

Министерство образования и науки Российской Федерации
Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова

Х.Я. Гиревая
Н.Л. Калугина
И.А. Варламова
Л.А. Бодьян

ПРАКТИКУМ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

*Утверждено Редакционно-издательским советом университета
в качестве учебного пособия*

Магнитогорск
2017

УДК 547(075.8)
ББК 24.2
П69

Рецензенты:

Кафедра экологии и природопользования
ФГБОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет» (НИУ),
заведующий кафедрой, доктор химических наук, профессор
В.В. Авдин

Доцент кафедры экологии и природопользования
ФГБОУ ВО «Южно-Уральский государственный университет» (НИУ),
кандидат химических наук
Т.Г. Крупнова

П69 Практикум по органической химии: учебное пособие / Х.Я. Гиревая, Н.Л. Калугина, И.А. Варламова, Л.А. Бодьян. – Магнитогорск: Изд-во Магнитогорск. гос. техн. ун-та им. Г.И. Носова, 2017. – 63 с.

Пособие содержит краткое изложение теоретического материала о способах получения и химических свойствах основных классов органических соединений, а именно алифатических углеводородов, ароматических углеводородов, спиртов, фенолов, альдегидов и кетонов, карбоновых кислот, аминов, углеводов, аминокислот и белков. Подробно описаны методики выполнения лабораторных работ, для подготовки к защите лабораторных работ предложены варианты заданий по темам.

Предназначено для обучающихся дневной, дистанционной и заочной форм обучения направлений 21.05.04 «Горное дело», 19.03.02 «Продукты питания из растительного сырья», 20.03.01 «Техносферная безопасность», 27.03.01 «Стандартизация и метрология», 18.03.01 «Химическая технология», «Технология полиграфического и упаковочного производства», изучающих дисциплину «Органическая химия», «Неорганическая и органическая химия», учащихся школы олимпийского резерва, слушателей кружка «Юный химик», а также для преподавателей, читающих эти дисциплины.

УДК 547(075.8)
ББК 24.2

© Магнитогорский государственный
технический университет
им. Г.И. Носова, 2017
© Гиревая Х.Я., Калугина Н.Л.,
Варламова И.А., Бодьян Л.А., 2017

ВВЕДЕНИЕ

Изучение органической химии обязательно включает соответствующий лабораторный практикум. Лабораторные работы являются важным этапом учебного процесса, позволяющим совершенствовать теоретическую и практическую подготовку учащихся. Практикум проводится параллельно с теоретическим курсом, что способствует более глубокому и полному усвоению материала, излагаемого в лекциях, ознакомлению обучающимися на опыте с общими свойствами и характерными реакциями различных классов органических соединений, с индивидуальными особенностями их важнейших представителей.

Лабораторный практикум составлен в полном соответствии с программой курса органической химии.

ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ВЫПОЛНЕНИИ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

Студент должен отдавать себе отчет в том, что лаборатория органической химии – место повышенной опасности. Методы, характер и приемы работы в лаборатории органической химии и органического синтеза, как и применяемая аппаратура, существенно отличаются от лабораторий неорганической и аналитической химии. Органические вещества чаще всего не являются электролитами и реакции с их участием протекают медленнее, чем обычные ионные реакции, и часто осложняются параллельными или вторичными процессами. В результате этого при реакции может образоваться смесь веществ. Поэтому при работе с органическими соединениями необходимо стремиться, точнее, соблюдать указанные условия опыта: соотношения количеств вещества, температуру, продолжительность операций.

Приступая к работе в лаборатории органической химии, в первую очередь необходимо твердо усвоить общие правила работы в ней и правила техники безопасности, знать меры предупреждения и предотвращения несчастных случаев, уметь оказывать первую помощь себе и окружающим. Необходимо помнить, что несоблюдение методик, непродуманное использование химической аппаратуры и лабораторной посуды, поспешность в выполнении работы могут привести к неудачам при проведении опытов и даже к несчастным случаям. Студенты несут личную ответственность за несоблюдение правил и требований по технике безопасности и правил противопожарной безопасности. Особое внимание при работе в лаборатории они должны обращать на выполнение следующих требований и рекомендаций:

1. При выполнении лабораторных работ следует строго руководствоваться методическими пособиями. Любое отклонение от них возможно только по разрешению преподавателя.

2. К выполнению лабораторных работ студенты допускаются при наличии защитной одежды – халата.

3. Работая с химическими реактивами, необходимо избегать попадания их на руки, нельзя трогать лицо и глаза руками. После работы следует тщательно мыть руки. Запрещается принимать пищу в лаборатории.

4. Запрещается пробовать химические вещества на вкус; нюхать вещества можно, только направляя к себе пары или газы движением руки и не вдыхая запах полной грудью.

5. Для работы использовать только реактивы, находящиеся в химической посуде, имеющей соответствующие этикетки с названием реактива.

6. Измерение объемов кислот и щелочей, а также других едких и ядовитых жидкостей разрешается только с помощью мерного цилиндра или пипетки с резиновой грушей.

7. Запрещается наклоняться над сосудом, в который наливается жидкость или в котором она нагревается или кипит, так как брызги жидкости могут попасть в лицо и в глаза; запрещается нагревать жидкости в герметично закрытой посуде.

8. Все работы, связанные с выделением летучих веществ, выпариванием и кипячением растворов, содержащих кислоты, аммиак, работы с диэтиловым эфиром и другими растворителями, работы по сжиганию исследуемых веществ разрешается проводить только в вытяжном шкафу при включенной тяге и опущенном защитном экране.

9. Запрещается работать с легковоспламеняющимися веществами (диэтиловый эфир, ацетон, спирт и другие растворители) вблизи открытых электронагревательных приборов.

10. При перемещении посуды с горячими жидкостями следует соблюдать повышенную осторожность.

11. В основном, следует работать стоя; только работы, не связанные с опасностью воспламенения, разбрызгивания жидкостей, взрыва, можно выполнять сидя. Работать в лаборатории одному запрещается.

12. При работе с электроприборами следует строго соблюдать все правила, приведенные в описании прибора. Переносить оборудование, находящееся под напряжением, запрещается.

13. Категорически запрещается оставлять включенные действующие приборы без наблюдения.

14. При выполнении работ повышенной опасности (возможность самовозгорания, разбрызгивания горячих и агрессивных жидкостей) необходимо надевать предохранительные очки.

15. При работе со стеклянной посудой, при сборке и разборке приборов и их деталей из стекла необходимо соблюдать следующие правила:

– стеклянные трубки вставлять в пробки или соединять с гибкими (резиновыми) трубками можно, только смочив их водой, глицерином или вазелиновым маслом, при этом сосуд должен быть обернут полотенцем;

– при закрывании пробкой сосуд необходимо держать за верхнюю часть горла как можно ближе к пробке, при этом сосуд должен быть обернут полотенцем.

16. Остатки растворителей, концентрированных кислот и щелочей, а также других едких жидкостей можно сливать в канализацию только после специальной обработки (нейтрализации, отгонки, обезвреживания).

17. В случае воспламенения горючих веществ следует выключить электронагревательные приборы, удалить от огня сосуды с огнеопасными жидкостями и принять меры по ликвидации пожара.

18. В лаборатории необходимо соблюдать и поддерживать порядок и чистоту. По окончании работы следует выключить электроприборы, тщательно промыть использованную посуду, убрать рабочее место, вымыть руки с мылом и закрыть водопроводные краны.

Первая помощь при несчастных случаях

Наиболее частыми при работе в лаборатории являются термические и химические ожоги кожи рук, а также порезы. При ожогах необходимо соблюдать следующие правила:

– при попадании кислот и щелочей на кожу, а также при небольшом ожоге следует немедленно промыть пораженный участок большим количеством водопроводной воды;

– при термических ожогах обожженное место необходимо после обработки водой промыть раствором перманганата калия или этиловым спиртом и смазать мазью от ожогов;

– при химических ожогах кислотой обожженное место необходимо после обработки водой промыть раствором 2%-го гидрокарбоната натрия (питьевой соды). При ожоге кожи едкой щелочью обожженное место необходимо после обработки водой промыть раствором 2%-й уксусной кислоты;

– при обработке пораженного места следует использовать ватный тампон, не допуская растекания жидкости по коже. При значительных по площади кожи ожогах или попадании кислот и щелочей в глаза необходима срочная медицинская помощь;

– в случае пореза рану следует обработать растворами йода или перекиси водорода.

Лабораторная работа №1

МЕТОДЫ ОЧИСТКИ И ВЫДЕЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Цель работы: изучение методов очистки твердых и жидких органических веществ, освоение методики определения температуры плавления веществ.

1.1. Очистка твердых органических веществ кристаллизацией

Кристаллизация – процесс образования и роста кристаллов из раствора или расплава. Это один из важнейших методов очистки веществ от различных загрязнений, его также часто применяют для разделения смеси твердых веществ.

При растворении загрязненного вещества и последующей кристаллизации примеси обычно остаются в растворе. Нерастворимые примеси легко отделить фильтрованием горячего раствора. Капли нерастворимых в воде жидких примесей – смол, масел – легко отделить фильтрованием водного раствора через бумажный фильтр, предварительно смоченный водой.

При кристаллизации необходимо выполнение следующих условий:

- растворимость должна сильно зависеть от температуры;
- растворимость очищаемого вещества в данном растворителе должна резко отличаться от растворимости примесей;
- растворитель не должен химически взаимодействовать с очищаемым веществом;
- кристаллизацию желательно проводить в небольшом объеме растворителя, иначе очищаемое вещество не будет полностью выделяться при охлаждении.

Реактивы и оборудование:

1. Насос Камовского или вакуумный электрический насос.
2. Колба Бунзена.
3. Воронка Бюхнера.
4. Химические стаканы на 50-100 мл.
5. Воронка для горячего фильтрования.
6. Стекланные палочки.
7. Часовое стекло.
8. Сушильный шкаф.
9. Вещества, предназначенные для очистки.

Методика проведения анализа

Небольшое количество (1-3 г) загрязненного вещества поместить в химический стакан и растворить в небольшом количестве кипящей воды,

чтобы образовался насыщенный раствор. Полученный горячий раствор быстро профильтровать через воронку для горячего фильтрования (рис. 1). Собранный в стакан фильтрат охладить холодной водой при перемешивании. При охлаждении выделяются кристаллы очищенного вещества. Через 15 мин осадок отфильтровать на воронке Бюхнера с использованием насоса, поместить на часовое стекло и сушить в сушильном шкафу при температуре 60°C.

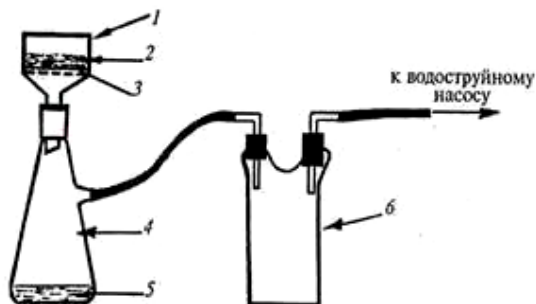


Рис. 1. Схема прибора для фильтрования при уменьшенном давлении:
1 – воронка Бюхнера; 2 – осадок; 3 – бумажный фильтр;
4 – колба Бунзена; 5 – фильтрат; 6 – склянка Вульфа

1.2. Определение температуры плавления

Температура плавления является очень важной характеристикой (константой) твердого вещества: по ней можно идентифицировать вещество. Температура, при которой вещество из твердого переходит в жидкое состояние (расплав), называется температурой плавления. При температуре плавления вещество может находиться как в жидком, так и в твердом состоянии. При подведении дополнительного тепла вещество перейдет в жидкое состояние, а температура не будет изменяться, пока всё вещество в рассматриваемой системе не расплавится.

Температурой плавления считается интервал температур от начала до полного расплавления вещества. Чистое вещество плавится в узком интервале температур – от нескольких десятых долей градуса до одного. При наличии примеси температура плавления веществ всегда понижается в соответствии с законом Рауля. Таким образом, смеси веществ должны плавиться при более низкой температуре, чем составляющие их индивидуальные вещества.

Для определения температуры плавления в зависимости от физических свойств вещества применяют капиллярный метод, открытый капиллярный метод, метод мгновенного плавления и метод каплепадения. Для твердых веществ, легко превращаемых в порошок, применяют ка-

пиллярный метод и метод мгновенного плавления. Для аморфных веществ, не растирающихся в порошок и плавящихся ниже температуры кипения воды (таких как жиры, воск, парафин, вазелин, смолы) – открытый капиллярный метод и метод каплепадения.

Температура плавления, определенная капиллярным методом, представляет собой температуру, при которой последняя твердая частичка уплотненного столбика вещества в капилляре переходит в жидкую фазу.

Реактивы и оборудование:

1. Прибор.
2. Электроплитка.
3. Капилляры.
4. Термометр.
5. Резиновые кольца.
6. Часовое стекло.
7. Твердые, очищенные и хорошо высушенные вещества.

Методика проведения анализа

Исследуемое вещество тонко измельчить на часовом стекле стеклянной палочкой, а затем погрузить в него открытый конец капилляра. Для определения температуры плавления использовать стеклянные капилляры с внутренним диаметром 1 мм и высотой 45 мм, запаиваемые с одного конца. Вещество, попавшее в верхнюю часть капилляра, стряхнуть на дно и утрамбовать, постукивая запаиваемым концом по твердой поверхности (лучше по стеклу). Вещество должно заполнить 1/3 капилляра. Затем капилляр закрепить на термометре при помощи резинового кольца так, чтобы проба вещества находилась на уровне ртутного шарика термометра.

Термометр с капилляром опустить в широкую пробирку, помещенную в коническую колбу с теплоносителем, и прибор нагреть на электроплитке с закрытой спиралью (рис. 2).

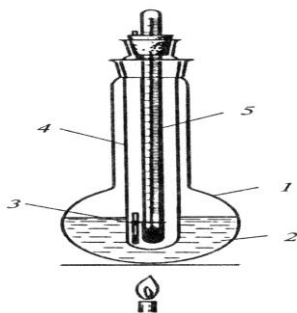


Рис. 2. Прибор для определения температуры плавления:
1 – круглодонная колба; 2 – теплопередающая среда; 3 – капилляр;
4 – пробирка; 5 – термометр

Для более точного определения температуры плавления используется прибор ПТП (рис. 3), при регулируемых скоростях нагрева (1, 2, 3, 4, 6, 8 и 10°С в минуту). Для удобства наблюдения за плавлением вещества и шкалой термометра на приборе установлены увеличивающая линза и фокусирующей и два осветителя с рефлекторами.

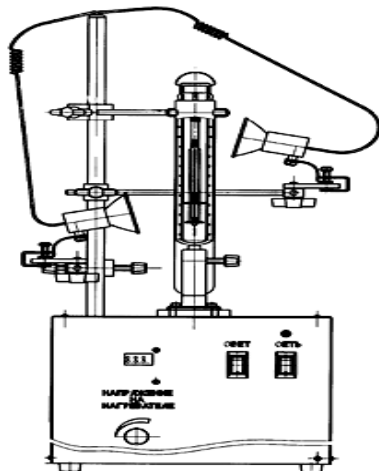


Рис. 3. Прибор ПТП для определения температуры плавления

1.3. Простая перегонка при атмосферном давлении

Перегонка – это процесс разделения смеси жидкостей на компоненты, основанный на разнице их температур кипения. Перегонка (дистилляция) – это процесс, в ходе которого перегоняемое вещество нагревают до кипения, образовавшийся пар отводят и конденсируют в виде дистиллята. Разделение смеси путем перегонки основано на различии состава жидкости и пара.

По условиям проведения работы различают три способа перегонки жидкостей:

- 1) при атмосферном давлении (простая фракционная перегонка);
- 2) при уменьшенном давлении (перегонка в вакууме);
- 3) с водяным паром.

Простая перегонка применяется при разделении жидкостей, сильно отличающихся друг от друга по температуре кипения (разница температур кипения должна достигать 80-100°С).

Реактивы и оборудование:

1. Колба Вюрца.

2. Термометр.
3. Холодильник Либиха.
4. Алонж.
5. Приемная колба.
6. Штативы, лапки.
7. Водяная баня.
8. Электроплитка.
9. Смеси жидких органических веществ.

Методика проведения анализа

В колбу Вюрца налить перегоняемую жидкость, заполняя не более 2/3 ее объема (рис. 4). При соединении перегонной колбы с холодильником необходимо, чтобы конец ее газоотводной трубки выходил из пробки в холодильник на 2-3 см. Шарик термометра должен быть опущен на 0,5 см ниже отверстия газоотводной трубки. Для равномерного кипения смеси в колбу Вюрца поместить кипятивники (кусочки битого фарфора или стекла). Если температура кипения перегоняемой жидкости меньше 150°C, применять проточное водяное охлаждение. Если перегоняемая жидкость имеет более высокую температуру кипения, можно использовать непроточную воду (холодильник заполняется водой, а затем перекрывается ее подача). Перегонную колбу в зависимости от температуры кипения перегоняемого вещества можно нагревать на водяной, масляной, песчаной бане или на электроплитке.

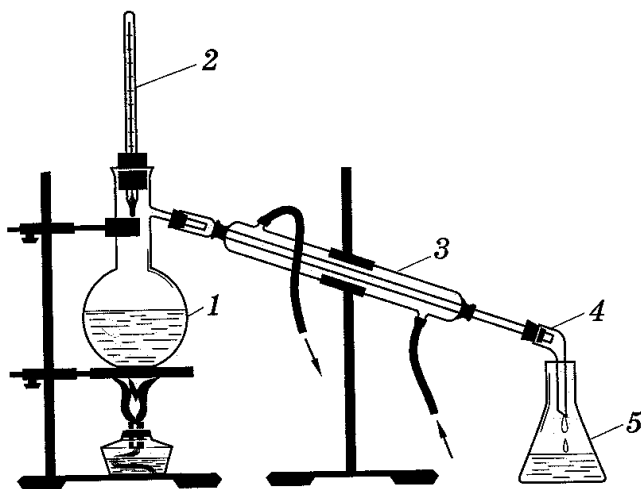


Рис. 4. Прибор для простой перегонки: 1 – колба Вюрца; 2 – термометр; 3 – нисходящий холодильник Либиха; 4 – алонж; 5 – приемная колба

Скорость перегонки регулировать изменением температуры нагрева, причем скорость поступления дистиллята в приемную колбу не должна превышать 1-2 капли в секунду. Пока отгоняется первый компонент смеси, температура перегонки остается постоянной. Резкое повышение температуры свидетельствует о том, что началась перегонка следующего более высокотемпературного компонента. Заменить колбу-приемник с жидкостью на пустую колбу для приема второго компонента смеси. После завершения перегонки измерить объемы жидкостей в приемниках и рассчитать процентный состав перегоняемой жидкости.

Контрольные вопросы

1. Основные принципы кристаллизации.
2. Процессы фильтрования.
3. Методы определения температуры плавления.
4. Капиллярный метод определения температуры плавления.
5. Способы перегонки веществ.
6. Теория перегонки смесей.
7. Методы очистки различных веществ.

Лабораторная работа №2

СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ И СВОЙСТВА АЛИФАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Цель работы: изучить способы получения и свойства алифатических углеводородов. Установить возможность их идентификации с помощью качественных реакций.

2.1. Теоретические сведения

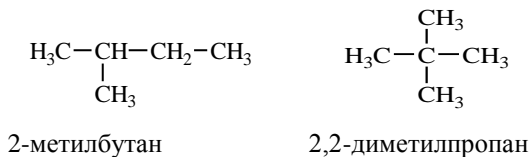
Углеводороды по характеру углеродного скелета делятся на алифатические (с открытой цепью) и циклические (с замкнутой). По признаку наличия кратных связей они подразделяются на насыщенные (содержащие только σ -связи) и ненасыщенные (содержащие кратные связи, то есть имеющие σ - и π -связи).

К алифатическим (ациклическим) углеводородам принадлежат: насыщенные – алканы, ненасыщенные – алкены, алкины, алкадиены.

2.1.1. Алканы

Алканы – это насыщенные алифатические углеводороды, в молекулах которых все атомы углерода находятся в состоянии sp^3 -гибридизации и связаны с друг с другом только одинарными σ -связями.

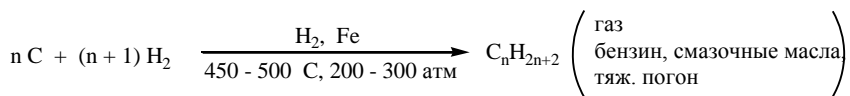
Общая формула гомологического ряда алканов C_nH_{2n+2} . Для алканов характерна изомерия углеродного скелета.



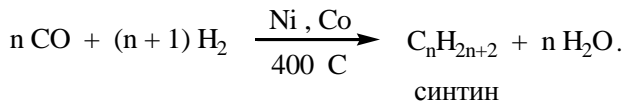
Методы получения алканов

Промышленные методы:

1. Метод Бергиуса (гидрогенизация бурых углей):

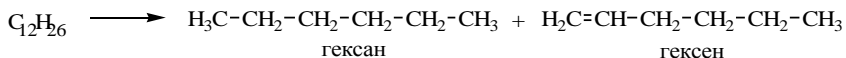


2. Метод Фишера-Тропша:



Синтин – смесь углеводородов.

3. Крекинг нефти. Крекинг – это процесс расщепления углеводородов, то есть образование углеводородов с меньшим числом углеродных атомов из углеводородов с большим числом углеродных атомов:



Существуют разновидности крекинга нефти – термический и каталитический.

Лабораторные методы:

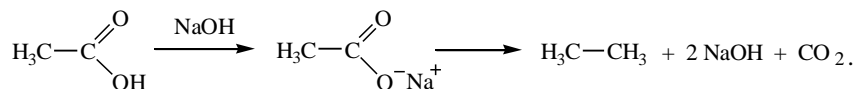
1. Реакция Вюрца – это взаимодействие галогензамещенных алканов со щелочными металлами (K, Na, Li):



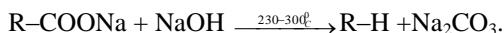
где X = Cl, Br, R – алкильный радикал (CH_3- , CH_3CH_2- , $(CH_3)_2CH-$ и др.).

Если в реакции Вюрца использовать в качестве исходных веществ различные галогенпроизводные, то образуется смесь трех различных углеводородов (алканов).

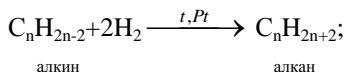
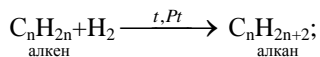
2. Реакция Кольбе – электролиз солей одноосновных карбоновых кислот:



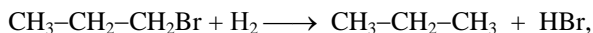
3. Декарбокислирование солей карбоновых кислот при нагревании и присутствии щелочей:



4. Гидрирование ненасыщенных углеводородов:

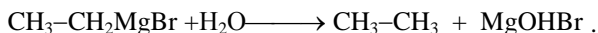
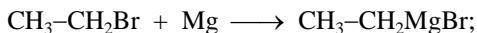


5. Восстановление галоидных алкилов:
восстановители LiAlH_4 (алюмогидрид) и NaBH_4 (борогидрид).



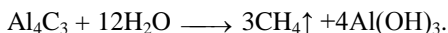
Возможно использование Na , Li в $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$.

6. Разложение реактивов Гриньяра соединениями, содержащими подвижный водород:

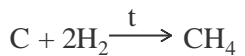


7. Получение метана:

а) Гидролиз карбида алюминия:



б) Восстановление в вольтовой дуге:



Химические свойства алифатических углеводородов

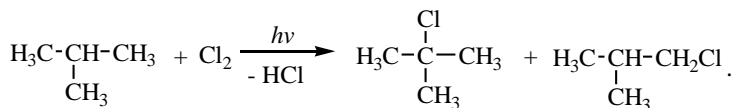
Алканы относятся к наиболее инертным в химическом отношении веществам. Причиной химической устойчивости алканов является высокая прочность σ -связей $\text{C}-\text{C}$ и $\text{C}-\text{H}$, их низкая поляризуемость и электроотрицательность.

Неполярные и слабополярные связи между атомами углеводорода не проявляют склонности к гетеролитическому разрыву; эти соединения весьма устойчивы к действию (электрофильных и нуклеофильных) реагентов. Поэтому при обычных условиях алканы химически инертны. Они устойчивы к действию многих реагентов: не взаимодействуют с концентрированными кислотами, расплавленными щелочами, не окисляются сильными окислителями.

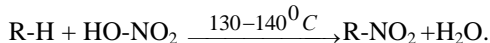
Алканы способны расщепляться гомолитически при атаке активными свободными радикалами. В связи с этим наиболее характерными для алканов являются реакции радикального замещения, протекающие в жестких условиях: повышенная температура, действие света или радиоактивного излучения, присутствие соединений – источников свободных радикалов (инициаторов), неполярные растворители.

I. Реакции радикального замещения.

1. Галогенирование:



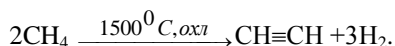
2. Нитрование (реакция М.И. Коновалова):



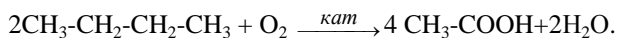
3. Сульфохлорирование.

II. Элиминирование.

Термическое превращение алканов:



III. Реакция окисления:



2.1.2. Алкены

Алкены – это ненасыщенные алифатические углеводороды, в молекулах которых два атома углеводорода находятся в состоянии sp^2 -гибридизации и связаны друг с другом двойной связью, которая является сочетанием σ - и π -связей. Общая формула гомологического ряда алкенов C_nH_{2n} , $n \geq 2$.

Для алкенов характерны следующие виды изомерии:

1) Межклассовая изомерия:

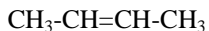


пропен

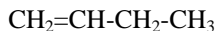


циклопропан

2) Изомерия по положению двойной связи:

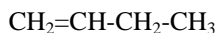


бутен-2



бутен-1

3) Изомерия углеродного скелета:

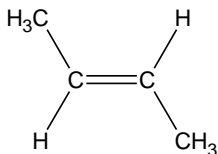


бутен-1

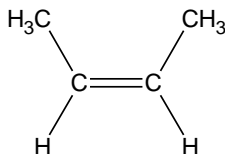


2-метилпропен

4) Геометрическая изомерия:



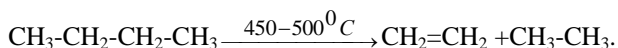
транс-бутен-2



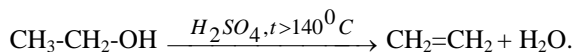
цис-бутен-2

Методы получения алкенов

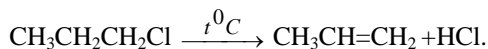
1. Крекинг алканов:



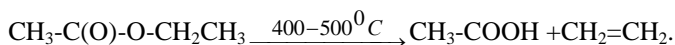
2. Дегидратация спиртов, при нагревании в присутствии сильных кислот, оксидов:



3. Дегидрогалогенирование. Отщепление галогеноводородов от галогенпроизводных алканов при нагревании:



4. Пиролиз сложных эфиров:



Химические свойства алкенов

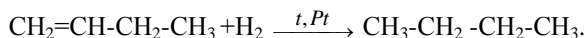
Двойная связь как комбинация σ - и π -связей более прочная, чем обычная одинарная связь. π -электроны двойной связи более доступны действию реагентов извне, что обуславливает реакционную способность алкенов.

π -электроны легко поляризуются, поэтому алкены, являясь основаниями Льюиса (доноры электронов), проявляют нуклеофильный характер, легко взаимодействуют с электрофильными реагентами – акцепторами электронов (кислоты Льюиса). Они так же реагируют с нейтральными радикалами, но достаточно инертны к нуклеофильным реагентам.

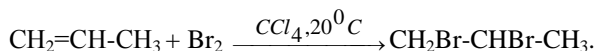
Учитывая ненасыщенный характер алкенов, можно полагать, что наиболее характерными для них являются реакции присоединения электрофильного и радикального характера, а также реакции полимеризации и окисления.

I. Реакции электрофильного присоединения.

1. Гидрирование:

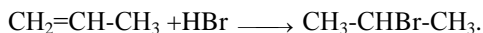


2. Галогенирование:



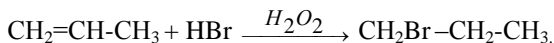
3. Гидрогалогенирование

Присоединение полярных молекул протекает по правилу Марковникова:



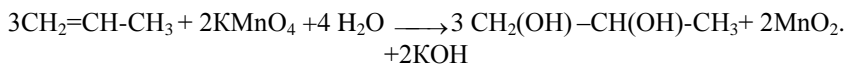
II. Реакция радикального присоединения.

Гидрогалогенирование:

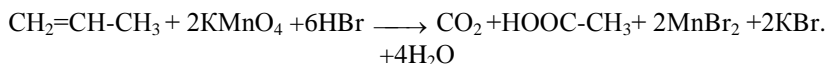


III. Реакции окисления.

1. Реакция Вагнера:



2. Жесткое окисление:



2.1.3. Алкины

Алкины (ацетиленовые углеводороды) – это углеводороды, в молекулах которых, два атома углерода находятся в состоянии sp -гибридизации и связаны друг с другом тройной связью: $-C\equiv C-$. Общая формула гомологического ряда алкинов C_nH_{2n-2} , $n \geq 2$.

Химические свойства алкинов определяются наличием в их молекулах тройной связи, которая является сочетанием одной σ - и двух π -связей. Так как облако двух π -связей имеет высокую симметрию, то для нарушения этой симметрии требуется дополнительная затрата энергии. Поэтому алкины, несмотря на большую ненасыщенность, менее активно вступают в реакции электрофильного присоединения и окисления по сравнению с алкенами. Многие реакции присоединения алкинов идут лишь в присутствии катализаторов.

Второй особенностью электрофильного строения алкинов является повышенная поляризованность связи $-C\equiv C-H$, связанная с тем, что электроотрицательность sp -гибридизированного атома углерода выше, чем у sp^2 - и sp^3 -гибридизированных атомов. Поэтому алкины с тройной связью на конце цепи обладают слабокислотными свойствами.

Некоторые реакции алкинов протекают в две стадии с промежуточным образованием алкенов, а затем алканов.

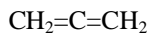
Таким образом, типичными реакциями алкинов, как и алкенов, являются реакции электрофильного присоединения, окисления, полимеризации. А также возможны реакции нуклеофильного присоединения и замещения атома водорода при концевой тройной связи.

Для алкинов характерны следующие виды изомерии:

1. Межклассовая изомерия:

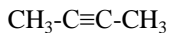


пропин

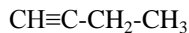


пропадиен

2. Изомерия по положению тройной связи:



бутин-2



бутин-1

3. Изомерия углеродного скелета:



пентин-1

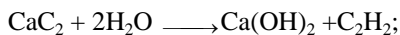


3-метилбутин

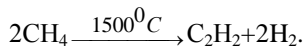
Методы получения алкинов

Получение ацетилена:

а) Гидролиз карбида кальция:



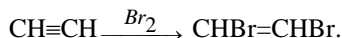
б) пиролиз углеводородов:



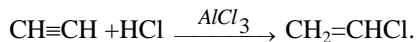
Способы получения других алкинов похожи на способы получения алкенов.

Химические свойства алкинов

1. Галогенирование:



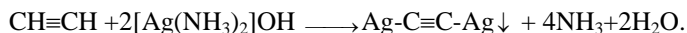
2. Гидрогалогенирование:



3. Гидратация:



4. Кислотные свойства:



2.2. Практическая часть

Реактивы и оборудование:

1. Штатив и лапки.
2. Пробирки; пробирки с отверстием.
3. Газоотводные трубки.
4. Гексан.
5. Сухое горючее.
6. Щипцы.
7. Бромная вода.
8. Перманганат калия KMnO_4 , 0,1%-й раствор.
9. Серная кислота H_2SO_4 (концентрированная и 10%-й раствор).
10. Этиловый спирт.
11. Оксид алюминия Al_2O_3 .

12. Карбид кальция CaC_2 .
13. Аммиачный раствор оксида серебра.

Методика проведения анализа

Алканы

Опыт 1. Отношение алканов к бромной воде.

К 0,5-1 мл гексана прилить 1 мл бромной воды и взболтать, не закрывая пробирку.

Опыт 2. Отношение алканов к окислителям.

К 0,5-1 мл гексана прилить 1 мл раствора перманганата калия и взболтать.

Записать наблюдения, сделать вывод о свойствах алканов.

Алкены

Опыт 3. Получение этилена.

В пробирку, укрепленную в штативе, налить 1 мл этилового спирта и осторожно прилить 3 мл концентрированной серной кислоты. Добавить несколько крупинок оксида алюминия (катализатор) и закрыть пробирку пробкой с газоотводной трубкой. Содержимое пробирки осторожно нагреть. Выждав некоторое время, необходимое для вытеснения из пробирки воздуха, пропустить этилен в пробирку с бромной водой (опыт 4), а затем – в пробирку с водным раствором перманганата калия (опыт 5).

Опыт 4. Отношение этилена к бромной воде.

В пробирку налить 0,5-1 мл бромной воды и пропустить в нее этилен, получаемый в опыте 3, до обесцвечивания раствора.

Опыт 5. Отношение этилена к окислителям.

В пробирку налить 1 мл 0,1%-го раствора перманганата калия и подкислить 10%-м раствором серной кислоты. Пропустить этилен через раствор до его обесцвечивания.

Опыт 6. Горение этилена.

Поджечь этилен у выхода из газоотводной трубки. Каким пламенем горит этилен?

Записать наблюдения, написать уравнения реакций и сделать вывод о свойствах алкенов.

Алкины

Опыт 7. Получение ацетилена.

В пробирку с отверстием в дне, укрепленную вертикально в штативе, поместить кусочек карбида кальция. Закрывать пробирку газоотводной трубкой и подвести под пробирку стаканчик с водой. Выделяющийся ацетилен использовать для изучения его химических свойств в опытах 8-11.

Опыт 8. Отношение ацетилена к окислителям.

В пробирку налить 0,5-1 мл 0,1%-го раствора перманганата калия и подкислить 10%-м раствором серной кислоты. Пропустить ацетилен через раствор до его обесцвечивания.

Опыт 9. Отношение ацетилена к бромной воде.

В пробирку с 0,5-1 мл бромной воды пропустить ацетилен до полного обесцвечивания.

Опыт 10. Получение ацетиленида серебра.

Ацетилен пропустить в пробирку с аммиачным раствором оксида серебра.

Опыт 11. Горение ацетилена.

Поджечь ацетилен у выхода из газоотводной трубки.

Записать наблюдения, написать уравнения реакций и сделать вывод о свойствах алкинов.

2.3. Контрольные задания

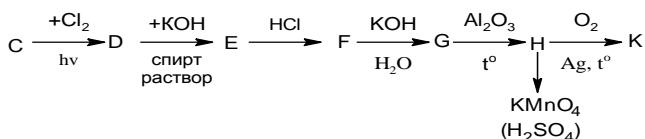
Выполнить задания для своего варианта.

Задача 1. Какие алкены могут получиться при каталитическом де-гидрировании углеводорода А? Напишите структурные формулы алкенов, назовите их. Имеют ли они цис-, трансизомеры? Напишите уравнения реакций взаимодействия образовавшихся алкенов с бромом (в присутствии CCl_4 , H_2O) и бромоводородом.

Задача 2. Напишите уравнения реакций:

- 1) получение алкена В из соответствующих спиртов;
- 2) окисление этиленового углеводорода В водным раствором KMnO_4 ;
- 3) окисление углеводородов В кипящим раствором KMnO_4 в кислой среде (химическое окисление);
- 4) гидратация углеводорода В и последующей дегидратации образовавшегося продукта. Назовите продукт дегидратации.

Задача 3. Напишите уравнения реакции согласно следующей схеме превращений:



Варианты задач:

Вариант	Задача 1 Углеводород А	Задача 2 Углеводород В	Задача 3 Углеводород С
1	Изобутан	Пентен – 2	2 – метилбутан
2	2,2 – диметилбутан	2 – метилпентен – 2	2 – метилпентан
3	2,2,3 – триметилбутан	2,3 – диметилбутен – 2	2,2 – диметилпентан
4	2,3 – диметилбутан	2,3 – диметилбутен – 1	2,4 – диметилпентан
5	н – бутан	2 – метилбутен – 2	пентан
6	3 – метилпентан	2 – метилбутен – 1	2,2 – диметилпропан
7	3,3 – диметилпентан	гексен – 1	2 – метилбутан
8	2,3,4 – триметилпентан	гексен – 2	2,3,3,4 – тетраметилпентан
9	2,3,3,4 – тетраметилпентан	3 – метилгексен – 2	2,5 – диметилгексан
10	2,4 – диметилпентан	3 – метилгексен – 3	пропан
11	2,2 – диметилпентан	4 – метилгексен – 2	изобутан
12	пентан	4 – метилгексен – 1	бутан
13	2,2,5,5 – тетраметилгексан	2,4 – диметилпентен – 2	2,2,3 – триметилпентан
14	2,3,5,6 – тетраметилгептан	3,3 – диметилбутен – 1	2 – метилбутан
15	2,3,4,5 – тетраметилгексан	3,6 – диметилгексен – 2	3 – метилпентан
16	изобутан	2 – метилпентен – 2	2,2 – диметилбутан
17	2,2 – диметилбутан	пентен – 2	2 – метилбутан
18	2,2,3 – триметилбутан	2,3 – диметилбутен – 2	2 – метилпентан
19	2,3 – диметилбутан	2 – метилбутен – 2	2,2 – диметилпропан
20	н – бутан	2 – метилбутен – 2	2,2 – диметилпентан

Лабораторная работа №3

СВОЙСТВА АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Цель работы: изучить свойства ароматических углеводородов, особенности реакций электрофильного замещения и окисления.

3.1. Теоретические сведения

3.1.1. Арены

Ароматическими углеводородами (аренами) называются вещества, в молекулах которых содержится одно или несколько бензольных колец.

К классу ароматических углеводородов с общей формулой C_nH_{2n-6} (при $n \geq 6$) относятся бензол и его гомологи.

Условно арены можно разделить на два ряда. К первому ряду относятся производные бензола: этилбензол, метилбензол (толуол), изо-пропилбензол (кумол). Ко второму ряду – конденсированные арены: нафталин, бифенилен, антрацен, пирен.

Ароматическое ядро, обладающее подвижной шестеркой π -электронов, является удобным объектом для атаки электрофильного замещения.

По механизму электрофильного замещения протекают следующие реакции: галогенирование, нитрование, сульфирование, алкилирование ацилирование. Реакции присоединения: гидрирование, радикальное галогенирование.

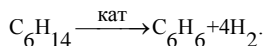
Гомологи бензола имеют ряд отличительных от бензола химических свойств, связанных с взаимным влиянием алкильного радикала и бензольного кольца. Закономерности, определяющие направление реакций замещения в бензольном ядре называют правилами ориентации. Заместители в бензольном кольце можно разделить на две группы.

Заместители I рода – это электронные группировки OH, OR, OCOOR, SH, SR, NH₂, NHR, NR₂, NHCOR, -N=N-, CH₃, CH₂R, CR₃, F, Cl, Br, J. Они облегчают реакции с электрофильными реагентами (кроме галогенов), причем ориентируют новый заместитель в орто- и параположения.

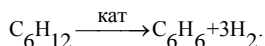
Заместители II рода – электроноакцепторные группировки SO₃H, NO₂, CHO, COR, COOH, COOR, CN, CCl₃, NH₃⁺, NR₃⁺. Они затрудняют реакции с электрофильными реагентами, причем ориентируют новый заместитель в метаположение.

3.1.2. Методы получения аренов

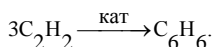
1. Ароматизация предельных углеводородов. Процесс превращения алканов в арены называется дегидроциклизацией, так как одновременно включает в себя две реакции: замыкание в цикл линейного углеводорода и отщепление водорода. В качестве катализаторов в этих процессах используют платину, палладий или Cr₂O₃, нанесенные на оксид алюминия. Из гексана получается бензол, гептана – толуол, из октана – смесь этилбензола и ксилолов:



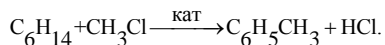
2. Дегидрирование циклоалканов:



3. Тримеризация ацетилена:

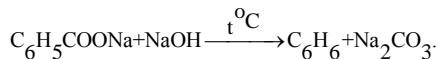


4. Реакция Вюрца-Фиттинга для получения гомологов бензола:



В качестве катализаторов выступают кислоты Льюиса.

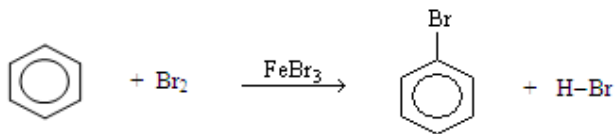
5. Сплавление солей ароматических кислот со щелочью:



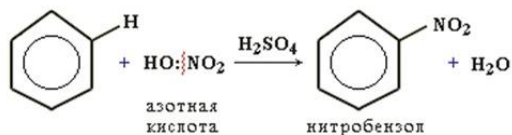
3.1.3. Химические свойства аренов

I. Реакции электрофильного замещения.

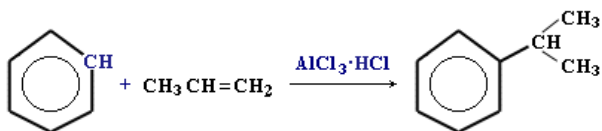
1. Галогенирование:



2. Нитрование:

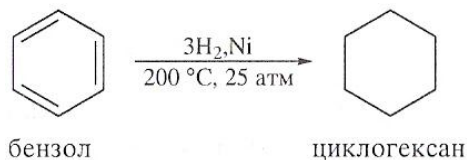


3. Алкилирование алкенами:

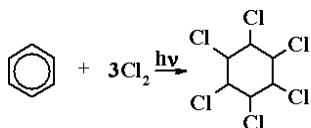


II. Реакции присоединения.

Гидрирование:



III. Радикальное галогенирование:



3.2. Практическая часть

Реактивы и оборудование:

1. Водяная баня.
2. Кристаллизатор со льдом.
3. Бензол, толуол, ксилолы.
4. Бромная вода.
5. Серная кислота H_2SO_4 , 10%-й раствор.
6. Азотная кислота HNO_3 (концентрированная).
7. Перманганат калия $KMnO_4$, 0,1%-й раствор.

Методика проведения анализа

Опыт 1. Бромирование ароматических углеводородов (вытяжной шкаф).

В две сухие пробирки налить по 1 мл бензола и толуола. В каждую пробирку добавить по 1 мл раствора брома и встряхнуть. Затем разделить каждую смесь на две части, отливая половину ее объема в чистую сухую пробирку. Одну часть каждой смеси с раствором брома оставить в штативе для сравнения, другую часть нагреть до кипения на водяной бане. Сравнить пробирки между собой.

Признаками реакции бромирования являются исчезновение окраски брома и выделение дымящего на воздухе бромоводорода.

Записать наблюдения, написать уравнения происходящих реакций, указать условия их протекания.

Опыт 2. Взаимодействие ароматических углеводородов с концентрированной азотной кислотой (вытяжной шкаф).

В три пробирки налить по 1 мл концентрированной азотной кислоты, добавить в них соответственно по 5-7 капель одного из углеводородов и сильно встряхнуть. Жидкости во всех пробирках образуют нестойкую, быстро расслаивающуюся эмульсию. Продолжая часто встряхивать, нагревают смеси почти до кипения. После 5-10 мин нагревания со встряхиванием охладить пробирки и прилить в каждую по 5 мл холодной воды. Отметить характерный запах продуктов реакции. В двух пробирках выделяются продукты реакции в виде тяжелого окрашенного масла.

Записать наблюдения, написать уравнения происходящих реакций. Как располагаются вещества по скорости их нитрования? Объяснить влияние строения ароматического соединения на легкость нитрования.

Опыт 3. Окисляемость ароматических углеводородов.

Налить в две пробирки по 1 мл раствора перманганата калия, по 1 мл разбавленной серной кислоты и добавить в одну пробирку несколько капель бензола, а в другую – такое же количество толуола. Сильно встряхнуть обе пробирки в течение нескольких минут. Одна из смесей быстро изменяет окраску, что прежде всего заметно на поверхности раздела между каплями углеводорода и водным слоем. Окраска другой смеси в этих условиях не изменяется.

Записать наблюдения, написать уравнение реакции перманганата калия с толуолом. Объяснить причину различного отношения бензола и толуола к окислителю.

Опыт 4. «Замораживание» бензола.

Налить в кристаллизатор холодную воду и добавить в нее кусочки льда. Охлаждающая смесь должна иметь температуру 0°C, которую контролируют термометром.

В одну пробирку налить 2 мл бензола, а в другую столько же воды. Погрузить одновременно обе пробирки в охлаждающую смесь. Через несколько минут вынуть пробирки из воды, обратить внимание на изменения в пробирках. Температура плавления бензола 5 °С.

3.3. Контрольные задания

Задача 1. Напишите структурные формулы ароматического углеводорода А.

Задача 2. Напишите реакции гидрирования и окисления ароматического углеводорода В и назовите их.

Задача 3. Расположите приведённые ароматические углеводороды С в ряд по ослаблению реакционной способности их в реакциях электрофильного замещения.

Варианты задач:

Вариант	Задача 1. Углеводород А	Задача 2. Углеводород В	Задача 3 Углеводород С
1	этилбензол	бензол	ацетанилид, анилин, нитробензол, хлорбензол
2	толуол	о-ксилол	фенол, бензойная кислота, бензонитрил, фенилацетат
3	п-диметилбензол	п-ксилол	бензальдегид, толуол, м-диоксибензол, фенол
4	о-диметилбензол	п-диэтилбензол	м-ксилол, хлорбензол, м-диоксибензол, толуол

Окончание таблицы

Вариант	Задача 1. Углеводород А	Задача 2. Углеводород В	Задача 3 Углеводород С
5	м-диметилбензол	о-этилтолуол	нитробензол, м-динитробензол, п-нитроанилин, анилин
6	изопропилбензол	этилбензол	бензотрихлорид, толуол, метоксибензол, бромбензол
7	1,2,3-триметил- бензола	м-диэтилбензола	йодбензол, фенол, толуол, бензойная кислота
8	1,2-диэтилбензол	п-изопропилтолуол	диметилфениламмоний, диметиланилин, кумол, нитрозобензол
9	1,4-диэтилбензол	фенилацетилен	бензотрифторид, фторбен- зол, толуол, метоксибензол
10	п-метилэтил- бензол	м-диэтилбензол	м-диоксибензол, м-диметилбензол, м-дихлорбензол, м-динитробензол
11	1-метил-4-изо- пропилбензол	м-диэтилбензол	йодбензол, м-йодтолуол, толуол, м-диметилбензол, бензальдегид
12	о-ксилол	бензиловый спирт	бензосульфокислота, м-бензолдисульфокислота, тиофенол, п-фенолсульфокислота
13	м-ксилол	винилбензол	2,4-динитрофенол, 2,4-динитротолуол, 2,4-динитрохлорбензол, 2,4-динитрокумол
14	1,2,4-триэтил- бензол	м-ксилол	м-бензолдикарбоновая кис- лота, м-нитробензойная кислота, бензойная кислота, п-оксибензойная кислота
15	пропилбензол	пропилбензол	этоксибензол, п-этоксинитробензол, м-диэтоксибензол, нитро- бензол
16	симм.триметил- бензол	изопропилбензол	бензолсульфокислота, нитро- бензол, хлорбензол, анилин
17	1,2,4-триметил- бензол	1,2,3-триэтилбензол	бензонитрил, бензальдегид, фенол, фенилацетат
18	1,3-диэтилбензол	аллилбензол	фениламмоний, анилин, ацетальдегид, бромбензол
19	м-диэтилбензол	метилфенилкетон	толуол, метоксибензол, ацетофенон, йодбензол
20	изопропилбензол	1,2,4- триметилбензол	ацетофенон, толуол, резор- цин, фенол

Лабораторная работа №4

СВОЙСТВА ОДНОАТОМНЫХ И МНОГОАТОМНЫХ СПИРТОВ

Цель работы: изучить свойства одноатомных и многоатомных спиртов.

4.1. Теоретические сведения

4.1.1. Спирты

Гидроксосоединения – органические вещества, в молекулах которых имеется гидроксильная группа. К гидроксосоединениям относятся спирты и фенолы.

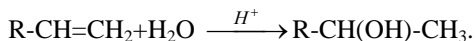
Спирты, или алкоголи, – производные углеводов в молекулах, которых один или несколько атомов водорода замещены на соответствующее число гидроксильных групп (-OH).

Характер алифатического радикала, с которым связана гидроксильная группа, определяет насыщенность спиртов. От числа гидроксильных групп, содержащихся в молекуле спирта, зависит его атомность: одноатомные, двухатомные, трехатомные, многоатомные спирты.

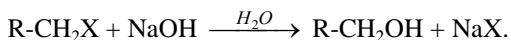
В зависимости от характера углеродного атома (первичный, вторичный или третичный), с которым связана гидроксильная группа, различают спирты первичные, вторичные, третичные.

4.1.2. Методы получения спиртов

1. Гидратация алкенов:

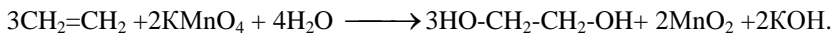


2. Щелочной гидролиз галогеналканов:

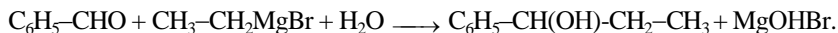


где X – галогены

3. Мягкое окисление алкенов (реакция Вагнера):



4. Синтез карбонильных соединений с реактивом Гриньяра:



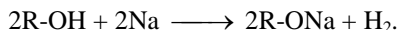
4.1.3. Химические свойства спиртов

Химические свойства спиртов определяются гидроксильной группой и строением связанного с ней радикала. Реакции, идущие с участием гидроксильной группы, могут протекать с разрывом связи O-H или C-OH.

1. Реакции гидроксильного водорода.

Спирты – практически нейтральные вещества. Атом водорода гидроксильной группы обладает подвижностью и способен вступать в реакции замещения. Такая подвижность определяется влиянием атома кислорода. Кислород более электроотрицательный элемент, оттягивает электронную плотность в свою сторону, способствует поляризации связи О-Н.

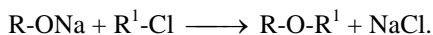
Спирты реагируют со щелочными металлами с образованием алкоголятов или алкоксидов:



Алколяты – твердые вещества, легко подвергающиеся гидролизу. Кислотные свойства спиртов убывают в следующем порядке: первичные → вторичные → третичные.

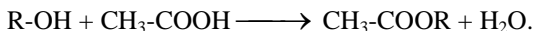
Подобно воде, спирты проявляют и основные свойства. Они могут реагировать с сильными кислотами (на холоду), образуя соли оксония.

При взаимодействии алкоголятов с галогеналканами образуются простые эфиры:

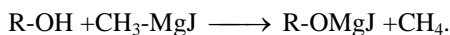


2. Образование сложных эфиров (реакция этерификации).

Взаимодействие спиртов с кислотами (органическими и неорганическими) приводит к образованию сложных эфиров:

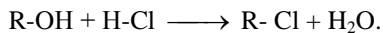


3. Взаимодействие с магниорганическими соединениями:

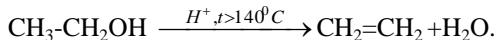


4. Реакции, протекающие с разрывом С-О-связи:

а) Замещение гидроксильной группы на галоген:

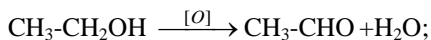


б) Дегидратация спиртов:

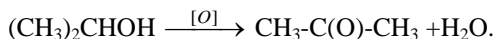


5. Реакция окисления:

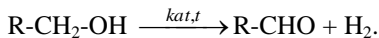
а) первичные спирты окисляются до альдегидов:



б) вторичные спирты окисляются до кетонов:



6. Реакция дегидрирования:



Двух- и многоатомные спирты проявляют те же свойства, что и одноатомные, при этом в реакцию может вступать одна или несколько гидроксильных групп. Качественной реакцией на многоатомные спирты являются реакции с гидроксидом меди (II), в результате которой раствор окрашивается в ярко-синий цвет.

4.2. Практическая часть

Реактивы и оборудование:

1. Водяная баня.
2. Фарфоровая чашка.
3. Спирты: этиловый, изоамиловый.
4. Глицерин.
5. Сульфат меди (II) CuSO_4 (безводный и 5%-й раствор).
6. Серная кислота H_2SO_4 (1:1).
8. Перманганат калия KMnO_4 (кристаллический).
9. Дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (5%-й раствор).
10. Гидроксид натрия NaOH (10%-й раствор).
11. Карбонат натрия Na_2CO_3 (10%-й раствор).
12. Борная кислота H_3BO_3 .

Методика проведения анализа

Опыт 1. Абсолютирование этилового спирта.

В сухую пробирку налить 1-2 мл этилового спирта-ректификата и внести в него безводный сульфат меди (II) белого цвета. Слегка нагреть пробирку на водяной бане и размешать ее содержимое.

Опыт 2. Реакции окисления одноатомных спиртов.

В двух пробирках смешать по 1 мл дихромата калия и по 0,5 мл разбавленной 1:1 серной кислоты. В одну пробирку по каплям при встряхивании добавить 0,5 мл этилового спирта (осторожно, смесь сильно разогревается), во вторую пробирку – 0,5 мл изоамилового спирта. Цвет растворов меняется из оранжевого в зеленый, в пробирке с этиловым спиртом ощущается запах уксусного альдегида, напоминающий запах яблок (**нюхать осторожно**), а в пробирке с изоамиловым спиртом – специфический запах изовалерианового альдегида.

Написать уравнения реакций окисления этилового спирта дихроматом калия в кислой среде в уксусный альдегид, а изоамилового спирта – в изовалериановый альдегид.

Опыт 3. Глицерин-определитель.

В одну пробирку поместить 2 мл раствора серной кислоты (1:1), а в другую – на кончике шпателя борной кислоты. В обе пробирки прилить карбонат натрия. В пробирке с серной кислотой выделяется CO_2 , а в пробирке с борной не выделяется, так как эта кислота слабая. Но если к раствору борной кислоты добавить глицерин, то появляются пузырьки газа. Образуется комплекс с глицерином, который проявляет более сильные кислотные свойства. Таким образом, глицерин можно использовать для обнаружения кислотных свойств у гидроксидов, обладающих слабывыраженными кислотными свойствами.

Опыт 4. Взаимодействие глицерина с гидроксидом меди (II).

В пробирку налить 1 мл раствора гидроксида натрия и добавить несколько капель раствора сульфата меди. К образовавшемуся осадку голубого цвета прилить несколько капель глицерина и смесь перемешать. Осадок растворяется, раствор в результате образования комплексного соединения приобретает синее окрашивание.

Написать уравнения происходящих реакций.

Опыт 5. Самовоспламеняющаяся жидкость.

Растереть в ступке кристаллы перманганата калия и поместить их в фарфоровую чашку. Затем пипеткой нанести 3-4 капли глицерина на перманганат калия. Через некоторое время глицерин воспламеняется.

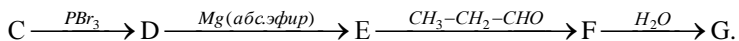
Написать уравнение реакции окисления глицерина.

4.3. Контрольные задания

Задача 1. Напишите структурную формулу спирта А.

Задача 2. Приведите структурные формулы В, соответствующие первичному, вторичному, третичному, назовите их.

Задача 3. Осуществите следующие превращения:



Варианты задач:

Вариант	Задача 1 Спирт А	Задача 2 Спирт В	Задача 3 Спирт С
1	3-метилбутанол-1	пропанол-1	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$
2	этандиол -1,2	пропанол-2	$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$
3	пропантриол-1,2,3	деканол-3	$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{OH}$
4	2-метилпентол-3	гексанол-3	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$
5	2,2,4-триметил-пентанол-3	гексанол-2	$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{OH}$
6	пропандиол-2,2	пентанол-1	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{OH}$

Вариант	Задача 1 Спирт А	Задача 2 Спирт В	Задача 3 Спирт С
7	1-хлорбутанол	пентанол-2	$C_{11}H_{23}OH$
8	2-метилпентан-2	пентанол-3	$C_5H_7(OH)_5$
9	1-хлор-3-метилбутанол	гептанол-3	$C_7H_9(OH)_5$
10	3-йод-2-метилбутанол	октанол-4	$C_6H_8(OH)_5$
11	2,3-динитропентанол	гептанол	$C_8H_{10}(OH)_5$
12	1,2-диметилпропанол-1	этанол	$C_{12}H_{25}OH$
13	2,4,6-нитрогексанол	этанол	$C_{13}H_{27}OH$
14	4,5-диметил- 1-гидроксипропанол	пропанол-1	$C_5H_{11}OH$
15	4-метилпентанол-2	пропанол-3	$C_{11}H_{23}OH$
16	3,3-диметилпропанон-2	гексанол-2	$C_6H_{13}OH$
17	3-метилгексанол-1	гексанол-1	$C_7H_{15}OH$
18	1-йод-4-метилпентанол	пентанол-3	$C_8H_{17}OH$
19	2,3-дибром- 2-пзопропилгексанол	пентанол-2	$C_9H_{19}OH$
20	пропандиол-2,2	2-пентанол-5	$C_{10}H_{21}OH$

Лабораторная работа №5

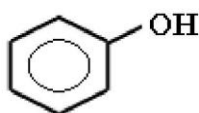
СВОЙСТВА ФЕНОЛОВ

Цель работы: изучить кислотные свойства фенолов, реакции с участием нуклеофильного и электрофильного центров, реакции электрофильного замещения в ароматическом ядре.

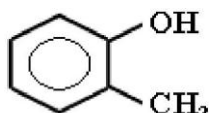
5.1. Теоретические сведения

5.1.1. Фенолы

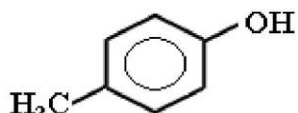
Фенолы – это производные ароматических углеводородов, содержащие одну или несколько гидроксильных групп у атомов углерода бензольного кольца. По числу гидроксогрупп в бензольном кольце фенолы подразделяются на одноатомные (аренолы), двухатомные (арендиолы), трехатомные (арентриолы).



Фенол



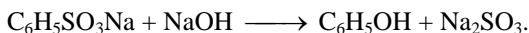
орто-Крезол



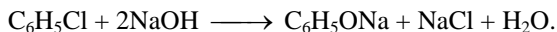
пара-Крезол

5.1.2. Методы получения фенолов

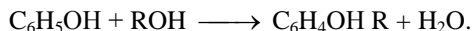
1. Из каменноугольной смолы.
2. Сплавлением солей аренсульфокислот со щелочами:



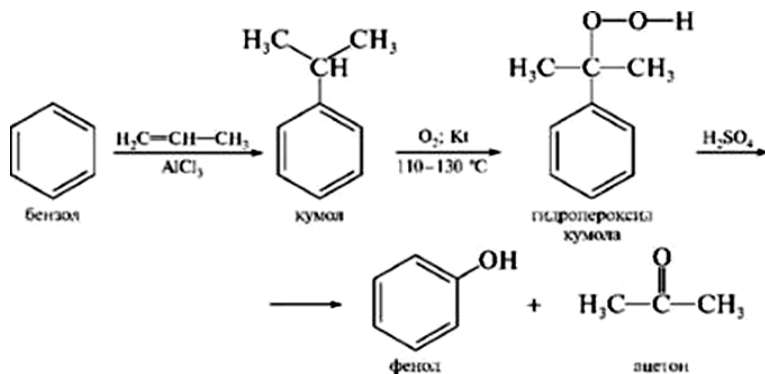
3. Взаимодействие галогенпроизводных ароматических углеводов со щелочами или с водяным паром:



4. Гомологи фенола получают алкилированием его спиртами:



5. Кумольный способ:

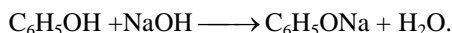
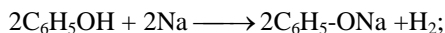


5.1.3. Химические свойства фенолов

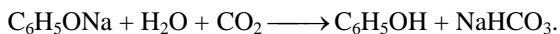
Химические свойства фенолов обусловлены наличием в их молекулах функциональной группы $-\text{OH}$ и бензольного кольца.

1. Реакции с участием гидроксильной группы.

1. Кислотные свойства. Кислотность фенолов выше, чем у предельных спиртов: они реагируют как со щелочными металлами, так и с гидроксидами щелочных металлов:

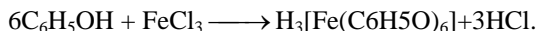


Фенол является очень слабой кислотой. При пропускании через раствор фенолятов углекислого газа выделяется фенол. Это доказывает, что фенол более слабая кислота, чем угольная:

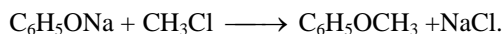


Кислотные свойства ослабляются при введении в кольцо донорных заместителей и усиливаются при введении акцепторных заместителей. Пикриновая кислота (2,4,6-тринитрофенол) по силе равна минеральным.

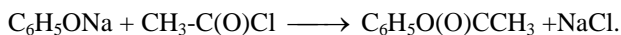
2. Взаимодействие с водным раствором FeCl_3 :



3. Образование простых эфиров:



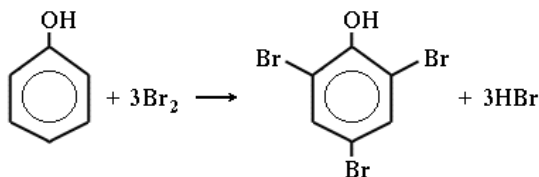
4. Образование сложных эфиров:



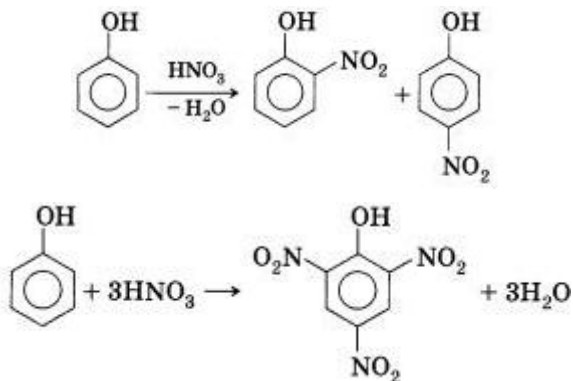
II. Реакции с участием бензольного кольца.

Реакции электрофильного замещения в бензольном кольце фенолов протекают легче, чем в ароматических углеводородах. Поскольку $-\text{OH}$ -группа является ориентантом I рода, то в молекуле фенола увеличивается реакционная способность бензольного кольца в орто- и пара-положениях.

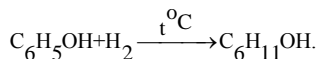
1. Галогенирование:



2. Нитрование:



III. Реакция присоединения:



5.2. Практическая часть

Реактивы и оборудование:

1. Водяная баня.
2. Стекло предметное.
3. Различные фенолы: фенол, пирокатехин, резорцин, гидрохинон, пирогаллол.
4. Гидроксид натрия NaOH (10%-й раствор).
5. Серная кислота H₂SO₄ (конц.).
6. Бромная вода.
7. Хлорид железа (III) FeCl₃ (1%-й раствор).
8. Нитрат серебра AgNO₃ (1%-й раствор).
9. Этиловый спирт.

Методика проведения анализа

Опыт 1. Образование и разложение фенолятов.

К нескольким кристалликам фенола прибавить 1-2 мл 10%-го раствора гидроксида натрия. Постепенно происходит растворение фенола. Смесь нагреть до получения однородной жидкости. К охлажденному раствору прилить концентрированную серную кислоту до помутнения раствора.

Написать уравнение реакции образования и разложения фенолята натрия.

Опыт 2. Реакция фенолов с хлоридом железа (III).

В три пробирки прилить по 1 мл раствора фенола, резорцина и пирокатехина, прибавить в каждую пробирку 1-5 капель хлорида железа (III). Появляется интенсивное окрашивание: для фенола – фиолетовое, для пирокатехина – изумрудно-зеленое, резорцина – фиолетовое.

Содержимое каждой пробирки разделить на две части. К одной из них добавить спирт, а к другой – гидроксид натрия. Растворы обесцвечиваются.

Написать уравнения взаимодействия фенолов с хлоридом железа (III). Чем объясняется появление яркой окраски? Объяснить, почему исчезает окраска в опытах со спиртом и гидроксидом натрия.

Опыт 3. Действие брома на фенолы в растворе.

К 1 мл очень разбавленного водного раствора фенола добавлять по каплям бромную воду. Образующаяся муть при встряхивании исчезает; при дальнейшем прибавлении бромной воды (1-2 мл) выделяется обильный белый осадок трибромфенола.

Написать уравнение реакции бромирования фенола.

Опыт 4. Окисление фенолов.

На предметное стекло нанести по капле растворов пирокатехина, резорцина, гидрохинона и пирогаллола. К каждому из растворов добавить по 1 капле 1%-го раствора нитрата серебра. Происходит восстановление серебра, однако скорость реакции различна для разных фенолов. Очень медленно восстанавливает серебро резорцин; гидрохинон и пирокатехин – интенсивнее. Быстрее всего окисляется пирогаллол. Его раствор становится коричневым, а на поверхности выделяется пленка металлического серебра.

На восстанавливающих свойствах многоатомных фенолов основано применение многих из них в качестве проявителей в фотографии.

Написать уравнения реакций окисления фенолов.

5.3. Контрольные задания

Задача 1. Напишите структурную формулу фенола А.

Задача 2. Напишите реакции окисления фенола В с нитратом серебра, назовите соединения.

Задача 3. Напишите реакции образования сложных эфиров, используя в качестве исходных веществ феноляты натрия, соответствующие С и хлорметан.

Варианты задач:

Вариант	Задача 1 Фенол А	Задача 2 Фенол В	Задача 3 Фенол С
1	п-нитрофенол	о-этилфенол	О-нитрофенол
2	2-нитро-п-крезол	3-этилфенол	2-сульфофенол
3	1-нитро-2-нафтол	м-метилфенол	пирокатехин
4	1,2-динитрорезорцин	м-нитрофенол	резорцин
5	1,2-дигидроксибензол	п-нитрофенол	гидрохинон
6	1,4-дигидроксибензол	2,4,6-трибромфенол	пирогаллон
7	2,4,6-тринитрофенол	п-крезол	3-этилфенол
8	м-нитрофенол	1,4-диоксибензол	о-метилфенол
9	п-нитрофенол	4-нитрофенол	м-метилфенол
10	о-крезол	1,3,5-тиртригидроксибензол	п-метилфенол
11	м-крезол	3-этилфенол	1,2-дихлорфенол
12	п-крезол	м-крезол	о-этилфенол
13	2,4,6-трибромфенол	п-нитрофенол	п-этилфенол
14	пирокатехин	резорцин	2,4,6-трибромфенол
15	1,4-диоксибензол	пирокатехин	2,4,6-тринитрофенол

Вариант	Задача 1 Фенол А	Задача 2 Фенол В	Задача 3 Фенол С
16	2,6-дибромфенол	резорцин	1,2,3-тригидроксибензол
17	п-третбутилфенол	гидрохинон	1,2,4-тригидроксибензол
18	4-хлор-м-крезол	пирогаллон	1,3,5-тригидроксибензол
19	2-этилфенол	1,2-дигидроксифенол	2-этилфенол
20	о-метилфенол	о-крезол	3-этилфенол

Лабораторная работа №6

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ

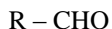
Цель работы: изучить способ получения альдегидов из спиртов, познакомиться с реакциями нуклеофильного присоединения, окисления, качественными реакциями на альдегиды и особенностями взаимодействия альдегидов со щелочами.

6.1. Теоретические сведения

6.1.1. Карбонильные соединения

Органические соединения, функциональной группой которых является карбонильная группа, относятся к оксосоединениям. Они делятся на два родственных класса: альдегиды и кетоны.

Альдегидами называются соединения, в которых карбонильная группа соединена с углеводородным радикалом и атомом водорода, а кетонами – карбонильные соединения с двумя углеводородными радикалами.



Альдегид



Кетон

В зависимости от строения углеводородных радикалов альдегиды и кетоны бывают алифатическими (насыщенными и ненасыщенными) и ароматическими.

6.1.2. Методы получения карбонильных соединений

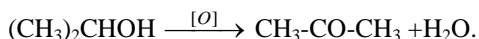
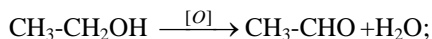
Альдегиды и кетоны по степени окисления занимают промежуточное положение между углеводородами и спиртами, с одной стороны, и карбоновыми кислотами и их производными – с другой. Поэтому для

получения альдегидов и кетонов широко используют окислительно-восстановительные реакции.

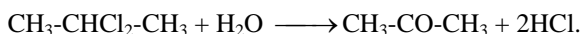
1. Окисление.

При окислении первичных спиртов образуются альдегиды. При окислении вторичных спиртов – кетоны.

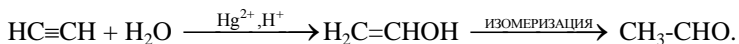
В качестве окислителей применяют KMnO_4 , $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4$, CrO_3 или его комплекс с пиридином. Окисление вторичных спиртов происходит с хорошим выходом кетонов. Окисление первичных спиртов часто сопровождается дальнейшим окислением альдегидов в карбоновые кислоты. Окисление спиртов возможно кислородом в присутствии катализаторов Cu , CuO .



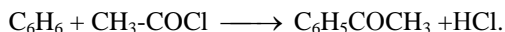
2. Гидролиз геминальных дигалогенпроизводных:



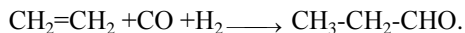
3. Гидратация алкинов (реакция Кучерова):



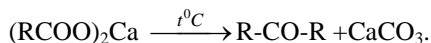
4. Ацилирование аренов:



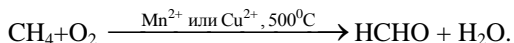
5. Гидроформирование алкенов:



6. Термическое разложение солей карбоновых кислот:



7. Специфический метод получения формальдегида:



6.1.3. Химические свойства карбонильных соединений

В молекулах карбонильных соединений имеются несколько реакционных центров:

– электрофильный центр – карбонильный атом углерода, возникновение частичного положительного заряда на котором обусловлено по-

лярностью связи C=O. Электрофильный центр участвует в реакциях нуклеофильного присоединения;

– основной центр – это атом кислорода с неподеленными парами электронов. С участием основного центра осуществляется кислородный катализ в реакциях присоединения, а также в процессе енолизации;

– α -СН-кислотный центр, возникновение которого обусловлено индуктивным эффектом карбонильной группы. При участии СН-кислотного центра протекают многие реакции карбонильных соединений, в частности реакции конденсации;

– связь С-Н в альдегидной группе, разрывающаяся в реакциях окисления;

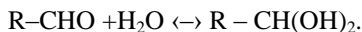
– ненасыщенные и ароматические углеводородные радикалы, подвергающиеся атаке электрофильными или нуклеофильными реагентами.

Нуклеофильные присоединения – наиболее характерная реакция карбонильных соединений. Чем больше частичный положительный заряд на карбонильном атоме углерода, тем легче он атакуется нуклеофильной частицей, потому что электроноакцепторные заместители повышают реакционную способность альдегидов и кетонов, а электронодонорные снижают. Кетоны в целом менее реакционноспособны, чем альдегиды, поскольку суммарное электронодонорное влияние двух углеводородных радикалов в молекуле кетона сильнее по сравнению с одним радикалом в молекуле альдегида.

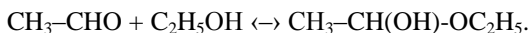
В ароматических соединениях бензольное кольцо, находящееся в сопряжении с карбонильной группой, проявляет более сильное электронодонорное действие, чем алкильный радикал. За счет положительного мезомерного эффекта бензольного кольца снижается частичный положительный заряд на карбонильном атоме углерода. Таким образом, ароматические альдегиды и кетоны менее реакционноспособны, чем алифатические.

I. Реакции с кислородосодержащими нуклеофилами.

1. Реакция с водой:

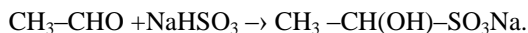


2. Реакция со спиртами:



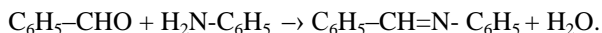
II. Реакции с серосодержащими нуклеофилами.

Реакция с гидросульфитом натрия:

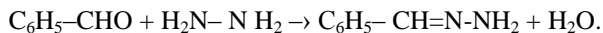


III. Реакции с азотсодержащими нуклеофилами.

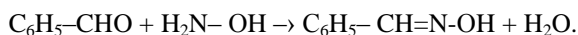
1. Реакция с аминами:



2. Реакция с гидразином:

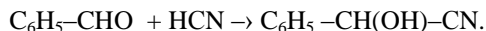


3. Реакция с гидраксиламином:

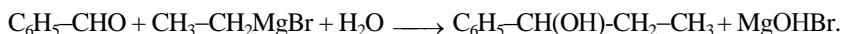


IV. Реакции с углеродсодержащими нуклеофилами.

1. Присоединение циановодородной кислоты:



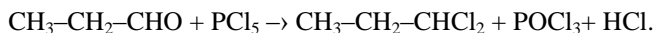
2. Присоединение магнийорганических соединений:



3. Альдольная конденсация:



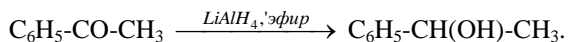
V. Присоединение галоген-нуклеофилов.



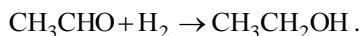
VI. Восстановление.

Карбонильные соединения могут быть восстановлены в спирты. Альдегиды восстанавливаются до первичных спиртов, кетоны – до вторичных спиртов. Некоторые методы позволяют восстановить карбонильную группу в метиленовую.

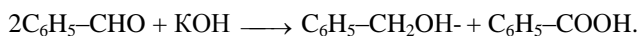
1. Восстановление комплексными гидридами металлов:



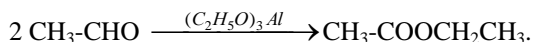
2. Каталитическое гидрирование:



3. Диспропорционирование:

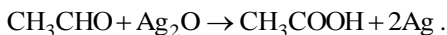


4. Реакция Тищенко:



VII. Окисление.

Альдегиды окисляются значительно легче кетонов. Они окисляются даже мягкими окислителями в карбоновые кислоты:



6.2. Практическая часть

Реактивы и оборудование:

1. Водяная баня.
2. Щипцы.
3. Пробки.
4. Формальдегид (10%-й раствор).
5. Сульфат меди (II) CuSO_4 (5%-й раствор).
6. Гидроксид натрия NaOH (10%-й раствор).
7. Сухое горючее.
8. Бумага индикаторная универсальная.
9. Этиловый спирт.
10. Гидроксид калия KOH (15%-й спиртовой раствор).
11. Ацетон.
12. Гидроксиламин солянокислый.
13. Гидразин серноокислый (насыщенный раствор).
14. Бензальдегид.
15. Натрия нитропруссид (1%-й раствор).
16. Уксусный альдегид.
17. Фуксинсернистая кислота.
18. Лед или ледяная вода.

Методика проведения анализа

Опыт 1. Окисление спирта в альдегид.

Налить в пробирку 1 мл этилового спирта. В верхнюю часть пламени спиртовки внести скрученный в спираль конец медной проволоки и прокалить её, пока медь не покроется слоем оксида. Не охлаждая, перенести проволоку в пробирку со спиртом.

Затем добавить в пробирку немного фуксинсернистой кислоты. Объяснить причину появления фиолетово-розовой окраски. Составить уравнение реакции окисления этилового спирта оксидом меди (II).

Опыт 2. Реакции окисления альдегидов.

2.1. К 1 мл аммиачного раствора оксида серебра прилить 1 мл раствора формальдегида (10%-й раствор). Не встряхивая смесь, нагреть пробирку на водяной бане. На стенках пробирки появляется зеркальный налет металлического серебра (отсюда и название – реакция «серебряного зеркала»). Остатки из пробирки вылить в специальную склянку для отходов серебра.

Написать уравнение реакции «серебряного зеркала».

2.2. Налить в пробирку 1 мл 10%-го раствора NaOH и добавить 2-3 капли раствора сульфата меди (II). К полученному осадку гидроксида меди (II) прилить 1 мл раствора формальдегида и встряхнуть смесь. Затем нагреть смесь на водяной бане. Сначала происходит пожелтение смеси (образование осадка гидроксида меди (I)), затем образование оксида меди (I) красного цвета.

Данная реакция также является качественной реакцией на альдегиды. Она чаще, чем реакция «серебряного зеркала», используется для обнаружения альдегидов.

Составить уравнения реакций.

Опыт 3. Получение оксима ацетона.

В пробирку насыпать шпателем солянокислый гидроксилламин и растворить его в 1 мл H_2O , добавить Na_2CO_3 (безводный) до прекращения выделения пузырьков газа ($pH \sim 7$).

Полученный раствор хорошо охладить (лучше в ледяной воде) и добавить к нему 2 мл ацетона. Смесь разогревается, снова выделяется CO_2 , появляются бесцветные кристаллы оксима ацетона. При охлаждении пробирки количество кристаллов увеличивается.

Написать уравнение реакции получения оксима ацетона.

Опыт 4. Получение гидразона бензальдегида.

В пробирку поместить 0,5 мл насыщенного раствора гидразина сернокислого, добавить немного Na_2CO_3 (безводный) до $pH \sim 7$ и при встряхивании прилить 1 каплю бензальдегида. Выпадают кристаллы гидразона.

Написать уравнение реакции.

Опыт 5. Цветные реакции на карбонильные соединения.

5.1. Реакция альдегидов с фуксинсернистой кислотой.

В пробирку налить 1 мл прозрачного бесцветного раствора фуксинсернистой кислоты и добавить несколько капель формальдегида. Появляется фиолетово-розовая окраска.

5.2. Реакция альдегидов и кетонов с нитропруссидом натрия.

В две пробирки налить по 1 мл нитропруссид натрия, затем в одну из них добавить 2-3 капли уксусного альдегида, а во вторую – такой же объем ацетона. К полученным смесям прилить по несколько капель 10%-го раствора гидроксида натрия. Появляется красно-фиолетовое окрашивание, которое при стоянии переходит в желтое.

Опыт 6. Реакция диспропорционирования бензальдегида (реакция Канниццаро).

В сухую пробирку налить 1 мл концентрированного спиртового раствора гидроксида калия и добавить 5-6 капель бензальдегида. Про-

бирку закрыть пробкой и встряхнуть. Смесь разогревается, а после охлаждения выпадает осадок бензоата калия.

Написать уравнение данной реакции.

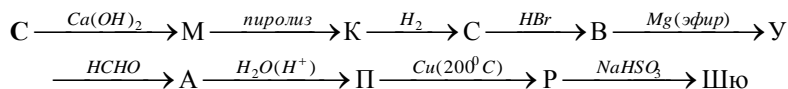
6.3. Контрольные задания

Задача 1. Напишите структурную формулу карбонильного соединения А.

Задача 2. Напишите реакции карбонильного соединения В со следующими веществами:

- а) с пятихлористым фосфором;
- б) с гидроксиламином;
- в) с аммиачным раствором оксида серебра;
- г) с циановодородом.

Задача 3. Напишите уравнения реакций и назовите соединения, образующиеся в результате следующих превращений:



Варианты задач:

Вариант	Задача 1 Карбонильное соединение А	Задача 2 Карбонильное соединение В	Задача 3 Соединение С
1	бутаналь	метаналь	пентановая кислота
2	бутанон-	этаналь	бутановая кислота
3	2-метилпропаналь	пропанон	изомасляная кислота
4	формальдегид	метилфенилкетон	валериановая кислота
5	3-метилбутаналь	2-метил-пропаналь	этановая кислота
6	этил-третбутилкетон	бутен-2-аль	метановая кислота
7	пропаналь	диметилкетон	пропановая кислота
8	метилбутанон	метилпропилкетон	гексановая кислота
9	2,6- дихлорбензальдегид	пентанон-2	акриловая кислота
10	бензальдегид	пентанон-4	бутановая кислота
11	ацетон	бутаналь	муравьиная кислота
12	уксусный альдегид	2-метилпропаналь	уксусная кислота
13	хлоруксусный альдегид	пентанон-3	изовалериановая кислота
14	пентаналь	3-метилбутанон-2	2-метилпропио-новая кислота
15	гексаналь	метилпропилкетон	3-метилбутановая кислота

Вариант	Задача 1 Карбонильное соединение А	Задача 2 Карбонильное соединение В	Задача 3 Соединение С
16	пентанон	диэтилкетон	2-этилбутановая кислота
17	гексанон	гептаналь	пропионовая кислота
18	п-нитробензальдегид	октаналь	2-метилпентановая кислота
19	о-толуоловый альдегид	нональ	3-метилпентановая кислота
20	метилбутанон	деканаль	бутановая кислота

Лабораторная работа №7

СВОЙСТВА КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Цель работы: изучить физические и химические свойства кислот, кислотные свойства и зависимость их от состава и строения радикала, реакции нуклеофильного замещения, декарбоксилирования и окисления.

7.1. Теоретические сведения

7.1.1. Карбоновые кислоты

Карбоновые кислоты являются производными углеводородов, содержащими в молекуле одну или несколько карбоксильных групп $-\text{COOH}$.

Многие карбоновые кислоты были получены из жиров, поэтому карбоновые кислоты также называются жирными кислотами.

В зависимости от природы радикала, связанного с карбоксильной группой, карбоновые кислоты подразделяются на предельные и непредельные, алициклические и ароматические. Число карбоксильных групп определяет основность кислот.

Монокарбоновые кислоты:

HCOOH – муравьиная кислота;

CH_3COOH – уксусная кислота;

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COOH}$ – пропионовая кислота;

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ – масляная кислота.

Дикарбоновые кислоты содержат две карбоксильные группы. За счет наличия дополнительной полярной карбоксильной группы (COOH), способной образовывать водородные связи, дикарбоновые кислоты лучше растворяются в воде и имеют более высокие температуры плавления, чем соответствующие монокарбоновые кислоты. Карбоксильная группа проявляет сильные электроакцепторные свойства, и поэтому дикарбо-

новые кислоты являются более сильными кислотами, чем соответствующие монокарбоновые кислоты.

К кислотам с двумя карбоксильными группами относятся:

- HOOC-COOH – щавелевая, этандиовая;
- HOOC-CH₂-COOH – малоновая, пропандиовая;
- HOOC-CH₂-CH₂-COOH – янтарная, бутандиовая;
- HOOC-(CH₂)₃-COOH – глутаровая, пентадиовая
- HOOC-(CH₂)₄-COOH – адипиновая, гександиовая.

7.1.2. Методы получения карбоновых кислот

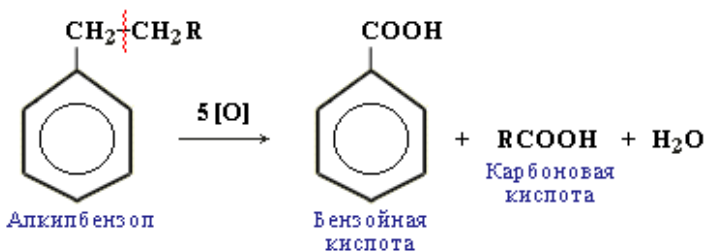
Многие карбоновые кислоты встречаются в природе и могут быть выделены из природных источников.

I. Реакции окисления.

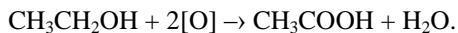
1. Алканы, окисляясь, образуют смесь кислот:



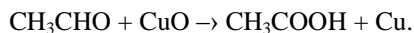
2. Алкилбензолы легко окисляются с образованием соответствующих ароматических кислот:



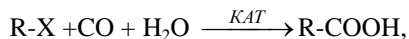
3. Спирты окисляются до карбоновых кислот легче, чем углеводороды. В качестве окислителей применяют K₂Cr₂O₇, KMnO₄, CrO₃ в кислой среде:



4. Альдегиды легко окисляются до карбоновых кислот даже слабыми окислителями типа оксидов серебра или меди:



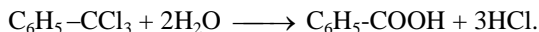
II. Реакции карбонилирования, оксосинтез:



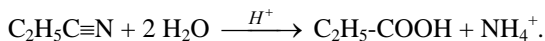
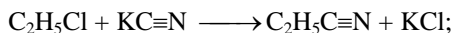
где X – галоген или –OH.

III. Гидролиз.

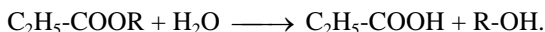
1. Гидролиз тригалогеналкилов:



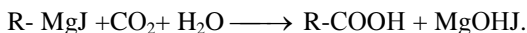
2. Гидролиз нитрилов:



3. Гидролиз сложных эфиров



IV. Магнийорганический синтез:

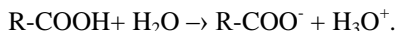


Получение двухосновных кислот в принципе ничем не отличается от методов получения одноосновных.

7.1.3. Химические свойства карбоновых кислот

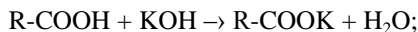
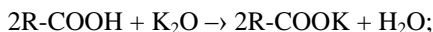
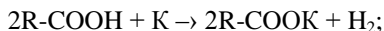
I. Кислотные свойства.

В водном растворе карбоновые кислоты диссоциируют с образованием карбоксилат-аниона и иона гидроксония:

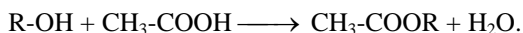


Электроноакцепторные заместители увеличивают кислотность алифатических кислот, а электронодонорные ее уменьшают. Влияние заместителей в ароматических кислотах менее заметно, но направленность та же.

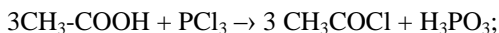
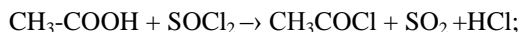
Карбоновые кислоты реагируют с оксидами, гидроксидами щелочных и щелочноземельных металлов, карбонатами, фенолятами, алкоголятами:



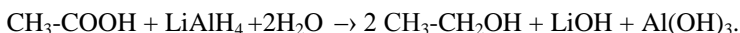
II. Реакции этерификации:



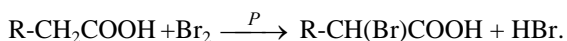
III. Реакции с PCl_3 , PCl_5 , $SOCl_2$, при взаимодействии с этими реагентами образуются галоидангидриды:



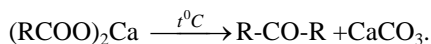
IV. Восстановление карбоновых кислот:



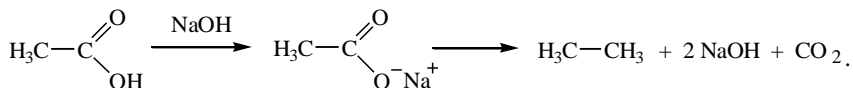
V. Галогенирование карбоновых кислот по $C_\alpha-H$ связи:



VI. Термическое разложение солей карбоновых кислот:



VII. Электролиз солей карбоновых кислот:

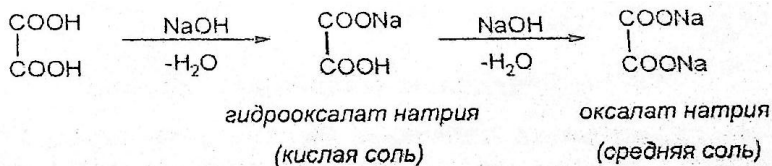


Химические свойства двухосновных кислот во многом сходны со свойствами одноосновных, за некоторыми исключениями, которые особенно проявляются для первых членов гомологического ряда.

Чем ближе расположены карбоксильные группы друг к другу, тем сильнее их взаимное акцепторное влияние, тем выше значение константы кислотности. Взаимное удаление карбоксильных групп делает их менее зависимыми друг от друга.

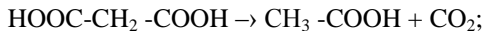
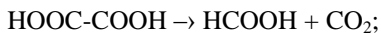
Имея две карбоксильные группы, эти кислоты способны образовывать два ряда производных: кислые и средние эфиры.

1. Образование солей:



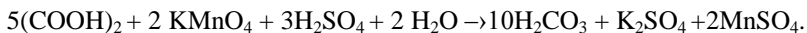
2. Специфические свойства дикарбоновых кислот проявляются при нагревании:

а) щавелевая, малоновая кислоты при нагревании выше их температуры плавления разлагаются с отщелением CO_2 :



б) янтарная, глутаровая и фталевая кислоты при нагревании отщепляют воду и образуют циклические ангидриды.

3. Окисление дикарбоновых кислот:



7.2. Практическая часть

Реактивы и оборудование:

1. Водяная баня.
2. Кислоты: муравьиная, уксусная, щавелевая, янтарная, молочная.
3. Бензойная кислота.
4. Олеиновая кислота.
5. Гидроксид натрия NaOH (30%-й раствор).
6. Аммиачный раствор оксида серебра.
7. Перманганат калия KMnO_4 (0,1%-й раствор).
8. Серная кислота H_2SO_4 (10%-й раствор).
9. Ацетат натрия (кристаллический).
10. Карбонат натрия (10%-й раствор).
11. Гидрокарбонат натрия (кристаллический).
12. Щавелевая кислота (20%-й раствор).
13. Хлорид кальция CaCl_2 (10%-й раствор).
14. Бромная вода.
15. Натрий янтарнокислый (насыщенный раствор).
16. Мыло (раствор).
18. Синтетические моющие средства.
19. Бумага индикаторная универсальная.
20. Палочки стеклянные.

Методика проведения анализа

Опыт 1. Вытеснение кислот из их солей другими кислотами.

В отдельные пробирки поместить небольшие количества натриевых солей уксусной, угольной и янтарной кислот и добавить по несколько капель раствора исследуемой органической кислоты, а также для сравнения разбавленной серной кислоты.

Вытеснение угольной кислоты обнаруживается по выделению оксида углерода (IV), уксусной кислоты – по запаху, янтарной кислоты – по образованию осадка (сразу или при стоянии в течение 5-10 мин).

Написать уравнения реакций в молекулярной и ионно-молекулярной форме.

Опыт 2. Различие в окисляемости органических кислот.

Приготовить водные растворы исследуемых органических кислот, смешав несколько кристалликов кислоты и 1-2 мл воды. К каждому из полученных растворов добавить по 1 мл 10%-го раствора серной кислоты и по каплям раствор перманганата калия. Различие в ходе реакций отчетливо обнаруживается по изменению окраски раствора сразу же или при стоянии в течение нескольких минут.

Написать уравнения происходящих реакций.

Примечание. Одноосновные предельные кислоты, кроме муравьиной, устойчивы к действию окислителей. Муравьиная кислота легко окисляется с образованием оксида углерода (IV) и воды. Щавелевая кислота, легко переходящая в муравьиную с отщеплением CO_2 , также окисляется в данных условиях. Молочная кислота окисляется медленнее, чем муравьиная и щавелевая, при этом образуется кетокислота. Ненасыщенные кислоты очень легко окисляются KMnO_4 , вплоть до расщепления молекулы кислоты по месту двойной связи.

Опыт 3. Взаимодействие муравьиной кислоты с аммиачным раствором оксида серебра.

К аммиачному раствору оксида серебра добавить 0,5 мл раствора формиата натрия или муравьиной кислоты, нейтрализованной 30%-м раствором NaOH до $\text{pH} \sim 7$. Пробирку с реакционной смесью нагреть в водяной бане несколько минут. Металлическое серебро выделяется в виде зеркального налета на стенках пробирки или в виде темного осадка.

Написать уравнение реакции окисления формиата натрия аммиачным раствором гидроксида серебра.

Опыт 4. Сравнение свойств мыла и синтетических моющих средств.

В две пробирки налить по 2 мл: в одну – раствора мыла, в другую – синтетического моющего средства. В каждую пробирку добавить по 1 мл раствора хлорида кальция. Встряхнуть пробирки.

Что вы наблюдаете? Составить уравнение реакции взаимодействия хлорида кальция с мылом, условно обозначив формулу мыла R-COONa .

В одну пробирку налить 4 мл дистиллированной воды, в другую – жесткой воды. С помощью пипетки добавить по каплям раствор мыла сначала в пробирку с дистиллированной водой, затем в пробирку с жесткой водой. После введения каждой капли раствора смесь встряхнуть.

Определить, сколько капель раствора мыла расходуется для образования устойчивой пены в дистиллированной воде, во сколько раз больше расходуется мыла для образования устойчивой пены в жесткой воде по сравнению с дистиллированной.

Повторить предыдущий опыт, взяв вместо мыла раствор синтетического моющего средства.

Сделать вывод о преимуществах синтетических моющих свойств.

Опыт 5. Свойства бензойной и олеиновой кислот.

5.1. В две пробирки налить по 1 мл насыщенных растворов кислот. В каждую пробирку добавить по несколько капель бромной воды. Записать наблюдение, написать уравнения реакций.

5.2. Небольшое количество бензойной и олеиновой кислот растворить в 1 мл 10%-го раствора карбоната натрия. В оба раствора при перемешивании добавить раствор перманганата калия.

Написать уравнение реакций.

7.3. Контрольные задания

Задача 1. Напишите структурную формулу карбоновой кислоты А.

Задача 2. Из соответствующего вещества В получить окислением карбоновую кислоту, назвать ее.

Задача 3. Напишите реакцию взаимодействия карбоновой кислоты С:

- с аммиачным раствором оксида серебра;
- с бромной водой;
- с раствором карбоната натрия.

Варианты задач:

Вариант	Задача 1 Кислота А	Задача 2 Соединение В	Задача 3 Кислота С
1	метановая	2 –метилбутен-2	муравьиная кислота
2	этановая	бутен-1	бензойная кислота
3	пропановая	2,3 – диметилбутен-1	олеиновая кислота
4	бутановая	пентен-2	малеиновая кислота
5	этандиовая	2,2 – диметилбутен-1	фумаровая кислота
6	пропандиовая	толуол	изомаслянная кислота
7	бутандиовая	о-ксилол	стеариновая кислота
8	пентандиовая	п-ксилол	уксусная кислота
9	гександиовая	п-диэтилбензол	пропановая кислота
10	пропеновая	о-этилтолуол	валерьяновая кислота
11	Бензолкарбоновая	пропанол-1	капроновая кислота
12	гексен-3-овая	пентанол-1	этановая кислота
13	2-метил-бутановая	пропаналь	масляная кислота
14	бензойная	гексанол-1	пальмитиновая кислота
15	стеариновая	гексаналь	щавелевая кислота
16	уксусная	2 – метилбутен-1	пропановая кислота
17	щавелевая	2 – метилпентен-2	бутановая кислота
18	капроновая	2,2 – диметилпентен-3	пентановая кислота
19	маргариновая	2,4 – диметилпентен-1	метановая кислота
20	валерьяновая	пентин-2	этановая кислота

Лабораторная работа №8

СВОЙСТВА АМИНОВ

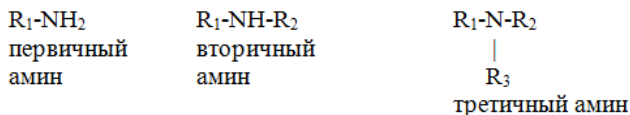
Цель работы: изучить основные свойства аминов, реакции с различными электрофильными реагентами и метод защиты аминогруппы в реакциях электрофильного замещения, а также качественные реакции первичных, вторичных и третичных аминов.

8.1. Теоретические сведения

8.1.1. Амины

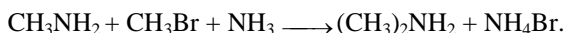
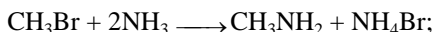
Аминами называются производные аммиака, в которых один, два или три атома водорода замещены углеводородными радикалами.

В зависимости от числа углеводородных радикалов различают первичные, вторичные, третичные амины. По природе радикала амины подразделяются на алифатические и ароматические.

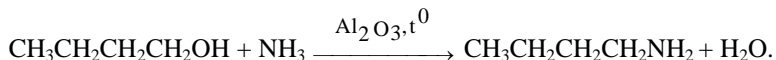


8.1.2. Методы получения аминов

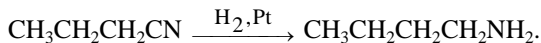
1. Взаимодействие галогенов с аммиаком:



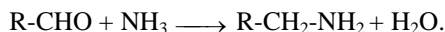
2. Алкилирование аммиака спиртами:



3. Восстановление азотсодержащих соединений (оксимов, амидов, нитрилов, нитросоединений) водородом над Ni, Pt, Pd или гидридами:



4. Восстановительное алкилирование альдегидами и кетонами избытка аммиака (получение первичных аминов):



5. Восстановление ароматических нитросоединений (получение первичных ароматических аминов):



6. Расщепление амидов по Гофману:

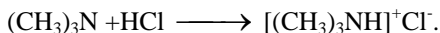


8.1.3. Химические свойства аминов

Амины, как и аммиак, проявляют основные свойства, что обусловлено наличием в их молекулах атома с неподеленной парой электронов. Алифатические амины – сильные основания, водные их растворы имеют щелочную среду по лакмусу. При взаимодействии с кислотами амины превращаются в аммонийные соли.

1. Основные свойства.

При взаимодействии с кислотами амины превращаются в аммонийные соли. Соли аминов гидролитически устойчивы, хорошо растворимы в воде, легко кристаллизуются из водных растворов и более устойчивы, чем свободные основания.



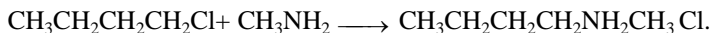
2. Кислотные свойства.

Амины проявляют кислотные свойства только в присутствии очень сильных оснований, таких как металлоорганические соединения, и превращаются при этом в амиды металлов.



3. Нуклеофильные свойства.

Нуклеофильные свойства аминов, как и оснований, обусловлены наличием неподеленной пары электронов у атома азота. К реакциям, в которых участвуют нуклеофильные реагенты, относятся алкилирование и ацилирование аминов, взаимодействие с карбонильными соединениями.



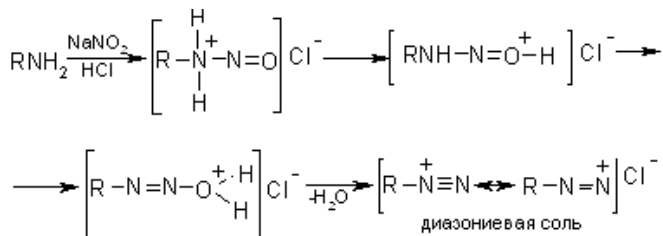
4. Электрофильное замещение в ароматических аминах.

В ароматических аминах неподеленная пара электронов атома азота аминогруппы вступает в p, π -сопряжение с ароматическим кольцом и, являясь сильным электронодонором, облегчает электрофильную атаку ароматического кольца и направляет вновь вступающие заместители в орто- и параположения. При протонировании аминогруппы в кислой среде (амин превращается в ион аммония) меняется ориентирующее действие функциональной группы – из электронодонора и *орто*- и *пара*ориентанта она превращается в электроноакцептор и метаориентант. Из-за повышенной склонности аминов к окислению аминогруппу предварительно защищают, подвергая ацилированию.

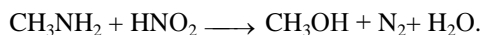
5. Реакции с азотистой кислотой.

Направление и характер продуктов реакции зависит от того, является ли амин первичным, вторичным, третичным, алифатическим или ароматическим.

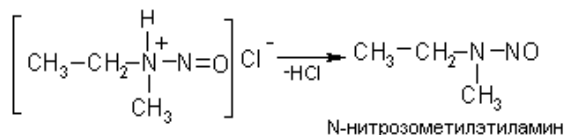
Реакции первичных аминов: конечными продуктами реакции первичных аминов с HNO_2 являются диазониевые соли:



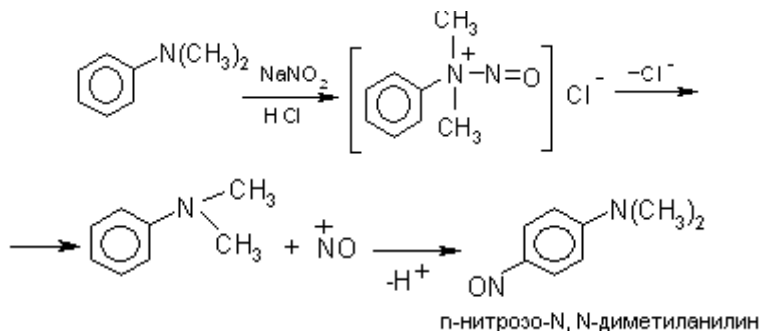
Соли диазония, получаемые из ароматических аминов, относительно устойчивы в кислых растворах при температуре $0-5^\circ\text{C}$ и могут быть использованы для дальнейших превращений. Диазониевые соли, полученные из алифатических аминов, практически сразу разлагаются с выделением азота и образованием карбокатионов, которые реагируют с присутствующими в растворе нуклеофилами (как правило, с водой):



Реакции вторичных аминов: конечными продуктами реакции вторичных аминов с HNO_2 являются N-нитрозокаатионы, которые превращаются в нитрозоамины:



Реакции третичных аминов: конечными продуктами реакции третичных ароматических аминов с HNO_2 являются n-нитрозопроизводные:



8.2. Практическая часть

Реактивы и оборудование:

1. Лед или ледяная вода.
2. Анилин.
3. Метиланилин.
4. Диметиланилин.
5. Этиловый спирт.
6. Диэтиловый эфир.
7. α - Нафтиламин ((1%-й спиртовой раствор).
8. Соляная кислота HCl (концентрированная).
9. Серная кислота (1:1).
10. Гидроксид натрия NaOH (10%-й раствор).
11. Нитрит натрия NaNO_2 (5%-й раствор).
12. Карбонат натрия Na_2CO_3 (насыщенный раствор).
13. Дихромат калия $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (5%-й раствор).
14. Бромная вода.
15. Уксусный ангидрид.
16. Фенолфталеин.

Методика проведения анализа

Опыт 1. Образование и разложение соли анилина.

Взболтать 6-8 капель анилина в 2-3 мл воды и полученную эмульсию разделить на две части.

К одной части эмульсии добавить по каплям, при встряхивании, концентрированную соляную кислоту до получения однородного раствора, после чего к нему прилить 2 капли раствора фенолфталеина, а затем по каплям 10%-й раствор NaOH. Помутнение жидкости вследствие выделения капель анилина наблюдается задолго до появления щелочной реакции по фенолфталеину.

К другой части исходной водной эмульсии анилина добавить по каплям раствор серной кислоты (1:1); образуется кристаллический осадок.

Объяснить все происходящие процессы. Написать уравнения получения солей анилина.

Опыт 2. Бромирование анилина.

К 5-6 мл воды добавить каплю анилина и встряхнуть до полного его растворения. К 1 мл полученного раствора анилина добавить по каплям бромную воду. Наблюдается обесцвечивание брома и появление белой мути.

Напишите уравнение реакции бромирования анилина. Объясните легкость образования трибромзамещенного анилина и место вступления электрофильного реагента в бензольное кольцо.

Опыт 3. Получение ацетанилида.

В пробирке сильно взболтать смесь 1 мл анилина и 3 мл воды. К полученной эмульсии прилить 1 мл уксусного ангидрида. Пробирку за-

крыть пробкой и энергично встряхивать до загустения. Выделяющийся ацетанилид представляет собой бесцветное кристаллическое вещество.

Написать уравнение реакции получения ацетанилида. Какую роль играет эта реакция в химических превращениях анилина?

Опыт 4. Окисление анилина.

К 1 мл анилиновой воды, приготовленной в опыте 2, добавить 2-3 капли раствора дихромата калия и 0,5 мл разбавленной серной кислоты. Жидкость окрашивается в интенсивный темно-зеленый цвет, переходящий в синий, а затем в черный цвет.

Эта цветная реакция окисления анилина очень чувствительна и специфична, поэтому ее можно использовать как качественную реакцию.

Написать реакцию окисления анилина до хинонимина.

Опыт 5. Качественные реакции вторичных аминов.

1-2 капли метиланилина растворить в пробирке в двойном объеме концентрированной соляной кислоты. Раствор охладить на льду и прибавить двойной объем раствора нитрита натрия. К полученному раствору добавить 1 мл 96%-го этанола и 2 мл раствора α -нафтиламина в спирте. Появление розовой окраски, переходящей в пурпурную, говорит о наличии N-нитрозосоединения в растворе.

Написать уравнения происходящих реакций.

Опыт 6. Качественные реакции третичных аминов.

1-2 капли диметиланилина растворить в пробирке в 1 мл концентрированной соляной кислоты. Отобрать 2-3 капли полученного раствора в другую пробирку. Раствор охладить на льду и прибавить двойной объем 5%-го раствора нитрита натрия. Смесь закрыть пробкой и сильно встряхнуть. В пробирку добавить по каплям насыщенный раствор карбоната натрия до появления зеленой окраски, а затем прилить 1 мл эфира и встряхнуть. Эфирный слой окрашивается в изумрудно-зеленый цвет. Это свидетельствует о присутствии в исследуемом растворе третичного жирно-ароматического амина. Написать уравнения происходящих реакций.

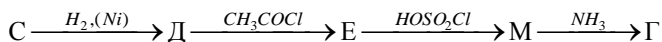
8.3. Контрольные задания

Задача 1. Напишите структурную формулу вещества А.

Задача 2. Напишите возможные уравнения реакций вещества В с:

- 1-хлорбутаном (1:1);
- пропионовым ангидридом;
- бромной водой;
- азотистой кислотой.

Задача 3. Напишите уравнения реакций, соответствующих следующей схеме превращений:



Варианты задач:

Вариант	Задача 1 Соединение А	Задача 2 Соединение В	Задача 3 Соединение С
1	N,N-диметил-анилин	Метилэтилпропил-амин	нитробензол
2	о-толуидин	п-нитроанилин	нитроэтилбензол
3	п-фенилендиамин	анилин	3-нитроанилин
4	метилбутиламин	N,N-диметил-анилилин	1-нитро-2-метил-циклогексан
5	метилтретбутил-амин	диметиламин	3-хлор- 2-нитро-анилин
6	анилин	метиламин	2-нитроанилин
7	диметиламин	метилпропиламин	3-нитроанилин
8	триметиламин	триметиламин	4-нитроанилин
9	изопропиламин	1,2-этилендиамин	2-нитро-о-толуидин
10	о-толуидин	1,2-пропилендиамин	п-нитроанилин
11	п-нитроанилин	1,3-триметилен-диамин	2 –нитро-N,N-диметиланилин
12	дифенилметил-амин	1,4-тетраметилен-амин	2,3-диметил-нитробензол
13	бутиламин	1,5-пентаметилен-амин	2-нитроанилин
14	2-аминобутан	1,6-гексаметилен-амин	3,4-диамин-1-нитробензол
15	пропиламин	этиламин	1-нитро-2-пропилбензол
16	метилэтиламин	метилэтиламин	2,3-дифенил
17	фениламин	триметиламин	2-бутил-нитробензол
18	бутиламин	1-амино-2-метилпропан	2-амино-1-нитробензол
19	2 -аминобутан	диметиламин	2,3,4-триметил-1-нитробензол
20	2-метилпропан-амин-1	триметиламин	3,4-диамин-1-нитробензол

Лабораторная работа №9 СВОЙСТВА УГЛЕВОДОВ

Цель работы: изучить свойства углеводов и их качественные реакции с солями двухвалентной меди, фелинговым раствором, аммиачным раствором оксида серебра.

9.1. Теоретические сведения

Все углеводы являются твердыми, часто кристаллическими веществами; большинство моносахаридов и дисахаридов хорошо растворимы

в воде и часто выделяются из растворов в виде кристаллогидратов. При нагревании углеводы разлагаются, не перегоняясь. Углеводы являются структурными элементами тканей и живых организмов, служат источником промежуточных веществ, участвуют в обменных процессах. В результате превращений углеводов клетка получает энергию, необходимую для выполнения жизненных функций.

Превращение углеводов в клетках происходит двумя путями: аэробным (при достаточном насыщении кислородом) и анаэробным (при недостатке кислорода). Основным исходным веществом является активированная форма глюкозы – глюкозо-6-фосфат. При распаде глюкозы в анаэробных условиях она может превратиться в молочную кислоту или спирт. При избытке кислорода (аэробные условия) пировиноградная кислота через стадию образования ацетил-КоА полностью окисляется до углекислого газа и воды с выделением 38 молекул АТФ. Промежуточные продукты распада углеводов используются в других процессах.

Образование легкорастворимых, интенсивно окрашенных и не разлагаемых щелочью комплексных алкоголятов меди при взаимодействии растворов сахаров с гидроокисью двухвалентной меди доказывает наличие в молекулах сахаров нескольких гидроксильных групп, расположенных рядом.

При нагревании в щелочном растворе сахара восстанавливают находящуюся в растворе двухвалентную медь, сами же окисляются с образованием сложной смеси водорастворимых веществ, преимущественно оксикислот. В результате образуются ярко-окрашенные нерастворимые продукты (CuOH , Cu_2O , Cu).

Восстанавливать соединения двухвалентной меди в щелочном растворе при нагревании способны лишь те сахара, которые имеют в молекуле свободный гликозидный гидроксил.

Сахароза в соответствии со своей структурой не обнаруживает в этих условиях восстановительных свойств и начинает постепенно окисляться с выделением желтого осадка гидроксида меди (I) лишь при длительном кипячении, что объясняется образованием моносахаридов в результате гидролиза.

9.2. Практическая часть

Реактивы и оборудование:

1. Глюкоза.
2. Сахароза.
3. Фруктоза.
4. Лактоза.
5. Мальтоза.
6. Галактоза.
7. Гидроксид натрия NaOH (10%).
8. Сульфат меди (II) CuSO_4 (5%).

9. Раствор А: сульфат меди (II) CuSO_4 (7%).
10. Раствор Б: калий-натрий виннокислый (17,3 г) и гидроксид натрия (6 г) растворяют в 50 мл воды.
11. Аммиачный раствор оксида серебра ($\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$).
12. Пробирки.
13. Баня водяная.

Методика проведения анализа

Опыт 1. Взаимодействие углеводов с солями двухвалентной меди в щелочном растворе.

К 2-3 мл раствора углевода добавить 1 мл разбавленного раствора щелочи и 2-3 капли раствора сульфата меди (II), выделяющийся осадок гидроксида меди при встряхивании растворяется, и жидкость окрашивается в интенсивно синий цвет.

Опыт 2. Взаимодействие углеводов с медновиннокислым комплексом (раствором Феллинга).

Для приготовления раствора Феллинга точно отмерить и смешать равные объемы растворов А и Б, и налить в пробирку по 2 мл полученной темно-синей жидкости. Число пробирок соответствует числу исследуемых растворов углеводов. Нагреть жидкость в каждой пробирке до начала кипения и добавить к ней по каплям (при продолжающемся кипячении) 0,5-1,5 мл исследуемого раствора углевода до полного исчезновения синей окраски смеси и выделения красного осадка оксида меди (I). Приливая раствор углевода из градуированной пипетки или бюретки, можно во многих случаях оценить его концентрацию.

Опыт 3. Взаимодействие углеводов с аммиачным раствором оксида серебра.

В тщательно вымытой пробирке смешать 1 мл аммиачного раствора оксида серебра и 1 мл раствора углевода, пробирку поместить на несколько минут в горячую (60-80°C) воду. Если пробирка была чистой, то выделяющееся при окислении углевода металлическое серебро осаждается на стенках в виде зеркального слоя; в ином случае выпадает черный осадок.

Сформулируйте общий вывод по проделанной работе.

9.3. Контрольные задания

Задача 1. Напишите структурную формулу углевода А.

Задача 2. Напишите уравнения реакций взаимодействия углевода В с:

а) аммиачным раствором оксида серебра;

б) $\text{NaOH} + \text{CuSO}_4$.

Задача 3. Напишите уравнения реакции гидролиза углевода С.

Варианты задач:

Вариант	Задача 1 Углевод А	Задача 2 Углевод В	Задача 3 Углевод С
1	глюкоза	лактоза	сахароза
2	фруктоза	мальтоза	лактоза
3	сорбит	D-глюкоза	мальтоза
4	целлюлоза	глюкоза	целлюлоза
5	сахароза	фруктоза	крахмал
6	лактоза	сорбит	сахароза
7	мальтоза	глюкоза	мальтоза
8	D-глюкоза	сахароза	крахмал
9	D-сорбит	лактоза	лактоза
10	D-глюконовая кислота	мальтоза	сахароза
11	D-сахарная кислота	D-манноза	крахмал
12	D-галактоза	крахмал	мальтоза
13	D-фруктоза	рибоза	целлюлоза
14	L-аскорбиновая кислота	лактоза	сахароза
15	D-манноза	мальтоза	мальтоза
16	крахмал	D-глюкоза	гликоген
17	рибоза	D-манноза	крахмал
18	лактоза	глюкоза	гликоген
19	мальтоза	фруктоза	сахароза
20	D-глюкоза	сорбит	целлюлоза

Лабораторная работа №10

ЦВЕТНЫЕ РЕАКЦИИ НА АМИНОКИСЛОТЫ И БЕЛКИ

Цель работы: изучение специфических качественных реакций на белки и аминокислоты.

10.1. Теоретические сведения

Белки – биополимеры, построенные из остатков аминокислот. Простые белки состоят только из аминокислот, сложные белки содержат еще простетические группы. Белки классифицируются по растворимости, по величине аксиального отношения, по наличию простетической группы.

Белки выполняют биологические функции: каталитическую, транспортную, защитную, структурную, сократительную, гормональную, питательную.

Основой белковых молекул являются длинные полипептидные цепи, построенные из остатков аминокислот, причем каждый белок имеет свою, характерную для него последовательность аминокислот. Аминокислоты в полипептидных цепях связаны прочными ковалентными пептидными свя-

зями. Эти связи сохраняются при воздействии денатурирующих факторов, но разрушаются при гидролизе. Полипептидная цепь – это первая ступень организации белковой молекулы, первичная структура.

Кроме первичной структуры для белков, строение которых отличается исключительной сложностью, различают и более высокие уровни организации: вторичную, третичную, четверичную структуры. При формировании белковой молекулы полипептидные цепи укладываются определенным образом в пространстве. За счет водородных связей между пептидными группами α -аминокислотных остатков возникает вторичная структура белков: полипептидные цепи приобретают спиралевидную форму с определенными параметрами (α -структура) или складчатую (β -структура), при которой параллельные зигзагообразные полипептидные цепи удерживаются водородными связями.

В формировании третичной структуры, кроме водородных связей, большую роль играют электростатические взаимодействия между противоположно заряженными группами (например, $-\text{COO}^-$, $-\text{NH}_3^+$), гидрофобные взаимодействия, ковалентные дисульфидные связи. Некоторые белки имеют четвертичную структуру, то есть состоят из нескольких белковых субъединиц, объединенных в одну гигантскую молекулу.

Изучение химического состава белков проводят различными методами, в том числе и методом гидролиза, то есть осуществляют процесс расщепления белка на составные части с участием воды при нагревании. Образующиеся при гидролизе свободные аминокислоты и пептиды можно обнаружить с помощью специфических цветных реакций.

Цветные реакции дают возможность обнаружить присутствие белка в биологических жидкостях и получить представление о его аминокислотном составе. Существуют универсальные реакции, которые дают все белки (биуретовая, нингидриновая). Кроме того, имеются специфические реакции (ксантопротеиновая, Милона), которые обусловлены наличием только определенных аминокислот в структуре белка. На основании цветных реакций разработаны методы качественного и количественного определения аминокислот и белков.

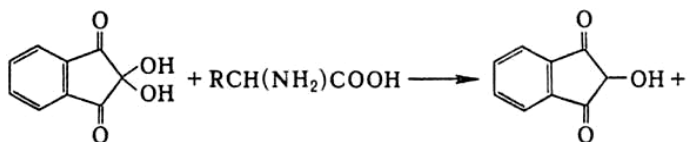
Биуретовая реакция характерна для соединений, содержащих пептидные связи $-\text{CO}-\text{NH}-$. Эту реакцию дают все белки, продукты их неполного гидролиза (пептоны, пептиды), некоторые небелковые вещества (биурет, оксамид), а также свободные аминокислоты в больших концентрациях (гистидин, серин, треонин, аспарагиновая кислота).

Биуретовая реакция обусловлена образованием медного комплекса. Полипептид в щелочной среде претерпевает полную енолизацию. Енольная форма полипептида взаимодействует с гидроксидом меди и образует стабильное комплексное соединение.

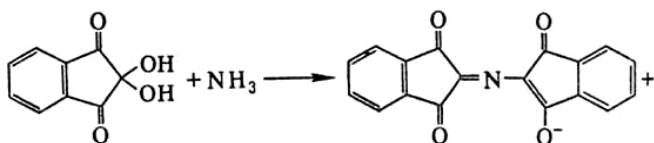
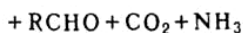
Реакция с нингидрином характерна для α -аминокислот и обусловлена наличием в них свободной аминогруппы. Белки, пептиды, а также свободные α -аминокислоты дают сине-фиолетовое окрашивание при нагревании с нингидрином. Нингидрин (I) превращает аминокислоту в

аминокислоту и сам при этом дает соответствующий спирт. Иминокислота разлагается на альдегид, углекислый газ и аммиак. Аммиак конденсируется с избытком нингидрина и получившимся спиртом, давая синефиолетовый краситель (II).

Реакция с нингидрином может быть использована для количественного определения аминокислот.



I



II



Ксантопротеиновая реакция характерна для аминокислот, имеющих одиночные и конденсированные ароматические кольца, и для белков, содержащих такие аминокислоты. С помощью этой реакции можно определить тирозин, фенилаланин, триптофан и белки, содержащие их. В результате нитрования ароматических колец образуется полинитропроизводные, имеющие желтый цвет.

Переход желтой окраски в оранжевую в щелочной среде вызван образованием более интенсивно окрашенных анионов.



Реакция Фоля открывает в белке серосодержащие аминокислоты цистин и цистеин, содержащие слабосвязанную серу. Метионин этой реакции не дает, поскольку сера в нем связана прочно.

При добавлении к раствору белка концентрированной щелочи и ацетата свинца с последующим кипячением раствором начинает темнеть. Реакция обусловлена тем, что при нагревании с концентрированной щелочью цистин и цистеин разрушаются, образуя сульфид натрия.

Реакция Адамкевича позволяет обнаружить в белке аминокислоту триптофан. При добавлении к раствору белка незначительных количеств глиоксиловой кислоты в присутствии крепкой серной кислоты получается красно-фиолетовое окрашивание.

Реакция основана на способности триптофана реагировать с глиоксиловой кислотой в кислой среде, образуя при этом окрашенные продукты конденсации (смолы).

10.2. Практическая часть

Реактивы и оборудование:

1. Яичный белок (2%-й раствор).
2. Желатин (2%-й раствор).
3. Глицин (1%-й раствор).
4. Аланин (1%-й раствор).
5. Триптофан (0,1%-й раствор).
6. Цистеин (1%-й раствор).
7. Гидроксид натрия NaOH (10%-й и 30%-й растворы).
8. Сульфат меди (II) CuSO_4 (5%-й раствор).
9. Нингидрин (0,5%-й раствор).
10. Азотная кислота HNO_3 (концентрированная).
11. Ацетат свинца $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (5%-й раствор).
12. Уксусная кислота CH_3COOH (ледяная).
13. Серная кислота H_2SO_4 (концентрированная).
14. Баня водяная.
15. Пробирки.

Методика проведения анализа

Опыт 1. Биуретовая реакция.

Налить в пробирку 1-2 мл раствора яичного белка, добавить равный объем раствора 10%-го раствора гидроксида натрия, затем прилить 1-2 капли раствора сульфата меди, встряхивая смесь. Отметить окраску образовавшегося комплекса.

Повторить эксперимент для раствора желатина.

Опыт 2. Реакция с нингидрином.

В одну пробирку налить 1 мл раствора яичного белка, во вторую – 1 мл раствора аминокислоты глицина и в третью – 1 мл раствора аланина.

В каждую пробирку добавить 5-7 капель раствора нингидрина и нагреть на водяной бане до появления окрашивания.

Отметить цвет раствора в каждой пробирке и объяснить различие в окраске.

Опыт 3. Ксантопротеиновая реакция.

В одну пробирку налить 1 мл раствора яичного белка, во вторую – 1 мл раствора желатина. В третью – 1 мл раствора триптофана. В пробирки добавить по 3 капли концентрированной азотной кислоты.

Нагреть на кипящей водяной бане до появления желтой окраски, затем охладить и добавить по каплям 30%-й раствор NaOH до перехода желтой окраски в оранжевую.

Объяснить различие в интенсивности окраски растворов в трех пробирках.

Опыт 4. Реакция на серосодержащие аминокислоты (Реакция Фоля).

В одну пробирку налить 1 мл раствора яичного белка, во вторую – 1 мл раствора желатина, в третью – 1 мл раствора цистеина. В каждую пробирку добавить по 1 мл 30%-го раствора NaOH и 1 мл раствора $Pb(CH_3COO)_2$. Кипятить до появления черно-коричневого осадка.

Сравнить интенсивность окраски продукта реакции в трех пробирках и объяснить различия.

Опыт 5. Реакция на триптофан (реакция Адамкевича).

В одну пробирку внести 1 мл раствора яичного белка, во вторую – 1 мл раствора желатина, в третью – 1 мл раствора триптофана. В каждую пробирку в качестве источника глиоксиловой кислоты добавить по 1-2 мл ледяной уксусной кислоты (глиоксиловая кислота всегда присутствует в небольших количествах в ледяной уксусной кислоте).

Растворы слегка нагреть, затем охладить, и по стенке пробирки осторожно, не допуская смешивания жидкости, добавить по 2 мл концентрированной серной кислоты.

Через некоторое время в пробирке с яичным белком на границе двух слоев жидкости наблюдается красно-фиолетовое окрашивание в виде кольца. Появление окраски можно ускорить, поместив пробирку в кипящую водяную баню на 3 мин.

Объяснить разницу в окраске растворов в трех пробирках.

10.3. Контрольные задания

1. Функции белков.
2. Классификация белков.
3. Структура белка.
4. Методы изучения химического состава белков.
5. Цветные реакции белков.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Артеменко А.И. Органическая химия. – М.: Высш. шк., 2002. – 559 с.
2. Реутов О.А., Кури А.Л., Бутин К.П. Органическая химия: в 4-х ч.: учебник для студентов вузов. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2004. – 2493 с.
3. Ким А.М. Органическая химия: учеб. пособие для вузов. – Новосибирск: Сиб. унив. изд-во, 2002. – 971 с.
4. Петров А.А., Бальян Х.В., Трощенко А.Т. Органическая химия: учебник для вузов. – СПб.: Иван Федоров, 2002. – 623 с.
5. Васильева Н.В., Куплетская Н.Б., Смолина Т.А. Практические работы по органической химии. – М.: Просвещение, 1978.
6. Некрасов В.В. Руководство к малому практикуму по органической химии. – М.: Химия, 1975.
7. Аверина А.В., Снегирева А.Я. Лабораторный практикум по органической химии. – М.: Высш. шк., 1983.
8. Артемино А.И., Тикунова И.В., Ануфриев Е.К. Практикум по органической химии. – М.: Высш. шк., 1983.
9. Иванов В.Г., Гева О.Н., Гаверова Ю.Г. Практикум по органической химии. – М.: Academia, 2000.

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ВЫПОЛНЕНИИ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ	3
Лабораторная работа №1. МЕТОДЫ ОЧИСТКИ И ВЫДЕЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	6
Лабораторная работа №2. СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ И СВОЙСТВА АЛИФАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ	11
Лабораторная работа №3. СВОЙСТВА АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ	21
Лабораторная работа №4. СВОЙСТВА ОДНОАТОМНЫХ И МНОГОАТОМНЫХ СПИРТОВ	27
Лабораторная работа №5. СВОЙСТВА ФЕНОЛОВ	31
Лабораторная работа №6. ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ	36
Лабораторная работа №7. СВОЙСТВА КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ	43
Лабораторная работа №8. СВОЙСТВА АМИНОВ	50
Лабораторная работа №9. СВОЙСТВА УГЛЕВОДОВ	55
Лабораторная работа №10. ЦВЕТНЫЕ РЕАКЦИИ НА АМИНОКИСЛОТЫ И БЕЛКИ	58
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	63

Учебное издание

Ханифа Яншаевна ГИРЕВАЯ
Наталья Леонидовна КАЛУГИНА
Ирина Александровна ВАРЛАМОВА
Любовь Анатольевна БОДЬЯН

ПРАКТИКУМ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Учебное пособие

Редактор Н.П. Боярова
Компьютерная верстка А.А. Нерода

Подписано в печать 04.09.2017. Рег. № 85-17. Формат 60x84/16. Бумага тип. № 1.
Плоская печать. Усл. печ. л. 4,00. Тираж 50 экз. Заказ 364.



Издательский центр ФГБОУ ВО «МГУ им. Г.И. Носова»
455000, Магнитогорск, пр. Ленина, 38
Участок оперативной полиграфии ФГБОУ ВО «МГУ им. Г.И. Носова»