реакции с триолеином.
  - 5. Что называют восками? Какова их биологическая роль?
  - 6. Какие фосфолипиды вы знаете, приведите формулы.
- 7. Что представляют с химической точки зрения стерины? Их биологическая роль. Понятие о йодном и бромном числах.

# АМИНЫ, АМИДЫ (МОЧЕВИНА)

Амины – производные аммиака, в которых один или более атомов водорода замещены на углеводородные радикалы. В зависимости от того, сколько атомов водорода замещено на радикалы, различают первичные, вторичные и третичные амины, а также четвертичные аммониевые соли.

Являясь органическими производными аммиака, амины сохраняют его главные химические особенности. В частности, амины проявляют основные свойства.

Основность аминов тем выше, чем больше электронная плотность на атоме азота. Вследствие этого амины можно расположить в ряд в порядке возрастания основности.

Основность аминов тем выше, чем больше электронная плотность на атоме азота. Вследствие этого амины можно расположить в ряд в порядке возрастания основности.

Важнейшими реакциями аминов являются алкилирование, ацилирование и реакция с азотистой кислотой.

Амиды – производные кислот, в которых гидроксил замещен на остаток амина или аммиака. Различают амиды минеральных и органических кислот. Пример органических амидов – ацетамид  $CH_3CONH_2$ , неорганических – мочевина. Амиды широко используются в синтезах лекарств (сульфамиды), синтетических волокон (полиакриламиды), растворителей (диметилформамид); в качестве удобрений и подкормки сельскохозяйственных животных (мочевина). Полиамидами аминокислот являются белки.

Амиды практически не проявляют основных свойств. Они вступают в реакции алкилирования, ацилирования, гидролиза, дегидратации и восстановления.

# Работа 67. Основные свойства анилина

В две пробирки взять по 10 капель анилина и 2 мл воды, встряхнуть. К образовавшейся эмульсии в первую пробирку добавить 10 капель 10%-й соляной кислоты, а во вторую — 10 капель 10%-й серной кислоты. Отметить образование в первой пробирке прозрачного раствора солянокислой соли анилина, а во второй — выпадение белого осадка кислой сернокислой соли.

В пробирку с раствором хлористоводородной соли анилина добавить 2 капли

фенолфталеина, а затем по каплям раствор 10-%-го едкого натра. Отметить, что помутнение жидкости вследствие выделения капель анилина наблюдается задолго до появления щелочной реакции по фенолфталеину. Записать наблюдения и сделать выводы.

# Работа 68. Бромирование анилина

Взять в пробирку 2 мл воды и 2 капли анилина, встряхнуть до полного растворения анилина, а затем добавить равный объем бромной воды. Отметить обесцвечивание бромной воды и образование маслянистой зеленой жидкости, которая застывает в твердый осадок. Записать наблюдения, сделать выводы.

$$H_2$$
 $+ 3 \operatorname{Br}_2 \longrightarrow \operatorname{Br}_{+ 3 \operatorname{HBr}}$ 

# Работа 69. Действие азотистой кислоты на амины

Налить в две пробирки по 0,5 мл 5%-го раствора этиламина и диэтиламина, затем добавить равные объемы насыщенного раствора нитрита натрия и по 1 мл 10%-го раствора соляной кислоты. Отметить выделение в первой пробирке газа, а во второй — образование желтой маслообразной жидкости.

$$NaNO_2 + HC1 \longrightarrow HNO_2 + NaC1$$

$$CH_3$$
- $CH_2$ - $NH_2$  +  $HO$ - $N$ = $O$   $\longrightarrow$   $CH_3$ - $CH_2$ - $OH$  +  $N_2$   $\uparrow$  +  $H_2O$  ( $CH_3$ - $CH_2$ )<sub>2</sub> $N$ + +  $HO$ - $N$ = $O$   $\longrightarrow$  ( $CH_3$ - $CH_2$ )<sub>2</sub> $N$ - $N$ = $O$  +  $H_2O$ 

Записать наблюдения и объяснить полученные результаты.

# Работа 70. Образование азотнокислой соли мочевины

Налить в пробирку 2 мл насыщенного раствора мочевины и осторожно добавить 1,5 мл концентрированной азотной кислоты. На границе слоев двух жидкостей образуется белое кольцо кристалликов.

При встряхивании и охлаждении выделяется обильный кристаллический осадок. Объяснить причину образование соли с одним эквивалентом кислоты.

$$H_2N-CO-NH_2 + HNO_3 \longrightarrow (H_2N-CO-NH_2)\cdot HNO_3$$

# Работа 71. Реакция мочевины с азотистой кислотой

Взять в пробирку 1 мл насыщенного раствора мочевины, добавить 0,5 мл насыщенного раствора нитрита натрия и 1 мл 1%-го раствора соляной кислоты, перемешать. Отметить выделение газа.

Взять в сухую пробирку 1 г мочевины и нагреть на пламени горелки. Мочевина вначале плавиться с выделение газа, а затем застывает. После чего пробирку охладить, а сухой остаток растворить в 5 мл воды. К полученному раствору прибавить 1 мл 10%-го раствора едкого натра и несколько капель 5%-го раствора CuSO<sub>4</sub>. Появление красно-фиолетового окрашивания раствора свидетельствует о присутствии пептидной связи в продуктах реакции.

Объяснить реакцию образования биурета и медного комплекса.

# Работа 73. Гидролиз мочевины

Взять в пробирку 1 мл насыщенного раствора мочевины, добавить 2 мл баритовой воды и раствор нагреть. Отметить образования аммиака и углекислого газа.

$$H_2N-CO-NH_2 + H_2O \longrightarrow 2 NH_3 \uparrow + CO_2 \uparrow$$
  
 $CO_2 + Ba(OH)_2 \longrightarrow BaCO_3 \downarrow + H_2O$ 

Записать результаты наблюдений.

#### Вопросы для самопроверки

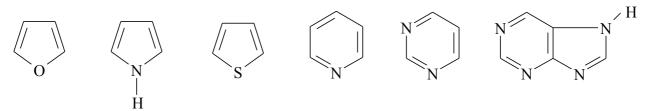
- 1. Напишите структурные формулы аминов  $C_4H_{11}N$ , назовите их, укажите первичные, вторичные, третичные амины.
- 2. Напишите уравнения реакций, с помощью которых из этилена можно получить: а) этиламин; б) пропиламин; в) триэтиламин; г) хлористый тетраэтиламмоний.
- 3. Используйте ацетон для получения изопропиламина. Напишите для изопропиламина уравнения реакций: а) с хлористым ацетилом; б) с азотистой кислотой.
- 4. Расположите следующие соединения в порядке возрастания их основных свойств: мочевина, метиламин, триметиламин, гидроокись тетраметиламония, ацетамид.
  - 5. Напишите реакции получения мочевины.
  - 6. Приведите реакции, характеризующие свойства мочевины.

#### ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Гетероциклические соединения - наиболее многочисленный класс органических веществ. Они играют большую роль в живой природе. К ним относятся, например, пуриновые и пиримидиновые основания, некоторые аминокислоты, большинство алкалоидов, многие антибиотики и витамины.

Гетероциклические соединения содержат в молекуле цикл, в состав которого, кроме атомов углерода, входит атомы других элементов (гетероатомы).

Гетероциклические соединения классифицируются в зависимости от размера цикла (трехчленные, пятичленные, шестичленные и т.д.), а также по характеру гетероатомов, которые входят в их состав (серосодержащие, азотосодержащие, кислородосодержащие и т.д.).



фуран пиррол тиофен пиридин пиримидин пурин

Гетероциклические соединения могут обладать ароматическим характером (тиофен, пиррол, пиридин) и по свойствам напоминают бензол. Насыщенные, а также лишенные ароматичности ненасыщенные гетерациклы по химическим свойствам напоминают соответствующие соединения с открытой цепью - амины, эфиры, сульфиды и другие.

Присутствие гетероатома в молекуле приводит к нарушению равномерности в цикле и распределения электронной плотности в цикле, что обуславливает способность этих соединений реагировать как с нуклеофильными, так и электрофильными реагентами, а также сравнительно легко претерпевать размыкание цикла.

# Работа 85. Основные свойства пиридина

Взять в пробирку 10 капель пиридина, добавить 5 мл воды, встряхнуть. Наблюдается полное растворение вещества. Содержимое пробирки разделить поровну. Смочить полоску красной лакмусовой бумаги. Наблюдать синюю окраску.

В первую пробирку добавить 1 мл 3%-го раствора хлористого железа. Отметить выпадение гидроксида железа (III) бурого цвета.

Во вторую пробирку добавить 3 мл 10%-го раствора серной кислоты, встряхнуть. Наблюдается образование осадка.

Записать выводы.

#### Работа 86. Устойчивость пиридина к окислителям

Поместить в пробирку 3 капли пиридина, 3 капли 1%-го раствора перманганата калия и 2 капли 1%-го раствора соды. Содержимое пробирки встряхнуть и нагревать в течение 1-2 мин. Отметить неизменность цвета раствора. Записать наблюдения и сделать выводы.

#### Работа 87. Получение фурфурола

Поместить в пробирку немного сухих опилок, добавить 20 капель концентрированной соляной кислоты, 3 капли 1%-го хлористого железа, 15 капель воды. Закрыть пробирку газоотводной трубкой, конец которой опустить в пустую пробирку. Смесь прокипятить и отогнать образующийся фурфурол.

Каплю отогнанного фурфурола нанести на фильтровальную бумажку, смоченную уксуснокислым анилином. Появление малиново-красного окрашивания свидетельствует о наличии фурфурола.

$$(C_{5}H_{8}O_{4})_{n} \xrightarrow{n H_{2}O, H^{+}} H_{C} \xrightarrow{H}_{C} C H_{H} \xrightarrow{-3 H_{2}O} H_{C}$$

Вопросы для самопроверки:

- 1. Напишите структурные формулы соединений:
- а) 2,5-диметилфурана; б)  $\alpha$ -бромтиофена; в)  $\alpha$ , $\alpha$ '-диметилпиррола; г)  $\beta$ -пиридинсульфокислоты; д) 2-аминопиперидина; ж)  $\beta$ -имидазолилэтиламина.
  - 2. Получите из фурана 1- метилпирролидин и тиофен.
  - 3. Сравните основные свойства пиридина и пиперидина.
- 4. Объясните причину ароматического характера фурана, тиофена, пиррола. Какой из этих гетероциклов склонен к реакциям электрофильного замещения?
- 5. Напишите формулу таутомеров для 2-окиси-6-аминопиримидина; 2,4-диоксипиримидина; 2,6,8-триоксипурина; 6-аминопурина; 2-амино-6-оксипурина. Приведите тривиальные названия перечисленных соединений.
- 6. Сравните на примере галогенирования реакционную способность пиррола, кофеина, бензола, пиридина.

# Литература

- а) основная литература (библиотека СГАУ)
- **1. Органическая химия. Основной курс.**: Учебник / А.Э. Щербина, Л.Г. Матусевич; Под ред. А.Э. Щербины. М.: НИЦ ИНФРА-М; Мн.: Нов. знание, 2013. 808 с.: ил.; 70х100 1/16. (Высшее образование: Бакалавриат). (п) ISBN 978-5-16-006956-2, 500 экз. Режим доступа: http://znanium.com/catalog/product/415732
- 2. **Органическая химия. Краткий курс**: Учебное пособие / Иванов В.Г., Гева О.Н. М.:КУРС, НИЦ ИНФРА-М, 2018. 222 с. Режим доступа: <a href="http://znanium.com/catalog/product/912392">http://znanium.com/catalog/product/912392</a>
- 3. Шипуля, А.Н. **Курс лекций по органической химии**[Электронный ресурс] : учебное пособие / А.Н. Шипуля, Ю.А. Безгина, Е.В. Волосова и др. Ставрополь: Параграф, 2014. 116 с. Режим доступа: http://znanium.com/catalog.php?bookinfo=514870
  - б) дополнительная литература
- 1. **Органическая химия** [Электронный ресурс] : практикум / Новосиб. гос. аграр. ун-т, Агроном. фак.; сост.: Т.И. Бокова, Н.А. Кусакина, И.В. Васильцова. Новосибирск: Золотой колос, 2014. 140 с. Режим доступа: http://znanium.com/catalog.php?bookinfo=515902
- 2. **Органическая химия**/НайденкоЕ.С. Новосиб.: НГТУ, 2014. 91 с.: ISBN 978-5-7782-2513-8. Режим доступа: <a href="http://znanium.com/catalog/product/549401">http://znanium.com/catalog/product/549401</a>
- 3. Найденко Е.С. Органическая химия [Электронный ресурс] : учебное пособие / Е.С. Найденко. Электрон. текстовые данные. Новосибирск: Новосибирский государственный технический университет, 2014. 91 с. 978-5-7782-2513-8. Режим доступа: <a href="http://www.iprbookshop.ru/44674.html">http://www.iprbookshop.ru/44674.html</a>
  - в) ресурсы информационно-телекоммуникационной сети «Интернет»
  - Электронная библиотека СГАУ http://library.sgau.ru
  - Органическая химия <a href="http://www.chemistry.ssu.samara.ru">http://www.chemistry.ssu.samara.ru</a> (Общая органическая химия под ред. Д. Бартона и У.Д. Оллнса, пер. с англ., т. 1-12., М., 1981-1988).
  - Органическая химия химия http://www.himhelp.ru/section25/
  - Органическая химия интерактивный мультимедиа учебник http://www.chemport.ru