

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное агентство по образованию
Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«ГОРНО-АЛТАЙСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
Биолого-химический факультет
Кафедра органической, биологической химии и методики преподавания
химии

Учебное пособие по органической химии

Производные углеводов

Составитель д.х.н.,
профессор кафедры органической, биологической
химии и методики преподавания химии

Н.А.Анисимова

Горно-Алтайск
РИО Горно-Алтайского госуниверситета
2009

Печатается по решению методического совета
Горно-Алтайского государственного университета

ББК
К

Анисимова Н.А. Производные углеводов: учебное пособие (для студентов, обучающихся по специальности «химия»). – Горно-Алтайск: РИО ГАГУ, 2009. ___с

Составитель:

Анисимова Н.А., д.х.н., профессор

Рецензенты:

Новикова Т.А., к.х.н., доцент РГПУ им. А.И.Герцена

В работе представлены учебно-методические материалы по дисциплине «Органическая химия», в том числе рабочая программа, методические указания студентам по самостоятельной работе, содержание лабораторного практикума, контрольно-измерительные материалы по темам курса, глоссарий, основная и дополнительная литература, темы рефератов и вопросы, выносимые на семестровые экзамены. Дисциплина «Органическая химия» является дисциплиной федерального компонента для студентов 3 курса специальности «химия».

СОДЕРЖАНИЕ

Квалификационная характеристика специалиста.....	4
Набор навыков, которые формируются у студентов при изучении курса.....	4
Рабочая программа дисциплины:.....	5
I. Организационно-методический раздел.....	5
II. Требования к обязательному минимуму содержания дисциплины, определенные ГОС ВПО.....	6
III. Распределение часов курса по формам и видам работ.....	6
IV. Содержание учебного курса.....	7
Введение.....	8
Алифатические и ароматические углеводороды.....	9
Предельные углеводороды.....	9
Непредельные углеводороды.....	10
Алициклы.....	12
Ароматические соединения.....	12
Алкилбензолы.....	13
Полиядерные ароматические соединения.....	13
Металлорганические соединения.....	15
Галогенпроизводные углеводороды.....	15
Спирты.....	16
Фенолы. Нафтолы. Хиноны.....	17
Простые эфиры.....	18
Альдегиды и кетоны.....	19
Карбоновые кислоты.....	21
Производные карбоновых кислот.....	22
Нитросоединения.....	24
Амины.....	24
Азо- и диазосоединения.....	25
Элементы стереохимии.....	26
Оксикислоты.....	26
Оксокислоты. Аминокислоты.....	27
Пятичленные гетероциклы.....	27
Шестичленные гетероциклы.....	28
Углеводы.....	28
V. Практикум.....	29
VI. Лабораторные работы.....	36
VII. Глоссарий.....	110
VIII. Рекомендуемая литература.....	114
Методические указания по самостоятельной работе студентов.....	115
Контрольно-измерительные материалы.....	120
Темы рефератов.....	130
Вопросы для подготовки к экзамену.....	130

Пояснительная записка

Учебное пособие включает следующие компоненты:

- I. Программа курса «Органическая химия»**
- II. Вопросы семинарских занятий**
- III. Задания для самостоятельной работы студентов**
- IV. Лабораторные работы**

Занятие № 16.

Тема «Галогенпроизводные алканов, алкенов, аренов»

План семинарского занятия. Моногалогенпроизводные алифатических углеводородов. Номенклатура, изомерия и особенности строения. Химические превращения галогеналканов. Причины высокой реакционной способности галогеналканов. Реакции нуклеофильного замещения (S_N) в синтезе соединений различных классов (спиртов, простых и сложных эфиров, тиолов, тиоэфиров, родонидов, аминов, нитрилов, ацетиленов, других элемент- и функциональных производных). Общие закономерности реакций S_N у насыщенного атома углерода. Кинетические и стереохимические критерии S_N-1 , S_N-2 механизмов. Влияние структуры субстрата, нуклеофильности реагента, полярности растворителя на скорость и механизм реакций замещения. Учет этих факторов в планировании синтеза. Конкуренция реакций замещения и элиминирования, α - и β -элиминирование. Механизмы реакций $E-1$, $E-2$, их стереохимические особенности. Перегруппировки карбокатионов. Амбидентные ионы. Взаимодействие галогеналканов с металлами. Комплексообразование галогеналканов с ионами металлов и с кислотами Льюиса на примере реакции Фриделя-Крафтса как способ увеличения их электрофильной активности. Представления о реакции восстановления галогеналканов.

Полигалогеналканы: дихлорэтан, галоформ, четыреххлористый углерод – использование в органическом синтезе. Галоформная реакция. Фреоны. Гексахлорциклогексан.

Галогенопроизводные этилена. Хлористый винил и аллил. Способы их получения, особенности строения, химические свойства и применение. Хлоропрен. Полихлорированные и полифторированные производные этилена, полимеры на их основе. Тефлон.

Самостоятельная работа. Общие методы синтеза моногалогенпроизводных алканов (галогенирование алканов и их производных), алкенов, алкинов, полигалогенпроизводных алканов (галоформная реакция, теломеризация взаимодействие карбонильных соединений с пентахлоридом фосфора и тетрафторидом серы, галогенирование непредельных углеводородов) и алкенов. Значение галогеналканов, -алкенов, -алкинов. Методы синтеза различных галогенаренов. Полихлорпроизводные бензола, дифенила и нафталина. Значение галогенаренов.

Занятие № . Лабораторная работа № 8.

Получение и свойства галогеналканов

Оборудование: газоотводные трубки, лед, стаканы, стеклянные палочки, пипетки, медная проволока, обратный холодильник, водяная баня, фильтровальная бумага, микроскоп, предметные и покровные стекла, микроскоп.

Реактивы: кислоты: серная (конц), азотная (20%); смесь спирт:серная кислота (2:1 и 1:4), хлорид натрия (крист), бром, бромид калия (крист), йод

(крист), йод в йодиде калия, магний (порошок), гидроксид натрия (10%), нитрат серебра, аммиак, перманганат калия, этиловый спирт, эфир, хлороформ, ацетон, резорцин (10%).

Опыт 1. Получение этилбромида

В пробирку наливают 1.5 мл безводного этилового спирта и 1 мл воды, затем добавляют по каплям при встряхивании и охлаждении 1.5 мл конц. серной кислоты. После охлаждения реакционной смеси до комнатной температуры в неё добавляют 1.5-2 г растертого в порошок бромида калия. Пробирку закрывают пробкой с изогнутой газоотводной трубкой и укрепляют в лапке штатива (рис. 11). Конец газоотводной трубки опускают в воду (1мл), налитую в пробирку-приемник и охлаждаемую снаружи льдом. Содержимое пробирки очень осторожно нагревают до кипения (образуется пена). Постепенно кристаллы бромида калия исчезают, а в пробирке-приемнике собираются бесцветные тяжелые капли этилбромида. Перегонку этилбромида нужно вести при хорошем охлаждении пробирки-приемника, так как он имеет низкую температуру кипения (38.4°C).

Пипеткой удаляют из пробирки-приемника верхний водный слой (далее этилбромид используют в *Опыте 4*). Вносят каплю этилбромида в пламя горелки (стеклянной палочкой). Пламя по краям окрашивается в характерный для галогенсодержащих соединений _____ цвет. Для обнаружения брома в этилбромиде можно использовать реакцию Бельштейна*.

Напишите уравнение реакции образования этилбромида и рассмотрите её механизм (S_N2). Какие приемы используют для смещения равновесия реакции в сторону увеличения выхода этилбромида?

Какую роль играет в данном процессе вода? _____

Какие основные, побочные реакции протекают при получении этилбромида? Напишите уравнения этих реакций. _____

Опыт 2. Получение 1,2-дибромэтана

В пробирку, помещенную в стакан с холодной водой, наливают 2 мл воды и вносят пипеткой 2-3 капли брома. (Осторожно! Тяга!). Затем пропускают в пробирку этилен (этилен получают по методике, описанной в *лаб. раб. № 2, Опыт 1*). Бурая окраска брома постепенно бледнеет. Этилен пропускают до

* Медную проволоку прокаливают в пламени горелки, затем смачивают её в исследуемом растворе и опять вносят в пламя горелки. Появление зелёной окраски пламени свидетельствует о наличии галогена в составе исследуемого соединения.

полного обесцвечивания реакционной смеси. По окончании реакции на дне пробирки образуется бесцветная маслянистая капля 1,2-дибромэтана ($\rho = 2.18$). Проводят пробу Бейльштейна, наблюдают _____ окраску пламени. Напишите уравнение реакции этилена с бромом. _____

По какому механизму идет эта реакция? _____

Опыт 3. Получение этилхлорида

В пробирку наливают 3 мл смеси этилового спирта и конц. серной кислоты (2:1) и добавляют 0.1г растертого в порошок хлорида натрия. Пробирку закрывают пробкой с прямой газоотводной трубкой (рис. 4), имеющей оттянутый конец, и очень осторожно нагревают (жидкость вспенивается). Поджигают выделяющийся этилхлорид у отверстия газоотводной трубки; он горит характерным _____ пламенем. Этилхлорид при обычной температуре представляет собой _____

Напишите уравнения реакций получения этилхлорида с указанием промежуточных стадий и механизма реакций

Опыт 4. Образование и гидролиз магнийорганических соединений

В сухую пробирку наливают 2 мл абсолютного эфира и добавляют 8 капель этилбромида, вносят (0.05 г) магния (порошка). Пробирку закрывают пробкой с обратным холодильником (стеклянной трубкой). Для ускорения реакции пробирку слегка подогревают в бане с теплой водой. Если реакция пойдет слишком энергично, пробирку охлаждают в стакане с ледяной водой. После полного растворения магния в пробирку с магнийорганическими соединениями (реактивом Гриньяра) по каплям добавляют воду.

Напишите уравнения реакций образования магнийорганического соединения и его гидролиз:

Опыт 5. Свойства хлороформа

А. В пробирку наливают 1 мл хлороформа и 1 мл воды. Закрывают пробирку пробкой и энергично встряхивают. Через некоторое время образуется два слоя. Причиной этого является _____

Б. Наливают в пробирку 1.5-2 мл хлороформа и добавляют несколько капель раствора йода в КJ, встряхивают смесь. Нижний слой окрашивается в розовый цвет. Причиной этого является _____

В. Гидролиз хлороформа. В пробирку наливают 1 мл хлороформа и 3 мл 10% раствора гидроксида натрия. Закрывают пробирку пробкой с обратным холодильником и осторожно при встряхивании нагревают смесь до кипения, затем охлаждают. В условиях опыта хлороформ гидролизуется с образованием ионов хлора и муравьиной кислоты (в щелочной среде получается натриевая соль муравьиной кислоты – формиат натрия HCOONa). Для обнаружения ионов хлора отливают в пробирку $1/3$ гидролизата, подкисляют его 20% раствором азотной кислоты и добавляют несколько капель 1% раствора нитрата серебра.

Напишите уравнения реакций гидролиза хлороформа в щелочной среде:

Остаток щелочного гидролизата хлороформа делят на две части. К одной приливают свежеприготовленный аммиачный раствор гидроксида серебра, а к другой – несколько капель 1% раствора перманганата калия. В первой пробирке выпадает металлическое серебро (реакция «серебряного зеркала»), во второй раствор окрашивается в зеленый цвет (в щелочной среде KMnO_4 восстанавливается в соль марганцовистой кислоты, анионы которой окрашены).

Напишите уравнения реакций и подберите к ним коэффициенты:

Опыт 6. Получение и свойства бромформа

В пробирку наливают 1.5 мл ацетона, 3 мл 10 % раствора гидроксида натрия и 10 капель брома. (**Осторожно! Тяга!**) Смесь встряхивают, она разогревается, бурая окраска брома быстро исчезает, на дне пробирки появляются тяжелые капли бромоформа.

Верхний водный слой удаляют с помощью пипетки, промывают бромоформ водой. Каплю бромоформа вносят в пламя горелки на стеклянной палочке, наблюдая _____ цвет пламени. К остальной части бромоформа добавляют 2-3 мл 10% раствора гидроксида натрия и осторожно нагревают смесь до кипения. В полученном щелочном гидролизате обнаруживают ионы брома и муравьиную кислоту качественными реакциями, описанными для хлороформа.

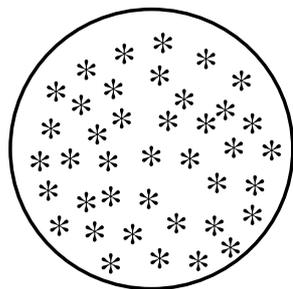
Напишите уравнения реакций (подберите коэффициенты) образования бромоформа (с щелочью):

ионов брома с нитратом и гидроксидом серебра:

формиата натрия с перманганатом калия:

Опыт 7. Получение и свойства йодоформа

При встряхивании растворяют в пробирке 0.5 г йода (обязательно кристаллический) в 1 мл спирта. К спиртовому раствору йода добавляют 5 мл воды (йод при этом выпадает в осадок), затем при встряхивании по каплям приливают 10 % раствор гидроксида натрия до тех пор, пока не исчезнет бурый цвет йода, и реакционная смесь не приобретет светло-жёлтую окраску. Для ускорения реакции пробирку осторожно подогревают на водяной бане (температура воды в бане 70-80°C). При охлаждении выпадает обильный осадок йодоформа в виде светло-жёлтых кристаллов со специфическим запахом. Осадок йодоформа отфильтровывают и промывают небольшим количеством дистиллированной воды. Каплю водной взвеси кристаллов йодоформа переносят на предметное стекло и рассматривают кристаллы под микроскопом. Они имеют форму правильных шестиугольников или звездочек (рис. 14). Реакция получения йодоформа описанным способом очень чувствительна,



она дает возможность обнаружить даже следы этилового спирта в водном растворе. Напишите уравнение реакции получения йодоформа из этилового спирта, йода и гидроксида натрия.

**Рис. 14. Кристаллы
йодоформа**

Проведите гидролиз полученного йодоформа 10 % раствором гидроксида натрия и качественные реакции с гидролизатом. Напишите уравнения реакций: **а)** гидролиза йодоформа щелочью

обнаружения йодид-иона (нитратом серебра)

б) определение в гидролизате формиата натрия (реакция «серебряного зеркала», окислением перманганата калия)

Какой из галоформов (хлороформ, бромформ, йодоформ) наиболее легко гидролизуется в щелочной среде?

Опыт 8. Цветная реакция на галоформы

В три пробирки наливают по 1 мл 10% раствора резорцина и по 5 капель 10% раствора гидроксида натрия. В первую пробирку добавляют 5 капель хлороформа, во вторую – столько же бромформа, в третью – очень немного йодоформа. Смеси нагревают. Появляется окрашивание. Наблюдаемые явления запишите и сделайте вывод. _____

Занятие № . Тема «Галогенарены»

Вопросы семинарского занятия. Классификация. Строение и реакционная способность различных галогенаренов (хлорбензол, хлористый бензил, хлористый винил, хлористый аллил).

Методы синтеза. Галогенирующие агенты. Особенности реакций галогенирования: бензола, алкилбензолов, фенола, анилина, дифенила, нафталина, аренов с заместителями II рода. Методы введения F, Cl, Br и J в молекулы аренов.

Химические свойства галогенаренов с галогеном в ядре. Реакция Вюрца-Фиттига, реактивы Гриньяра, особенности реакций S_E-2 . Общее представление о механизме нуклеофильного замещения аренов. Механизм присоединения-отщепления (S_N-1) на примере превращения галогенбензолов в фенолы и ароматические амины. Механизм присоединения-отщепления (S_N-2); примеры реакций и активирующее влияние электроноакцепторных заместителей. Анионные δ -комплексы Мейзенгеймера и их строение.

Химические свойства галогенаренов с галогеном в цепи. Реакции S_N-1 . Сравнительная характеристика галогенпроизводных алифатического и ароматического ряда в реакциях S_N .

Полихлорпроизводные бензола: получение хлорированием бензола, взаимодействие с нуклеофильными реагентами. Полихлорпроизводные дифенила, нафталина. Значение галогенаренов.

Занятие № . Лабораторная работа № 9. Получение и свойства галогенпроизводных бензола

Оборудование: газоотводные трубки, вата, кипячительные камешки, воздушный холодильник, часовые стекла, фильтровальная бумага, колба Бунзена, воронка Бюхнера, насос Камовского, термометры.

Реактивы: щелочь, нитрат серебра (спирт. раствор), бром, бром в ледяной уксусной кислоте (3%), бензол, стирол, хлорбензол (бромбензол), железо (кускочки), натронная известь, сода (раствор), хлорид кальция, этиловый спирт.

Опыт 1. Получение бромбензола

Работу следует проводить **в вытяжном шкафу**. Опыт проводят в пробирке с плотно вставленной изогнутой отводной трубкой, к последней присоединяют направленную под углом вниз стеклянную трубку-поглотитель диаметром около 1 см и длиной 10-15 см, заполненную зернистой натронной известью между ватными тампонами (рис. 15).

Помещают в пробирку 5 мл бензола, 1 г железа и 2 мл брома, отмеренного пипеткой. Сразу же вставляют отводную трубку и зажимают пробирку в держатель штатива. Реакция начинается немедленно и идет очень спокойно; выделяются пузырьки газа, но смесь почти не разогревается. Выделяющийся бромистый водород хорошо поглощается натронной известью, которая слегка желтеет и сильно разогревается. Образующиеся в ней капли воды стекают к

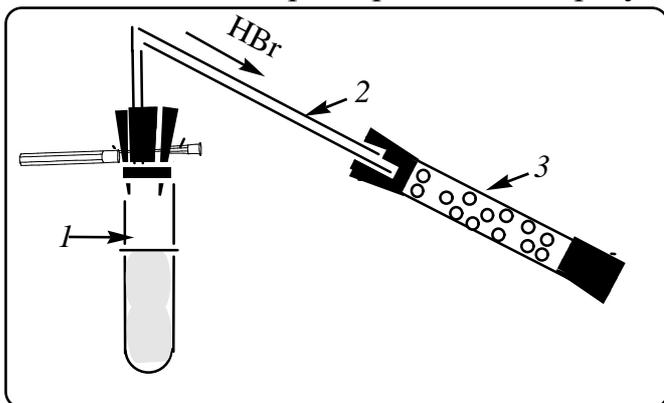


Рис. 15. Прибор для получения бромбензола: 1) пробирка с реакционной смесью, 2) отводная трубка, 3) трубка с натронной известью.

свободному концу трубки. При аккуратной работе у этого конца трубки-поглотителя ощущается лишь слабый запах бензола. Через 10-15 мин выделение пузырьков в реакционной смеси прекращается и окраска паров брома над жидкостью почти исчезает. Тогда нагревают пробирку на водяной бане до 60-70°C несколько минут, после чего смесь охлаждают в холодной воде и разбирают прибор.

Полученное красное масло сливают с кусочков железа в другую пробирку, встряхивают с раствором соды, затем дважды с водой, переносят пипеткой в сухую пробирку, вносят 2-3 кусочка хлорида кальция и нагревают несколько минут в теплой воде до полного исчезновения мути. Сливают окрашенную жидкость в пробирку с отводной трубкой и термометром, вносят кипячительный камешек и перегоняют с воздушным холодильником. Собирают отдельно

фракцию, кипящую до 140°C (главным образом избыток бензола), и фракцию, кипящую в пределах 140-160°C.

Остаток от перегонки выливают на часовое стекло; по охлаждении выделяются кристаллы дибромбензола. Их отжимают на фильтровальной бумаге.

Получение дибромбензола, твердого при комнатной температуре, показывает, какой именно из возможных его изомеров преимущественно образуется в условиях данного опыта. Запишите уравнение реакции.

Опыт 2. Бромирование стирола [получение (1,2-дибромэтил)-бензола]

В пробирку вносят 5-6 капель стирола и понемногу добавляют при встряхивании раствор брома (3-5 %) в ледяной уксусной кислоте до прекращения его обесцвечивания. Полученную слабо-желтую жидкость разбавляют двойным объемом холодной воды и через 5-10 мин отсасывают образовавшийся белый осадок. Напишите уравнение бромирования стирола.

Опыт 3. Подвижность галогена в ароматических галогенпроизводных различного типа

(1,2-Дибромэтил)бензол растворяют в небольшом объеме этилового спирта. С несколькими каплями каждой из жидкостей проводят реакции отщепления галогена сначала действием щелочи, затем действием спиртового раствора нитрата серебра. Различие в подвижности галогена в зависимости от его положения в молекуле проявляется в обоих опытах очень резко.

Исходные хлориды и бромиды необходимо проверить на содержание ионизируемого галогена промыванием воды. Остатки хлористого бензина в посуде разлагают раствором щелочи.

Занятие № 1. Тема «Металлорганические соединения»

Вопросы семинарского занятия. Литий и магний органические соединения: причины химической активности и использование ее в органическом синтезе (получение углеводов, спиртов, альдегидов, кетонов и карбоновых кислот).

Магнийорганические соединения. Классификация магнийорганических соединений и способы их получения: взаимодействие магния с галогеналканами (реактив Гриньяра, уравнение Шленка, эфиры); с галогеналкенами (реакция Нормана), с галогеналкинами (Реактив Иоцыча).

Химические свойства. Использование металлоорганических соединений в качестве восстановителей (синтез *симм*-алканов, металлоорганических соединений), оснований (взаимодействие с соединениями, содержащими подвижный атом водорода), нуклеофилов (взаимодействие с формальдегидом, окисью этилена, углекислым газом и карбонильными соединениями).

Литийорганические соединения. Физические свойства. Получение литийорганических соединений.

Химические свойства. Взаимодействие литийорганических соединений с водородом, водой, галогенами, оксидом углерода (II, IV), карбонильными соединениями.

Диалкил- и диарилкупраты. Получение и применение этих соединений для синтеза предельных углеводов, диенов, спиртов, несимметричных кетонов и в реакциях присоединения к α , β -ненасыщенным карбонильным соединениям.

Занятие № 1.

Занятие № . Тема «Спирты. Простые эфиры.»

Вопросы семинарского занятия. Классификация спиртов в зависимости от природы углеводородного радикала и количества гидроксильных групп. Понятие о фенолах.

Одноатомные алифатические спирты. Гомологический ряд, изомерия, номенклатура. Строение спиртов: индуктивный и мезомерный эффекты, полярность связей С–О и О–Н. Основные физические свойства. Зависимость температуры кипения от строения спиртов. Кислотно-основные свойства спиртов и зависимость их от природы алкильного радикала. Теория кислот и оснований Брэнстеда-Лоури-Льюиса. Сопряженные кислоты и основания.

Способы образования спиртовой ОН-группы: гидратация и гидроборирование алкенов, гидролиз связи С–Hal, восстановление карбонильной и сложноэфирной групп, синтеза с использованием металлоорганических соединений.

Химические свойства. Реакции замещения ОН-группы с позиций общих представлений о механизме S_N и E в алифатическом ряду. Протонные кислоты и кислоты Льюиса как активирующие реагенты в реакциях S_N спиртов. Реакции замещения ОН группы на галоген (с использованием галогеноводородных кислот, галогенидов фосфора, тионилхлорида). Механизмы S_N-1 , S_N-2 и стереохимия замещения, гидридные перегруппировки (пинаколиновая-ретро). Кислотные свойства спиртов: алкилирование (реакция Вильямсона) и ацилирование спиртов. Реакция этерификации.

Сернокислотная дегидратация и ее использование для получения алкенов, простых эфиров и изомерных спиртов. Синтез, свойства и синтетическое использование алкиловых эфиров минеральных кислот. Алкилсульфаты, нитраты и нитриты. Диметилсульфат как алкилирующий агент. Окисление и де-

гидрирование спиртов. Реакция Оппенауэра. Механизм окисления хромовым ангидридом.

Присоединение спиртов к олефинам, ацетиленам, непредельным карбоновым кислотам.

Ароматические спирты: основные представители, строение и характерные химические свойства.

Применение спиртов.

Многоатомные спирты. Гликоли. Способы их получения и химические свойства. Окисление тетраацетатом свинца и иодистой кислотой (реакция Малапраде), взаимодействие с борной кислотой, дегидратация, превращение в окиси, пинаколиновая перегруппировка, качественная реакция и взаимодействие со щелочами. Этиленгликоль, ди- и полиэтиленгликоли.

Глицерин. Получение и химические свойства. Образование простых и сложных эфиров, комплексов с ионами металлов, дегидратация.

Применение глицерина и его производных. Пентаэритрит, ксилит, сорбит. Азотные эфиры многоатомных спиртов.

Ненасыщенные спирты. Виниловый спирт и его производные. Правило Эльтекова-Эрленмейера. Винацетат и полимеры на его основе. Сравнительная характеристика строения винилового и аллилового спиртов. Особенности строения, связанные с аллильным положением ОН группы. Основные химические свойства аллилового и винилового спиртов. Пропаргиловый спирт.

Простые эфиры

Классификация и номенклатура простых эфиров. Эфиры смешанного типа. Основные правила систематической номенклатуры эфиров; тривиальные названия.

Строение эфиров. Полярность связи С–О и ее реакционная способность. Зависимость физических свойств эфиров от их строения. Сравнительная характеристика физических свойств эфиров и спиртов.

Общие методы синтеза диалкиловых и алкилвиниловых эфиров: дегидратация спиртов по Вильямсону, из α -галогеналкиловых эфиров, алкоксимеркурированием – демеркурированием алкенов, из алкинов, ацеталей и другие.

Химические свойства. Участие неподеленных электронных пар кислорода в превращениях простых эфиров: образование оксониевых солей (эфираты), расщепление связи С–О (по механизму S_N-1 и S_N-2). Реакции, сопровождающиеся гомолизом α -С–Н связи: галогенирование, образование гидроперекисей. Методы устранения гидроперекисей.

Циклические эфиры: диоксан, тетрагидрофуран. Краун-эфиры (получение и применение в синтетической практике).

Основные пути применения алкиловых, циклических и краун-эфиров (в лабораторной практике, медицине, органическом синтезе, в качестве добавок к топливу).

Виниловые эфиры: получение (из ацетиленов и α -галогенэфиров), строение, химические свойства (гидролиз, перегруппировка Кляйзена, полимеризация). Значение виниловых эфиров.

α - Окиси. Строение и причины реакционной способности окиси этилена. Получение α -окисей. Химические свойства: реакции с электрофильными и нуклеофильными реагентами, раскрытие эпоксидного цикла в щелочных и кислых условиях (правило Красукского), реакции изомеризации. Применение α -окисей.

Занятие № . Лабораторная работа № 10.

Получение и свойства одноатомных спиртов

Оборудование: синяя и красная лакмусовая бумажка, стеклянные палочки, фарфоровые чашки, лучинка, газоотводные трубки, медная проволока, кипяильники, лед, часовое стекло.

Реактивы: кислоты: борная, соляная (конц); сульфат меди (крист), карбонат калия или тиосульфат натрия, натрий, реактив Лукаса (110 г безводного хлорида цинка растворяют в 100 мл конц. соляной кислоты), хромовая смесь (100 мл 10% раствора бихромата калия растворяют в 25 мл разб (1:1) серной кислоты), перманганат калия (крист), карбонат бария, железоаммонийные квасцы (2%), роданид аммония (1%); спирты: этиловый, пропиловый (изопропиловый), бутиловый, изоамиловый; фенолфталеин, эфир с пероксидами (к 100 мл эфира прибавляют 5 мл серной кислоты и помещают в светлое место на 8-10 дней), крахмальный клейстер.

Опыт 1. Свойства спиртов

А. Растворимость спиртов в воде. В 4 пробирки наливают по 0,5 мл спиртов: этилового, пропилового, бутилового, изоамилового. Отмечают запах спиртов. Изоамиловый (амиловый) спирт раздражает дыхательные пути, вызывает кашель, поэтому нюхать спирты надо осторожно. В каждую пробирку добавляют по 1 мл воды и содержимое пробирок встряхивают. Отмечают растворимость спиртов в воде: _____

Б. Горение спиртов. В фарфоровые чашки наливают по 2 мл спиртов, располагая их в порядке увеличения молекулярной массы (этиловый, пропиловый, бутиловый, амиловый или изоамиловый). Поджигают спирты лучинкой и сравнивают характер пламени. _____

Рассчитайте процентное содержание углерода в спиртах использованных для опыта. Напишите уравнения реакций горения спиртов. _____

В. Отношение спиртов к индикаторам. Из каждой пробирки стеклянной палочкой наносят по капле раствора на синюю и красную лакмусовую бумагу. В пробирки добавляют по 1 капле раствора фенолфталеина. Изменяется ли окраска индикаторов? _____

Г. В пробирки со спиртами добавляют по 0,5 мл раствора йода в иодиде калия и встряхивают их. Что вы наблюдаете?

Опыт 2. Абсолютирование этилового спирта

В маленькую фарфоровую чашку помещают 1 г кристаллического сульфата меди (II) и прокаливают его в пламени горелки до исчезновения голубой окраски.

В сухую пробирку наливают 2-3 мл этилового спирта и вносят в него полученный безводный сульфат меди (II) (белого цвета). Слегка нагревают пробирку на водяной бане и размешивают её содержимое. Почему изменяется цвет сульфата меди? _____

Полученный абсолютный этиловый спирт используют для получения алкоголята натрия. Сколько процентов воды содержится в этиловом спирте-ректификате? _____ Почему воду нельзя удалить перегонкой? _____

Опыт 3. Высаливание этилового спирта и его водного раствора

В пробирку наливают 2,5 мл спирта при встряхивании добавляют 2,5 мл воды (смесь разогревается); 1-1,5 мл полученного раствора отливают в фарфоровую чашку и подносят к нему зажженную лучину. Загорается ли разбавленный спирт. _____ Почему? _____

К остатку в пробирке добавляют примерно 2 г порошка карбоната калия (или тиосульфата натрия), энергично взбалтывают содержимое пробирки и ставят пробирку в штатив. Через некоторое время в пробирке образуется два слоя. Верхний слой (этиловый спирт) переносят пипеткой в фарфоровую чашку и снова подносят к нему горящую лучину. Воспламеняется ли спирт? Затем испытывают на горючесть нижний слой. Объясните результаты опыта. _____

Опыт 4. Образование и гидролиз алкоголятов натрия.

В три сухие пробирки наливают по 2 мл спиртов: в первую – абсолютный этиловый, во вторую – пропиловый (изопропиловый), в третью – амиловый (изоамиловый). В каждую пробирку вносят по кусочку (размером с горошину) очищенного от оксидного слоя металлического натрия. Пробирки

закрывают пробками с газоотводными трубками, концы которых оттянуты. Почему для этого опыта нельзя брать ректификат, а нужно брать абсолютный спирт? _____

Отметьте, в какой пробирке реакция идет наиболее интенсивно и в какой – медленно. Через 1-2 мин после начала реакции поджигают выделяющийся газ у остверстий газоотводных трубок. Если реакция этанола с натрием сильно замедляется, можно слегка подогреть пробирку.

Напишите уравнение реакции спирта (R-OH) с металлическим натрием.

Как разрывается связь O-H в этой реакции? _____ Какие свойства спиртов (основные, кислотные) проявляются в реакции с металлическим натрием? _____ Почему спирты реагируют с натрием спокойнее, чем вода? _____

Добавляют в пробирки по 1 капле раствора фенолфталеина. Изменяется ли окраска индикатора? _____

Доводят реакцию этанола с натрием до конца. Для этого пробирку осторожно подогревают. На дне пробирки образуется белый твердый этилат натрия (кусочков натрия в пробирке не должно быть). Добавляют в пробирку 1-1.5 мл воды и растворяют в ней этилат натрия. Если окраска не появляется, добавляют 1 каплю раствора фенолфталеина. Напишите уравнение реакции этилата натрия с водой. _____

Объясните, почему появляется окраска с фенолфталеином. _____

Опыт 5. Взаимодействие спиртов с реактивом Лукаса

В три сухие пробирки наливают по 0,5 мл спиртов: пропилового (первичного), изопрпилового (вторичного), в третью пробирку вносят примерно 0,5 г третичного бутилового спирта. Затем в каждую пробирку добавляют по 1,5 мл реактива Лукаса, перемешивают содержимое пробирок и оставляют стоять 1-3 мин.

Какие изменения происходят в пробирках с первичным, вторичным, третичным спиртами? Какой спирт вступает в реакцию с реактивом Лукаса и по какому механизму? Напишите уравнение реакции и рассмотрите её механизм. Какие свойства спиртов (основные или кислотные) проявляются в этой реакции? _____

Опыт 6. Реакции окисления спиртов

А. Окисление спиртов хромовой смесью. В две пробирки наливают по 2-3 мл хромовой смеси и по каплям при встряхивании добавляют в одну пробирку 0.5 мл этилового спирта (осторожно, смесь сильно разогревается!), а во вторую – 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.

Напишите уравнения реакций окисления хромовой смесью:

а) этилового спирта в уксусный альдегид

б) изоамилового спирта – в изовалериановый альдегид _____

Б. Окисление этилового спирта перманганатом калия. (тяга!) Пипеткой аккуратно, не смачивая стенок, вносят в сухую пробирку, закрепленную в штативе, 5 мл концентрированной серной кислоты. Затем по стенке другой пипеткой осторожно приливают 5 мл этилового спирта так, чтобы получилось два слоя. После этого насыпают 1-1.5 г перманганата калия. Через некоторое время на границе двух слоев появляются яркие вспышки, ощущается запах уксусного альдегида.

Напишите уравнение реакции окисления этилового спирта в уксусный альдегид перманганатом калия и подберите к нему коэффициенты:

Опыт 7. Сложные эфиры минеральных кислот

А. Получение и свойства этилсерной кислоты. В пробирку к 1 мл этилового спирта осторожно, по каплям при встряхивании добавляют 1 мл концентрированной серной кислоты. Разогревшуюся смесь нагревают 2-3 мин на водяной бане, затем охлаждают. Полученный раствор выливают в небольшой стакан с 25 мл воды и нейтрализуют сухим карбонатом бария, который добавляют небольшими порциями при энергичном перемешивании смеси стеклянной палочкой (реакционная смесь вспенивается – выделяется оксид углерода). Когда выделение газа прекратится, реакция должна быть нейтральной (по лакмусу).

Напишите уравнения реакций образования этилсерной кислоты и её бариевой соли _____

Отфильтровывают часть жидкости через плотный фильтр в две пробирки. В одну из них добавляют немного 10 % раствора серной кислоты; выпадает осадок. Напишите уравнение реакции его образования. Какие ионы находятся в фильтрате? _____

Б. Получение изоамилсульфата (изоамилсерной кислоты). В сухую пробирку наливают 2 мл концентрированной серной кислоты, осторожно при встряхивании и охлаждении ледяной водой добавляют 1 мл изоамилового спирта. Через 2-4 мин несколько капель полученной однородной, почти не имеющей запаха жидкости осторожно при встряхивании вливают в пробирку с 4 мл холодной воды. Образуется прозрачный, без запаха раствор изоамилсерной кислоты. Если при смешивании спирта с кислотой смесь разогрелась, то водный раствор получается мутным и имеющим запах вследствие образования примеси диизоамилового эфира.

Напишите уравнение реакции образования изоамилсерной кислоты. Какие свойства спиртов проявляются в этой реакции? _____

В. Получение этилового эфира борной кислоты. В сухой пробирке обезвоживают 1 г борной кислоты, прокаливая её в пламени горелки. Пробирку держат в горизонтальном положении, для удаления капелек воды прогревают периодически всю пробирку. Кислота постепенно плавится. Когда исчезнут кристаллики, пробирку охлаждают. К прозрачному затвердевшему плаву – борному ангидриду – добавляют 2-2.5 мл этилового спирта и 1 мл концентрированной серной кислоты. В пробирку вносят кипятыльники, закрывают её пробкой с прямой газоотводной трубкой, имеющей оттянутый конец, и нагревают реакционную смесь. Поджигают выделяющиеся пары у отверстия газоотводной трубки. Пламя этилового эфира борной кислоты имеет характерную зеленую кайму.

Напишите уравнения реакций: **а)** дегидратации борной кислоты (образование борного ангидрида) _____

б) образования триэтилбората _____

С избытком этанола триэтилборат (кислота Льюиса) образует комплексное соединение, обладающее кислотными свойствами. Напишите уравнение этой реакции.

Опыт 8. Получение простого (диэтилового) эфира и его свойства

А. Получение диэтилового эфира и его горение. В сухую пробирку наливают 3 мл этилового спирта и серной кислоты (1:1), осторожно нагревают её до начинающегося кипения. После этого горелку убирают и к горячей смеси приливают по стенке пробирки из пипетки 5-10 капель этилового спирта. Образующийся диэтиловый эфир обнаруживают по запаху.

Затем пробирку закрывают пробкой с прямой газоотводной трубкой, имеющей оттянутый конец, снова осторожно нагревают пробирку и поджигают выделяющийся эфир. Почему диэтиловый эфир горит светящимся пламенем в отличие от этилового спирта? _____

Вычислите процентное содержание углерода в этаноле и в диэтиловом эфире.

Напишите уравнение реакции получения диэтилового эфира и рассмотрите её механизм. _____

Механизм:

Б. Химические свойства простых эфиров. В три сухие пробирки наливают по 1 мл диэтилового эфира и добавляют в первую пробирку несколько капель бромной воды, во вторую – несколько капель 1% раствора перманганата калия, в третью – кусочек металлического натрия. Встряхивают содержимое всех пробирок. Остатки металлического натрия растворяют в небольшом количестве этилового спирта или помещают в склянку с керосином. Реагируют ли простые эфиры с галогенами (бромной водой), окислителями, щелочными металлами?

В. Взаимодействие диэтилового эфира с минеральными кислотами (образование солей оксония). В одну пробирку (сухую) наливают 2 мл концентрированной серной кислоты, в другую – 2 мл концентрированной соляной кислоты. Охлаждают пробирки в стакане с ледяной водой, затем осторожно добавляют в каждую пробирку по 1 мл охлажденного эфира (по каплям при встряхивании и охлаждении). Полученные гомогенные растворы, не имеющие запаха диэтилового эфира, осторожно переливают в пробирки, содержащие по 5 мл воды со льдом (также при встряхивании и охлаждении). Всплы-

вает слой эфира, увеличивающийся при добавлении в пробирки нескольких капель 10 % раствора гидроксида натрия.

Напишите уравнения реакций образования солей оксония и гидролиза их в щелочной среде. _____

Какие свойства простых эфиров проявляются в этих реакциях? _____

Г. Обнаружение пероксидов в диэтиловом эфире. При хранении в контакте с воздухом, особенно на свету, простые эфиры окисляются молекулярным кислородом с образованием гидропероксидов.

Напишите уравнение реакции окисления диэтилового эфира кислородом воздуха.

Пероксидные соединения взрывоопасны, особенно при нагревании (перегонке). Поэтому перед употреблением простые эфиры проверяют на присутствие пероксидов. Если пероксиды обнаруживают, эфиры подвергают очистке.

Для опытов используют два образца диэтилового эфира – чистый и загрязненный пероксидами. В две пробирки наливают по 1 мл 1% раствора иодида калия, не содержащего свободного йода, и по 0.5 мл 10% раствора серной кислоты. Затем в одну пробирку добавляют 1 мл чистого диэтилового эфира, в другую – 1 мл загрязненного пероксидами. Сильно встряхивают пробирки и дают им отстояться. Если окраска йода трудно различима, в пробирки добавляют по 2-3 капли 0.5 % раствора крахмального клейстера.

Опишите результаты опыта и напишите уравнение реакции иодида калия с гидропероксидом диэтилового эфира в кислой среде. _____

Для открытия пероксидов в эфире используют также следующий опыт. В две пробирки наливают по 1 мл 2% раствора железоммонийных квасцов (соль Мора), добавляют по несколько капель 1% раствора роданида аммония, затем в каждую пробирку приливают по 1 мл исследуемого эфира. Сильно встряхивают содержимое пробирок и через несколько минут сравнивают окраску водных слоев. Пероксиды окисляют ионы двухвалентного железа Fe^{+2} в ионы трехвалентного железа Fe^{+3} , а ионы Fe^{+3} дают окрашенные соединения с ионами роданида. Напишите уравнение реакций. _____

Лабораторная работа № 11.
Многоатомные спирты. Свойства глицерина

Оборудование: фильтровальная бумага, стеклянные палочки.

Реактивы: , кислоты: серная (конц), соляная (разб); гидросульфат калия бу-
ра (крист), сульфат меди (раствор), гидроксид натрия (раствор) фенолфта-
леи); спирты: этиловый, глицерин, этиленгликоль, маннит.

Опыт 1. Растворимость в воде

В пробирку (цилиндр) наливают 5-7 мл глицерина и сверху по стенке нас-
лаивают такой же объем подкрашенной (например, фуксином) воды. При
встряхивании жидкость становится окрашенной (однородной) равномерно.
Это свидетельствует о том, что глицерин _____

Опыт 2. Понижение точки замерзания водных растворов глицерина

Водные растворы глицерина (этиленгликоля) применяют в качестве неза-
мерзающих жидкостей для охлаждения моторов автомашин и самолетов.

Пробирку с полученным в предыдущем опыте водным раствором глице-
рина помещают в охладительную смесь (смесь льда с поваренной солью).
Одновременно в смесь помещают пробирку с водой. Через несколько минут
убеждаются в том, что вода в пробирке замерзла, а раствор глицерина остался
жидким. Запишите при какой температуре произошло замерзание воды и до
какой температуры не замерзает раствор глицерина. _____

Опыт 3. Гигроскопичность глицерина

Свойства глицерина поглощать влагу и тем самым увлажнять предметы
используется, например, для смягчения кожи.

На лист фильтровальной бумаги наносят несколько капель глицерина. На
другой лист наносят столько же капель воды. К концу урока убеждаются, что
бумага с водой высохла, а бумага с глицерином стала еще более влажной.

Опыт 4. Горение глицерина

Демонстрация этого опыта важна тем, что позволяет устранить встречаю-
щееся иногда неверное представление, будто с увеличением числа атомов
углерода в молекуле органического вещества непременно возрастает свети-
мость пламени. Это заключение появляется из сопоставления горения метана
и этилена. Глицерин содержит три атома углерода в молекуле и, тем не менее,
горит почти бесцветным пламенем, так как он богат кислородом и в процент-

ном отношении содержит углерода меньше, чем этилен. Сделайте расчет процентного содержания элементов в глицерине _____

В небольшой пробирке или тигельке нагревают до кипения 1 мл глицерина и поджигают выделяющиеся пары. Они горят почти бесцветным пламенем. Может оказаться, что глицерин сразу не загорается из-за присутствия в нем воды; в таком случае он должен быть предварительно обезвожен интенсивным нагреванием.

Опыт 5. Реакция глицерина с натрием

В пробирку с 1-2 мл глицерина бросают очищенный от корочки кусочек натрия величиной с горошину. Пробирку слегка подогревают. Реакция идет вначале медленно, затем все более энергично.

Поджигают выделяющийся водород. Под конец происходит обычно обугливание глицерина. Запишите уравнение реакции _____

Опыт 6. Получение глицерата и гликолята меди

В пробирку наливают 3-4 капли 2% раствора сульфата меди и 2-3 мл 10% раствора гидроксида натрия. К образовавшемуся осадку голубого цвета приливают несколько капель глицерина и смесь перемешивают. Осадок растворяется, появляется васильковое окрашивание раствора от образующегося комплексного соединения - глицерата меди. Напишите уравнения происходящих реакций, укажите, какие свойства глицерина проявляются в реакции с гидроксидом меди (II).

Опыт повторяют, но вместо глицерина вводят этиленгликоль. Напишите уравнение образования гликолята меди.

Реакция глицерина и этиленгликоля с сульфатом меди является _____

Опыт 7. Реакция с гидратом окиси меди

С увеличением числа гидроксильных групп в молекуле вещества возрастает подвижность гидроксильных атомов водорода. В этих случаях атомы водорода могут замещаться не только свободными (щелочными) металлами, но и их гидроксидами. В демонстрационной пробирке получают гидроксид меди, добавляя к 4-5 мл раствора медного купороса раствор щелочи до полного осаждения гидроксида. Для успеха опыта щелочь должна быть непременно в избытке.

Осадок взбалтывают и половину его переносят в другую пробирку. К одной порции добавляют глицерин, пока при взбалтывании осадок гидроксида не исчезнет и не образуется темно-синий раствор. Сравнивают окраску раствора с окраской осадка гидроксида в другой пробирке. Уравнения реакций запишите

Реакция с гидроксидом меди может считаться _____ реакцией на многоатомные спирты.

Опыт 8. Комплексообразование многоатомных спиртов

А. В пробирке получают гидроксид меди, для чего в разбавленный раствор сульфата меди вводят раствор щелочи в небольшом избытке.

Отфильтровав большую часть жидкости через бумажный фильтр, вносят стеклянной палочкой или лопаткой небольшие количества осадка фильтрата в несколько пробирок. Затем в пробирки добавляют по 0.5-1 мл воды и по 3-5 капель жидкого спирта или 0.1 г твердого спирта (маннит). Для сравнения в одну из пробирок с гидроксидом меди и водой не добавляют спирт. Встряхивают все пробирки, дают их содержимому отстояться и отмечают появление характерной окраски жидкости в некоторых пробирках. Затем добавляют к этим растворам избыток разбавленной соляной кислоты и наблюдают изменение окраски.

Б. В пробирке встряхивают около 0.5-1 г кристаллической буры с 10-15 мл воды. Дав осесть нерастворившейся буре (избыток), добавляют к полученному, почти насыщенному раствору буры 1-2 капли раствора фенолфталеина.

В нескольких пробирках готовят при встряхивании растворы испытуемых спиртов (5-7 капель или 0.1-0.2 г их на 2-3 мл воды). В каждый из приготовленных растворов спиртов добавляют по 1 капле раствора фенолфталеина и по 1 капле разбавленного раствора щелочи. При этом содержимое пробирок окрашивается в _____ цвет. Затем в каждую пробирку добавляют небольшой объем окрашенного раствора буры.

Исчезновение окраски жидкости в некоторых пробирках при смешении двух щелочных растворов свидетельствует о том, что образуется жидкость с кислой реакцией; для перевода ее в щелочную приходится добавить довольно много раствора буры. Наблюдаемые явления запишите _____

Получение и свойства простых эфиров

Оборудование: холодильник, кипятильные камешки, стаканы, пипетки, термометры.

Реактивы: серная кислота (конц), карбонат натрия (раствор), иодид калия (раствор), тиосульфат натрия (раствор), роданид аммония (раствор), соль Мора (раствор), эфир, этиловый спирт.

Опыт 1. Температура кипения эфира

Эфир является одной из жидкостей, обладающих низкой температурой кипения.

Нагревают в химическом стакане воду примерно до 50⁰С. В нагретую воду вносят пробирку с эфиром – эфир закипает при ____°С. Одновременно можно ввести пробирки с другими известными жидкостями (бензол, спирт) – кипение жидкостей не наступает. Делают вывод, что эфир является _____ жидкостью.

Опыт 2. Охлаждение при испарении эфира

Имея, низкую температуру кипения, эфир оказывается чрезвычайно летучей жидкостью. На испарение его затрачивается много теплоты, вследствие чего происходит охлаждение окружающей среды.

На легкую деревянную (стеклянную) пластинку ставят смоченный снизу водой тигелек, наливают в него 1 мл эфира и продувают через эфир воздух грушей. Тигелек примерзает к пластинке.

Опыт 3. Взаимная растворимость эфира и воды

В пробирке к 10 мл воды приливают понемногу эфир. При взбалтывании первые порции эфира растворяются в воде, затем на поверхности собирается избыток эфира. Смесь взбалтывают и дают отстояться. Жидкость разделяется на два слоя: нижний слой – раствор эфира, верхний – раствор воды в эфире.

Опыт 4. Эфир как растворитель

Эфир хороший растворитель многих веществ, в частности жиров. Применение в качестве растворителя ограничивается лишь огнеопасностью.

Опыт 5. Сравнение свойств диэтилового эфира и бутилового спирта

При изучении спиртов и простых эфиров впервые появляется возможность ознакомиться практически со свойствами изомерных веществ и убедиться, что при одинаковом составе между ними могут быть существенные различия. Наиболее доступными для опыта являются структурные изомеры – диэтиловый эфир и бутиловый (изобутиловый) спирт, так как оба вещества представляют собой жидкости и довольно распространены в лабораториях.

А. В одну пробирку наливают сухого диэтилового эфира, в другую – бутилового (изобутилового) спирта и помещают в жидкости по кусочку металлического натрия. Замечают, что с эфиром натрий _____

_____, со спиртом _____ при этом наблюдается _____.

Б. В две пробирки наливают по 1 мл диэтилового эфира и бутилового (изобутилового) спирта. Помещают пробирки заранее в подготовленный стакан с горячей водой (50-60°C). Эфир при таком нагревании закипает, и пары его могут быть подожжены, спирт не кипит и не образует горючих паров.

Опыт 6. Образование диэтилового эфира

А. Смешивают в пробирке 1 мл этилового спирта и 1 мл концентрированной серной кислоты. Сильно разогревшуюся смесь осторожно нагревают на горелке до начала кипения, при этом не обнаруживается ни образования горючих паров, ни появления запаха эфира. Удалив нагретую пробирку от горелки, очень осторожно приливают к смеси еще 5-10 капель спирта. При этом сразу же появляется запах эфира. Вновь нагревая смесь, поджигают пары образующегося эфира и отмечают различие внешнего вида пламени эфира и пламени спирта. Эфир горит _____ пламенем, спирт горит _____ пламенем.

Б. Если желательнее выделить некоторое количество эфира, то смешивают аналогично 5 мл спирта и 4 мл концентрированной серной кислоты. Опустив в пробирку кипяточный камешек, закрывают её пробкой с отводной трубкой, присоединяют холодильник и отгоняют 2-3 мл жидкости в приемник – пробирку, помещенную в стакан с холодной водой. При отгонке следят, чтобы вблизи приемника не было зажженных горелок или включенных электроплиток. К отгону добавляют тройной объем насыщенного раствора соды и встряхивают. Всплывший слой эфира собирают пипеткой. Испытывают горючесть и испаряемость полученного эфира.

Опыт 7. Обнаружение перекисей в диэтиловом эфире

Опыт проводят с чистым и неочищенным эфиром параллельно.

А. К 1 мл раствора иодида калия добавляют 2-3 капли серной кислоты. Если жидкость пожелтеет, то её обесцвечивают, для чего осторожно добавляют тиосульфат натрия, не допуская его избытка. К бесцветному кислому раствору приливают 1 мл исследуемого эфира, сильно встряхивают смесь и дают ей отстояться.

Б. К 1 мл раствора соли Мора ($FeSO_4 \cdot x(NH_4)_2SO_4$) добавляют несколько капель раствора роданистой соли; бесцветную жидкость сильно встряхивают с 1 мл исследуемого эфира.

Через несколько минут сравнивают окраску эфирного слоя в пробирках опыта **А** и водного слоя в пробирках опыта **Б**. Наблюдения записывают.

Вопросы семинарского занятия. *Классификация и номенклатура.* Фенол и его гомологи. Физические свойства. Строение фенола и обоснование его реакционной способности.

Методы синтеза: из ароматических сульфо- и карбоновых кислот, из галоген- и аминоаренов, кумольный способ. Лабораторные и промышленные синтезы фенолов.

Химические свойства. По ОН-группе: кислотность фенолов, зависимость её от заместителей в ароматическом фрагменте. Сравнение свойств спиртов и фенолов. Причины повышенной кислотности фенолов. Реакции алкилирования, ацилирования и их значение (анизол, севин). Замещение гидроксильной группы на водород, галоген и аминогруппу (реакция Бухерера). Реакции обмена нафтолов.

Реакции по ядру: особенности реакций S_E-2 фенолов, галогенирование (моно- и полигалогенфенолы, *ipso*-замещение), нитрование (условия различной ориентации нитрогрупп, пикриновая кислота), сульфирование (влияние температуры на ход сульфирования, *ipso*-атака), алкилирование (исчерпывающее алкилирование), ацилирование. Реакции S_E-2 , характерные для фенолов и фенолятов, как ароматических соединений с повышенной реакционной способностью: карбонилирование фенолов (введение ацильной группы – реакции Гаттермана, Геша, Раймера-Тимана, Вильсмейера-Хаака; реакция Кольбе, перегруппировка Фриса), нитрозирование, азосочетание. Активность двухатомных фенолов и нафтолов в реакциях S_E-2 .

Окислительные превращения фенолов. Ароксильные радикалы. Антиоксиданты. Фенольные стабилизаторы полимерных материалов.

Конденсация фенола по ОН-группе и по кольцу. Механизм реакций конденсации фенола с формальдегидом. Бакелиты. Фенолформальдегидные смолы. Качественные реакции на фенолы. Основные пути использования фенолов.

Многоатомные фенолы. Пирокатехин и гидрохинон: способы получения, восстановительные свойства, образование моно- и диэфиров, циклические эфиры пирокатехина. Гидрохинон и другие фенолы как представители фотографических материалов. Гидрохинон как ингибитор свободно-радикальных реакций. Представление о природных соединениях – производных пирокатехина. Резорцин: получение, реакции, характерные для фенолов; восстановление до дигидрорезорцина.

Флороглюцин: получение, образование эфиров, алкилирование иодистым метилом в щелочной среде, проявление повышенной склонности к таутомерному превращению (реакции с аммиаком и гидроксиламином). Понятие о льдообразующих веществах. Пирогаллол.

Хиноны. Получение *o*- и *p*-бензо- и нафтохинонов. Свойства хинонов: получение моно- и диоксимов, присоединение хлористого водорода, анилина, уксусного ангидрида, реакция с диенами. Сопоставление свойств хинонов и α , β -непредельных кетонов. Восстановление хинонов. Хлоранилин, его использование для окисления и получения. Хингидрон. Понятие о комплексах с переносом заряда (КПЗ). Семихиноны. Понятие об ион-радикалах. Антрахи-

нон: получение, представление о свойствах и применение. Ализарин. Гидрохинон как ингибитор свободно-радикальных реакций.

Занятие № . Лабораторная работа № 13.

Химические свойства фенолов

Оборудование: синяя лакмусовая бумага, водяная баня, воздушный холодильник (трубка), термометр, шерсть, шелк.

Реактивы: кислоты: соляная (1:1), серная (конц, раствор), азотная (конц), пикриновая (крист, насыщ. вод. раствор); хлорид железа (раствор), карбонат натрия (раствор), гидрокарбонат натрия (раствор), бромная вода, иодид калия (раствор), гидроксид натрия (раствор), красная кровяная соль (1%), перманганат калия, нитрит натрия или калия, фенол (крист, раствор), резорцин (крист, 1%), гидрохинон (крист, 1%), пирогаллол (крист, 1%), α и β -нафтол (крист, спирт. раствор), бензол, этиловый спирт, глюкоза (крист), нафталин (спирт. раствор), формалин (40%).

Опыт 1. Растворимость и кислотный характер фенолов

Все опыты проводят с различными фенолами (фенол, пирокатехин, резорцин, гидрохинон, пирогаллол, α - и β -нафтолы).

К 0.3-0.5 г исследуемого фенола добавляют 4-5 мл воды и встряхивают. Если продукт не растворяется полностью, нагревают смесь до кипения, затем охлаждают, отмечая наблюдаемые изменения. Испытывают реакцию полученных растворов на лакмус, помещая каплю каждого из них на синюю лакмусовую бумажку.

Водные растворы фенолов используют для последующих опытов.

Опыт 2. Образование и разложение фенолятов

Опыты проводят одновременно с фенолом и нафтолом.

А. К 0.3-0.5 г исследуемого вещества добавляют 1 мл воды, а затем разбавленный раствор щелочи до полного растворения. Из полученных прозрачных растворов при подкислении разбавленной серной кислотой выпадает в осадок исходное вещество.

Б. Помещают в две пробирки по 0.2-0.3 г фенола, добавляют при встряхивании в одну из них 1-2 мл водного раствора карбоната натрия, а в другую – такой же объем раствора бикарбоната натрия. Полное растворение фенола в результате образования фенолятов наблюдается лишь в растворе углекислой соли.

Опыт 3. Бромирование фенола в безводной среде

В сухую пробирку помещают несколько кристалликов фенола и добавляют 0,5 мл раствора брома. Наблюдается моментальное обесцвечивание раствора при комнатной температуре и обильное выделение бромистого водорода.

Опыт 4. Действие брома на фенолы в водном растворе

Опыт проводят одновременно с растворами различных фенолов и нафтолов.

А. К 1 мл водного раствора каждого из исследуемых веществ добавляют 2 мл бромной воды и отмечают наблюдаемые изменения.

Растворы пирокатехина, резорцина и пиругаллола изменяют окраску. Раствор гидрохинона сначала краснеет, затем из него выделяется темно-зеленый кристаллический осадок. Из растворов фенола и нафтолов выделяются белые или желтоватые осадки. Запишите схемы происходящих реакций.

Б. К 1 мл водного раствора фенола добавляют по каплям бромную воду. Образующаяся сначала муть при встряхивании исчезает; при дальнейшем прибавлении бромной воды (3-4 мл) выделяется обильный осадок трибромфенола с характерным запахом. Продолжают добавлять бромную воду при встряхивании до превращения белого осадка в светло-желтый.

Полученную смесь нагревают до кипения и кипятят 1-2 мин для удаления избытка свободного брома. Затем охлаждают реакционную смесь, при этом осадок, растворившийся при нагревании, снова выделяется. К охлажденной смеси добавляют несколько капель раствора иодида калия, 1 мл бензола и сильно встряхивают. Осадок растворяется в бензоле, слой которого окрашивается в фиолетовый цвет, выделяющимся иодом.

Опыт 5. Реакция фенолов и нафтолов с хлоридом железа (III)

А. Опыт проводят одновременно с растворами различных фенолов и нафтолов.

К 5-6 каплям каждого раствора добавляют 1-1.5 мл воды и затем несколько (3-5) капель раствора хлорида железа (III).

Раствор фенола и резорцина дают при этом интенсивное фиолетовое окрашивание, раствор пиругаллола – буровато-красное. Раствор пирокатехина дает интенсивное оливково-зеленое окрашивание, переходящее при сильном разбавлении водой в фиолетово-синее. Раствор гидрохинона сначала зеленеет, затем буреет и при стоянии из него выпадают красивые темно-зеленые игольчатые кристаллы хингидрона. Раствор α -нафтола при действии хлорида железа тоже сначала слегка зеленеет, а затем из него быстро выделяется белый хлопьевидный осадок, при стоянии окрашивающийся в фиолетовый цвет; из раствора β -нафтола осадок выделяется медленнее. Уравнения реакций запишите.

Б. Полученные в опыте А окрашенные растворы, содержащие фенол, резорцин и пиругаллол, делят каждый на три части; к одной из них добавляют равный объем спирта, к другой – несколько капель раствора щелочи. Эти реактивы вызывают исчезновение первоначальной интенсивной окраски растворов. Объясните причину происходящего явления.

В. Из смесей, содержащих гидрохинон и нафтолы (проба А), отливают немного раствора, отслоившегося над осадком, и добавляют к нему несколько капель раствора красной кровяной соли – гексацианоферрат (III) калия

$K_3[Fe^{3+}(CN)_6]$; образуется синий осадок (турнбуленова синь – гексацианоферрат (III)- калия (I)- железа (II) $KFe^{2+}[Fe^{3+}(CN)_6]$).

Опыт 6. Окисляемость фенола и нафтола

К 0.5-1 мл водного раствора фенола или нафтола добавляют равный объем раствора карбоната натрия и затем приливают по каплям при встряхивании раствор перманганата калия. В обоих случаях обесцвечивание раствора и выделение двуокиси марганца происходит при комнатной температуре весьма быстро.

Опыт 7. Сульфирование фенола и нафтола

В пробирку помещают 2 г исследуемого вещества и 3 мл конц. серной кислоты. При встряхивании кристаллы исходного вещества растворяются; однако при смешении нескольких капель этого раствора с 1 мл воды в отдельной пробирке и фенол, и нафтол выделяются в виде мути. Проведя эту пробу, нагревают основную часть реакционной смеси в кипящей водяной бане 3-5 мин, после чего охлаждают содержимое пробирки и осторожно выливают в другую пробирку с 10-12 мл холодной воды.

Образуется однородный раствор, и исходное вещество уже не выделяется. Раствор смеси, содержащей фенол, почти совершенно не имеет его характерного запаха. Уравнения реакций запишите.

Опыт 8. Нитрозо-реакция фенолов

В пробирку наливают 0.5-1 мл конц. серной кислоты и вводят 2 капли раствора фенола (или маленький кристаллик его). Полученный бесцветный раствор охлаждают и добавляют к нему каплю раствора нитрита. При встряхивании смесь окрашивается в густо-зеленый цвет; при избытке нитрита появляется фиолетово-синяя или пурпурная окраска.

Интенсивно окрашенную жидкость осторожно выливают в другую пробирку с 5 мл воды, при этом образуется розово-красный раствор. При добавлении к 1 мл этого раствора избытка разбавленного раствора щелочи розовая окраска переходит в зеленую и синеватую; при подкислении жидкость снова приобретает розовую окраску. Уравнения реакций запишите.

Опыт 9. Получение и свойства пикриновой кислоты

А. В пробирке осторожно смешивают 0.5 г фенола с 1.5 мл конц. серной кислоты (тяга), затем смесь нагревают до получения однородной жидкости. Охлажденную жидкость осторожно переливают в пробирку, содержащую 2 мл воды, и постепенно прибавляют конц. азотную кислоту. Раствор окрашивается в темно-красный цвет. Затем смесь нагревают 15 мин на водяной бане и после охлаждения разбавляют равным объемом воды. Выделяются желтые кристаллы пикриновой кислоты. Напишите уравнение реакции нитрования фенола при получении пикриновой кислоты.

Б. Конц. спиртовой раствор пикриновой кислоты делят на две части. К одной из них прибавляют спиртовой раствор нафталина, к другой – β -наф-

тола. Полученные смеси взбалтывают. Выпадают окрашенные осадки молекулярных соединений: пикрат нафталина (желтого цвета) и пикрат нафтола (оранжевого цвета). Уравнения реакций запишите.

В. В пробирку помещают несколько кристаллов пикриновой кислоты, 3 мл раствора карбоната натрия и 0,1 г глюкозы. Смесь нагревают и кипятят несколько мин. Окраска меняется до красной, а при подкислении становится оранжево-желтой.

Г. К насыщенному раствору пикриновой кислоты добавляют несколько капель раствора гидроксида натрия до щелочной реакции по лакмусу. Светло-желтая окраска переходит в темно-оранжевую. Какова причина изменения окраски?

Д. Крашение пикриновой кислотой. В насыщенный водный раствор пикриновой кислоты погружают шерсть или шелк и нагревают на кипящей водяной бане 15-20 мин. Затем жидкость сливают, материал промывают несколько раз в воде, отжимают и высушивают. Материал окрашивается в ярко-желтый цвет. Пикриновая кислота взаимодействует с аминокеттогруппами белков, давая нерастворимые продукты желтого цвета. Можно ли окрашивать пикриновой кислотой бумагу. Дайте обоснованный ответ.

Опыт 10. *Получение фенолформальдегидных смол. Конденсация фенола с формальдегидом*

В пробирку помещают 1 г фенола и 1.5 мл 40% раствора формалина. Смесь нагревают до растворения фенола. Затем добавляют 2-3 капли соляной кислоты (1:1) и продолжают нагревать 5-10 мин до появления мути и расслаивания. Верхний водный слой сливают, нижний слой – смолу нагревают 1-2 мин с таким же объемом воды, после этого следует слить воду и вылить смолу на стекло. Она постепенно затвердевает. Получается наволоочная смола. Напишите уравнение реакции образования наволоочной смолы.

Опыт 11. *Взаимодействие многоатомных фенолов с хлоридом железа (III)*

В три пробирки наливают по 1 мл растворов многоатомных фенолов, а затем добавляют несколько капель раствора хлорида железа (III). Пирокатехин окрашивается в изумрудно-зеленый цвет, резорцин – в фиолетовый, гидрохинон – в синий, а пирогаллол – в буро-красный. Напишите уравнения реакций.

Опыт 12. *Окисление гидрохинона*

В пробирке смешивают 5 мл воды, 0.1 г бромата калия и 0.5 мл 5% серной кислоты. К смеси прибавляют гидрохинон и нагревают в стакане с водой до 50°C, опустив в пробирку термометр. Через некоторое время образуется промежуточное соединение черного цвета – хингидрон. Без дополнительного нагревания смесь самопроизвольно разогревается до 75°C. Постепенно реакционная смесь становится ярко-желтой. Её охлаждают до 0°C и отфильтровывают выпавший бензохинон. Плавающий при 116°C. Бензохинон раздражает дыхательные пути, вследствие большой летучести его следует держать под

тягой. Напишите формулы продуктов полного и неполного окисления гидрохинона.

Опыт 13. Получение 2-нафтол-6-сульфокислоты

В пробирку помещают 2 г исследуемого вещества (фенол, β -нафтол) и 3 мл конц. серной кислоты. При встряхивании кристаллы исходного вещества растворяются; однако при смешивании нескольких капель этого раствора с 1 мл воды в отдельной пробирке и фенол, и нафтол выделяются в виде мути. Проведя эту пробу, нагревают основную часть реакционной смеси в кипящей водяной бане 3-5 мин, после чего охлаждают содержимое пробирки и осторожно выливают в другую пробирку с 10-12 мл холодной воды.

Образуется однородный раствор, и исходное вещество уже не выделяется. Раствор смеси, содержащей фенол, почти совершенно не имеет характерного запаха. Запишите уравнение получения 2-нафтол-6-сульфокислоты.

Опыт 14. Качественная реакция на β -нафтол

В пробирке растворяют 0.1 г β -нафтола в 2.5 мл 10 % раствора гидроксида натрия, прибавляют 0.5 мл хлороформа. Смесь сильно встряхивают. При этом раствор сначала окрашивается в синий цвет, затем в зеленый, наконец, в коричневый. Напишите качественную реакцию на β -нафтол.

Опыт 15. Окисление α -, β -нафтолов

В двух пробирках растворяют по 0.2 г α -, β -нафтолов в 3 мл раствора карбоната натрия. Постепенно при встряхивании прибавляют раствор перманганата калия. Происходит обесцвечивание растворов. Чем вызвано обесцвечивание? Объясните происходящие процессы. Изобразите схемы реакций.

Занятие № . Тема «Алифатические и ароматические амины»

Вопросы семинарского занятия. Классификация, изомерия и номенклатура аминов.

Алифатические амины. Методы синтеза: алкилирование аммиака по Гофману, фталимида калия (реакция Габриэля); восстановление нитросоединений, нитрилов, изоцианидов, производных карбоновых кислот. Взаимодействие альдегидов и кетонов с формиатом аммония (реакция Лейкарта). Перегруппировка Курциуса.

Строение аминов. Амины как кислоты и основания. Сравнительная характеристика кислотных-основных свойств первичных, вторичных и третичных аминов.

Химические свойства: ацилирование первичных и вторичных аминов (практическое использование этой реакции), алкилирование до четвертичных аммониевых оснований с последующим термическим разложением (реакция Коупа). Термическое разложение гидроксидов тетраалкиламмония по Гофману. Качественные реакции на амины (взаимодействие с азотистой кислотой). Значение моноаминов.

Диамины. Путресцин, кадаверин, гексаметилендиамин. Значение диаминов. Соль АГ. Найлон.

Амины ароматического ряда. Классификация, номенклатура. Электронное строение и основность. Влияние заместителей в ароматическом кольце на основность аминов.

Методы синтеза первичных, вторичных и третичных аминов. Получение ариламинов: из нитро- и хлорбензола (реакция Зинина, Энгельгарта), алкилированием и арилированием ароматических аминов. Бензидин.

Химические свойства: реакции с участием NH₂ группы (алкилирование, ацилирование, конденсация с альдегидами и кетонами, основания Шиффа, с хлороформом). Взаимодействие с азотистой кислотой (реакция диазотирования, нитрозирования - перегруппировка Фишера-Хеппа), С-замещение в кольце.

Реакции по кольцу: галогенирование, нитрование в *o*-, *m*- и *p*-положение, сульфирование (синтез метаниловой и сульфаниловой кислот, синтез белого стрептоцида и сульфамидных препаратов на его основе). Реакции окисления и восстановления. Качественные реакции на амины. Значение аминов.

Азо - и diaзосоединения

Лабораторная работа № 14.

Алифатические и ароматические амины

Оборудование: колбы Вюрца, лед, лучина, лакмусовая бумажка, стеклянные палочки, холодильник, стаканы, термометр на 200°С, песочная баня, лезвия, водоструйный насос.

Реактивы: гидроксид натрия (конц), гидроксид кальция, хлорид железа (III), натрий и цинк (металлические), баритовая вода, сульфат меди (раствор), аммиак (раствор), хлорная известь, селедочный рассол, фенолфталеин, лакмус, ацетамид (крист), этилацетат, гидроксиламин солянокислый (5%), кислоты: серная (конц, 50%, разб), соляная (конц), азотная (конц), щавелевая (крист); анилин, мочеви́на (крист), хлороформ, формалин (конц).

Получение и свойства аминов жирного ряда

Опыт 1. Получение аминов из селедочного рассола

В селедочном рассоле содержится значительное количество аминов, преимущественно диметиламина и триметиламина. Их присутствием и обуславливается характерный запах рассола.

В круглодонную колбу (колбу Вюрца) наливают 15-20 мл селедочного рассола, прибавляют 6-7 мл концентрированного гидроксида натрия и, нагревая колбу, отгоняют амины в пробирку с водой, охлаждаемую снегом или льдом (рис. 16). Через несколько минут образуется раствор, с которым можно сделать следующие опыты, иллюстрирующие основные свойства аминов:

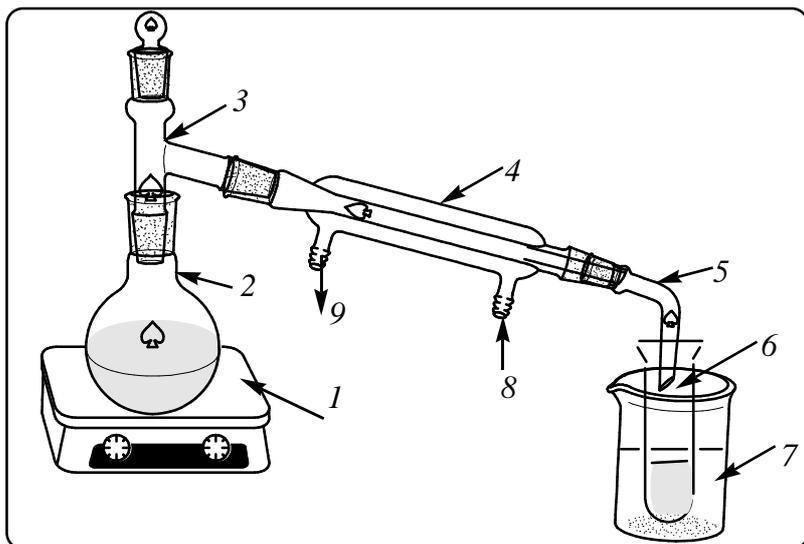


Рис. 16. Прибор для прямой перегонки: 1) плитка, 2) круглодонная колба с селедочным рассолом, 3) насадка Вюрца, 4) холодильник Либиха, 5) алонж, 6) пробирка-приёмник, 7) стакан с охлаждающей смесью, 8,9) направление тока воды.

А. К части раствора прибавляют нейтральный раствор лакмуса или фенолфталеина. Лакмус синееет, так как образуются гидроксид ионы, а фенолфталеин становится малиновым. Запишите уравнение реакции взаимодействия аммиака и диметиламина с водой, последовательно заполняя таблицу:

СВОЙСТВА	
NH_3	$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$
Горение:	
Отношение к воде:	
Отношение к кислотам:	
Взаимодействие с FeCl_3 :	

Б. К части раствора прибавляют раствор хлорида железа. Параллельно ставят опыт взаимодействия хлорида железа с раствором аммиака. Наблюдают образование одинаковых осадков. Запишите уравнения реакций. Какие свойства они характеризуют?

В. Кипятят в пробирке немного полученного раствора с добавкой щелочи и к выделяющимся парам подносят лучинку, смоченную конц. соляной

кислотой. Образуется белый дым хлористоводородной соли амина (черный фон!). Уравнения реакции запишите.

Г. Предыдущие опыты показывают большое сходство аминов с аммиаком. Для установления отличия их от аммиака и принадлежности к органическим соединениям демонстрируют горючесть аминов. Кипятят раствор амина и поджигают пары его у отверстия пробирки. В отличие от аммиака амины горят на воздухе.

Д. Все опыты можно провести проще: нагревают в колбе смесь селедочно-го рассола со щелочью (см. выше). К отводной трубке колбы подносят влажную лакмусовую бумажку (бумажка синееет). Подносят стеклянную палочку, смоченную конц. соляной кислотой (образуется белое облако хлористоводородной соли амина). Поджигают пары амина у отводной трубки (они горят бледным пламенем). Пропускают пары в раствор хлорида железа, образуется осадок окиси железа.

Опыт 2. Получение метил- или этиламина из хлористоводородной соли

В большую пробирку поместите 1.5-2 г. хлористоводородной соли амина и прилейте столько щёлочи, чтобы смочить ею соль. К пробирке присоедините газоотводную трубку. При подогревании смеси выделяется амин. Запишите уравнения реакции:

С выделяющимся амином и аммиаком проводят все опыты по методике 1д и дополнительно пропустите выделяющийся амин в пробирку с 3-4 мл воды, к которой добавлено 1-2 капли фенолфталеина (он растворяется в воде, появляется розовая окраска).

Опыт 3. Получение метиламина и этиламина из ацетамида

А. В колбочку с отводной трубкой помещают ~3г ацетамида и двойное количество смеси хлористой извести с гидроксидом кальция, замешанной на воде. Вещества перемешивают и нагревают. Выделяется газообразный метиламин. С ним проводят опыты, как указано выше (растворение в воде, окраска лакмуса, горение и т.д.). Уравнение реакции запишите:

Б. В пробирке растворяют 0.5-1 г ацетамида в 6-7 мл спирта; вносят 2-3 отжатых на фильтровальной бумаге кусочка металлического натрия (размером с горошину) и быстро вставляют заранее подготовленную пробку с отводной трубкой. Конец этой трубки погружают почти до дна во вторую пробирку приемник с 2-3 мл спирта. Обе пробирки держат в руках: первую из них время от времени встряхивают. Реакция идет быстро; когда натрий исчезнет, ставят первую пробирку в штатив. Отмечают запах жидкости в приемнике, куда поступил с током водорода летучие продукты реакции.

Опыт 4. Образование гидроксамовой кислоты

В пробирку помещают 3-5 капель этилацетата, 0.5 мл раствора гидрохлорида гидроксилamina, 1-2 мл спирта и 3-5 капель концентрированного раствора щелочи. В другой пробирке смешивают в тех же количествах перечисленные вещества, но этилацетат не вносят. Обе пробирки нагревают до начала кипения смесей, затем охлаждают и добавляют в каждую пробирку сначала разбавленную соляную кислоту до кислой реакции по лакмусу, потом по 1-2 капли раствора хлорида железа (III). Отмечают появление окрашивания жидкости в одной из пробирок. Уравнение реакции запишите.

Опыт 5. Свойства ацетамида

Готовят раствор 0.5-1г ацетамида в 5-7 мл воды, испытывают на лакмус и применяют для следующих реакций.

А. Часть раствора ацетамида подщелачивают раствором едкого натра и кипятят. Появляется резкий характерный запах. Уравнение запишите.

Б. Часть раствора ацетамида подкисляют разбавленной серной кислотой и кипятят. Постепенно появляется характерный запах, иной, чем в пробе А. Напишите уравнение реакции.

В. К части раствора ацетамида добавляют 1 мл раствора соли гидроксилamina. Отливают половину полученной смеси в другую пробирку, кипятят 2-3 мин, затем охлаждают. После этого в обе пробирки добавляют по несколько капель раствора хлорида железа. Смесь в одной из пробирок окрашивается в интенсивный красный цвет. Объясните причину окраски.

Опыт 6. Образование солей мочевины с кислотами

Растворяют 1 г мочевины в 5 мл воды; полученный раствор используют для следующих опытов.

А. К 1мл раствора мочевины осторожно добавляют 1 мл конц. азотной кислоты. На границе слоев двух жидкостей сразу образуется белое кольцо кристаллов. При взбалтывании и охлаждении выделяется обильный кристаллический осадок. Напишите уравнение реакции.

Б. Готовят насыщенный при комнатной температуре раствор щавелевой кислоты (0.1-0.2 г на 1-2 мл воды). При смешивании 1 мл этого раствора с равным объемом раствора мочевины через несколько секунд выделяются кристаллы. Напишите уравнение реакции.

Опыт 7. Разложение мочевины при гидролизе и при нагревании

А. К 1 мл раствора мочевины добавляют 2 мл прозрачной баритовой воды и смесь нагревают. Наблюдается образование двух продуктов реакции: газа, обнаруживаемого по запаху и посинению лакмусовой бумажки, и карбоната бария, выпадающего в осадок. Напишите уравнение реакции.

Б. В сухой пробирке нагревают на пламени горелки 0.2-0.3 г мочевины. Сначала мочевины плавится, затем наблюдается обильное выделение аммиака; плав постепенно густеет и, наконец, снова затвердевает, несмотря на продолжающееся нагревание. На холодных частях пробирки оседает незначительный белый возгон. Охладив пробирку, добавляют в нее 1-2 мл теплой воды, взбалтывают и сливают жидкость в другую пробирку. К полученному мутному раствору биурета добавляют 3-4 капли щелочи (до прозрачности) и 1 каплю раствора сульфата меди; появляется характерное окрашивание.

К твердому остатку в первой пробирке после извлечения его теплой водой добавляют ещё 2-3 мл воды и кипятят смесь несколько минут. После охлаждения добавляют в ту же пробирку несколько капель раствора сульфата меди и 1 мл раствора аммиака; образуется фиолетовый осадок. Напишите уравнение реакции.

Лабораторная работа № 15. Ароматические амины

Опыт 9 Анилин и его свойства

А. Отношение анилина к индикаторам. К 100 мл воды приливают 1 мл анилина и взбалтывают смесь стеклянной палочкой. Половину раствора отливают в другой стакан. После этого к одной половине раствора приливают

раствор фенолфталеина, к другой - фиолетовый раствор лакмуса. Какова окраска индикаторов? Причина ?

Б. Взаимодействие анилина с кислотами. В пробирку с 5 мл воды приливают примерно 0.3 мл анилина. Смесь взбалтывают. Отмечают растворимость анилина в воде. Добавляют по каплям конц. соляную кислоту. Анилин растворяется. Записывают уравнение реакции образования христоводородной соли анилина.

К раствору анилина приливают по каплям конц. раствор гидроксида натрия. Снова выделяется анилин в виде маслянистой жидкости. Составьте уравнение реакций:

В другую пробирку наливают 5 мл анилина и затем такой же объём 50% серной кислоты. Охлаждают пробирку, при этом выделяются кристаллы соли. Растворяют соль по возможности в небольшом количестве воды (воду приливают небольшими порциями и встряхивают). Если остался анилин (непрореагированный), то его отфильтровывают, а к раствору соли приливают конц. раствор гидроксида натрия. Выделяется свободный анилин.

В. Бромирование анилина. К 5-6 мл воды добавляют небольшую каплю анилина и встряхивают до полного растворения анилина. Полученный сильно разбавленный раствор анилина - анилиновую воду - применяют для данного опыта.

К 1 мл раствора анилина добавляют по каплям бромную воду. Наблюдается обесцвечивание брома и выделение белой мути. Запишите уравнения реакции:

Г. Реакции анилина с хлорной известью. При взаимодействии анилина с хлорной известью даже при очень сильных разбавлениях образуется характерное фиолетовое окрашивание. Хлорная известь поэтому служит реактивом на анилин. В пробирку помещают 5 мл воды, растворяют в ней несколько капель (2-3 капли) анилина и приливают немного свежеприготовленного раствора хлорной извести. Образуется фиолетовое окрашивание. Напишите уравнение реакции.

Д. Окисление анилина. К 1 мл анилиновой воды добавляют 2-3 капли раствора бихромата калия и 0.5 мл разбавленной серной кислоты. Жидкость окрашивается в интенсивный темно-зеленый цвет, переходящий в синий, а затем в черный.

Е. Окраска ткани черным анилином. Для подготовки к крашению полотняную или хлопчатобумажную ткань прокипятить в 1% растворе гидроксида натрия. Затем растворить в 150 мл воды 2 г дихромата калия, прибавить 1 мл серной (ρ 1.84), 1 мл соляной (ρ 1.19) кислот и 1 мл анилина. Смесь переме-

шивают палочкой, опускают в нее ткань и нагревают до кипения, продолжая помешивание. Затем ткань вынимают и ополаскивают водой (краситель в воде нерастворим).

Ж. Образование и разложение соли анилина. Взбалтывают 6-8 капель анилина с 2-3 мл воды и полученную эмульсию делят на две части. К одной части добавляют по каплям, при встряхивании, конц. соляную кислоту до получения однородного раствора, после чего к нему приливают 2 капли раствора фенолфталеина, а затем по каплям разбавленный раствор щелочи. Помутнение жидкости вследствие выделения капель анилина наблюдается задолго до появления щелочной реакции по фенолфталеину.

К другой части исходной водной эмульсии анилина добавляют по каплям разбавленную серную кислоту; образуется кристаллический осадок. Напишите уравнение реакции.

З. Получение сульфаниловой кислоты. В пробирку вносят пипеткой (стараясь не смачивать стенки) 2 мл анилина и понемногу при встряхивании добавляют 2.5 мл конц. серной кислоты. Смесь сначала затвердевает, затем разжижается. Погрузив пробирку (глубже уровня смеси) в небольшую песочную баню, нагревают ее до 180-190°C (термометр в смеси) в течении 20-25 мин, после чего вынимают, удаляют термометр, дают смеси остыть до начала затвердевания и приливают к ней 10 мл горячей воды. Снова нагревают смесь до полного растворения осадка и дают ей медленно охладиться, желательно до 0°C. Выделившиеся кристаллы сульфаниловой кислоты отфильтровывают (с отсасыванием) и отжимают. Напишите уравнение реакции.

И. Образование изонитрила (характерна для первичных аминов). Опыт следует проводить в хорошо действующем вытяжном шкафу.

Помещают в пробирку 1 каплю анилина, 2-3 капли концентрированного раствора щелочи, 2 капли хлороформа и 0.5-1 мл спирта и медленно нагревают смесь до начала кипения. Появляется характерный, очень неприятный запах изонитрила. После окончания опыта пробирку необходимо погрузить в поставленную в тот же вытяжной шкаф ванну с разбавленной серной или соляной кислотой для разложения изонитрила.

К. Получение и анилинформальдегидной смолы. Анилин по ряду свойств напоминает фенол (бромирование, нитрование и другие). Подобно фенолу он дает высокомолекулярные смолы с формальдегидом. В зависимости от со-

отношения исходных веществ и условию реакции анилинформальдегидные смолы имеют различное строение.

В небольшой стакан наливают 10 мл формалина (40%) и такой же объем заранее приготовленного насыщенного раствора хлористоводородного анилина в воде. В середину стакана тотчас же ставят стеклянную палочку. Образуется густая смола. Палочка прочно удерживается в вертикальном положении. За палочку можно поднять стакан с его содержимым. Продукт можно извлечь из стакана и разломать на кусочки. Напишите уравнение реакции.

Занятие № . Тема «*Нитросоединения*»

Вопросы семинарского занятия. *Методы синтеза нитросоединений* (по Мейеру, по Коновалову, окислением аминов, замещением галогена на нитрогруппу в алкилгалогенидах).

Строение нитрогруппы. СН-Кислотность нитроалканов. Нитро-аци-нитротаутомерия.

Химические свойства. Образование нитроловых, псевдонитроловых и гидроксамовых кислот (реакция Бамбергера, промышленный синтез гидроксил-амин). Реакции нитроалканов с азотистой кислотой, минеральными кислотами (реакция Нефа), галогенами, конденсация с карбонильными соединениями (реакция Анри). Реакции по NO₂-группе: полное и неполное восстановление в различных условиях. Значение нитросоединений.

Нитроарены. Строение и ориентирующее влияние нитрогруппы. Синтез моно- и полинитроаренов. Тротил. Реакционная способность соединений ароматического ряда в реакциях нитрования. Нитрующие агенты. Особенности реакций нитрования: бензола, толуола и различных алкилбензолов, дифенила, галогенбензола, фенола, анилина, аренов с заместителями II рода, нафталина, антрацена.

Химические свойства: реакции S_E-2, реакции S_N (причины орто- и пара-ориентации), реакции восстановления (реакция Зинина), перегруппировка промежуточных продуктов восстановления (бензидиновая и семидиновая перегруппировка), перегруппировка Валлаха. Качественные реакции на нитробензол. СН-Кислотность нитротолуолов и фенилнитрометана.

Полинитросоединения. Восстановление и нуклеофильное замещение нитрогрупп, образование комплексов с переносом зарядов (КПЗ). Значение нитроаренов.

Занятие № . Тема «*Азо- и диазосоединения*»

Вопросы семинарского занятия. Классификация и номенклатура.

Диазосоединения: общие представления об алифатических диазосоединениях. Диазометан, диазоуксусный эфир.

Ароматические диазосоединения. Строение диазосоединений. Кислотно-основные превращения с участием катиона арилдиазония. Строение и устойчивость солей диазония. Основные формы диазосоединений (соли, диазогидрат, нитрозоамин, диазотат и другие).

Методы синтеза солей диазония. Реакции диазотирования первичных ароматических аминов (условия диазотирования). Механизм и природа нитрозирующего агента.

Химические свойства. Реакции солей диазония с выделением азота. Зависимость направления реакции от условий её проведения. Замена диазогруппы на окси-, циано- и нитрогруппы, галоген и водород. (Окислительно-восстановительные реакции и их использование в органическом синтезе). Реакция Гаттермана-Зандмейера.

Реакции диазосоединений без выделения азота. Реакции восстановления и азосочетания.

Азосоединения: строение и номенклатура. Азокрасители – их строение и получение (*n*-оксиазобензол, гелиантин, конго-красный). Азосочетание как реакция электрофильного замещения. Азо- и диазосоставляющие, условия сочетания с аминами и фенолами.

Зависимость строения азокрасителей от *pH*-среды. Индикаторы. Теория цветности органических соединений (теория Витта). Ауксохромы и хромофоры. Зависимость глубины окраски соединений от химического строения (длины цепи, наличия и места заместителей, сопряжения). Классификация азокрасителей.

Занятие № . Тема «Альдегиды и кетоны»

Вопросы семинарского занятия. Классификация карбонильных соединений (альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты и их производные).

Гомологический ряд, физические свойства альдегидов и кетонов. Изомерия и номенклатура. Представители алифатических и ароматических альдегидов и кетонов.

Строение карбонильной группы в альдегидах и кетонах. Распределение электронной плотности и её взаимосвязь с реакционной способностью карбонильной группы; её полярность, поляризуемость. Влияние природы углеводородного радикала на карбонильную активность.

Превращения карбонильной группы альдегидов и кетонов. Реакционная способность альдегидов и кетонов. Реакции присоединения (A_N): а) гетероатомных нуклеофилов (воды, спирта, бисульфита натрия) и их использование как метод выделения и очистки карбонильных соединений; б) азотсодержащих нуклеофилов (образование альдиминов, уротропина и его производных, аминокетонов, оксимов, *син*- и *анти*-изомеры оксимов, перегруппировка Бэкмана и её значение, гидразонов, азинов, производных гидразона, фенилгидразона и семикарбозона), реакция Кижнера-Вольфа; взаимодействие с первичными и вторичными аминами (енамины и их алкилирование по Нефу),

реакция Манниха; *в*) с С-нуклеофилами (с синильной кислотой и магниорганическими соединениями; синтез спиртов).

Кето-енольная таутомерия. Реакции енольных форм: галогенирование, галоформное расщепление, нитрозирование, алкилирование, альдольно-кратоновая конденсация (её механизм при кислотном и основном катализе). Конденсация альдегидов и кетонов с соединениями других типов, содержащих активную метиленовую группу (реакция Кневенагеля).

Циклоолигомеризация и полимеризация альдегидов (триоксан, паральдегид, параформ).

Окислительно-восстановительные реакции. Окисление альдегидов и кетонов (правило Попова). Каталитическое гидрирование, восстановление комплексами гидридами металлов, спиртами в присутствии алкоголятов алюминия (равновесие Мейервейна – Понндорфа – Верлея – Оппенгауэра), реакция Тищенко, амальгированным цинком и соляной кислотой (реакция Клемменсена), восстановление кетонов металлами с образованием металл – кетиллов и пинаконов.

Получение карбонильных соединений. Окисление алканов, озонолиз и каталитическое окисление олефинов, реакция Кучерова, гидролиз геминальных дигалогенпроизводных и виниловых эфиров, окисление и дегидрирование спиртов, из карбоновых кислот и их производных (реакция Розенмунда-Зайцева).

Промышленное получение формальдегида, ацетальдегида (Вакер-процесс) и высших альдегидов (гидроформилирование).

Значение альдегидов и кетонов.

Непредельные альдегиды и кетоны. Классификация. Электронное строение и его взаимосвязь с реакционной способностью α, β -непредельных карбонильных соединений. Винилология. *Методы синтеза:* кратоновая конденсация, дегидратация глицерина, окисление пропилена.

Химические свойства: реакции 1,2- и 1,4-присоединения (с галогенводородами, спиртами, водой, синильной кислотой, магниорганическими соединениями, аммиаком, бисульфитом натрия), участие в реакциях диенового синтеза, полимеризация и окисление акролеина, селективное окисление и восстановление.

Представление о кетенах и их значение (синтез кислот, сложных эфиров, амидов карбоновых кислот, дикарбоновых кислот, ацетоуксусного эфира).

Ароматические альдегиды и кетоны. Строение и номенклатура. Методы синтеза.

Химические свойства: реакции окисления, восстановления, замещения в ароматическое кольцо. Взаимодействие альдегидов с аминами, спиртами (ацетали, диоксоланы как защитные группы), реакции Канницаро, Перкина, конденсации с фенолами, бензолом и его гомологами, бензоиновая конденсация.

Коричный альдегид, его получение и свойства (реакция 1,2- и 1,4-присоединения, участие в диеновом синтезе). Халконы.

Бензофенон: синтез, реакции с щелочными металлами (металлкетилы). Дибензоил, бензиловая перегруппировка. Значение ароматических альдегидов и кетонов.

Дикарбонильные соединения

Классификация (глиоксаль, малоновый диальдегид, диацетил, пропанональ). Химические свойства: кето-енольная таутомерия, хелатные металлические производные, реакция Канницаро, бензиловая перегруппировка.

Использование дикарбонильных соединений в синтезе гетероциклических соединений.

Занятие № . Лабораторная работа № 16. Получение и свойства альдегидов и кетонов

Оборудование: стаканы, штативы, капиллярные воронки, лед, водяная баня, часовые стекла, воронки с вкладышами, фарфоровые чашки, колбы, газоотводные трубки, медная проволока, синяя лакмусовая бумажка, микроскоп.

Реактивы: карбонат натрия (безводный крист), бром в четыреххлористом углероде, сульфат натрия (10%, свежеприготовленный), бихромат калия (крист), карбид кальция, гидроксид натрия (раствор), сульфат меди (раствор), аммиак (конц, раствор), нитрат серебра (раствор), иод (спиртовой раствор); кислоты: серная (конц, разб, 0.1-0.2 н), соляная (разб); солянокислый гидроксилламин (крист), фенолфталеин, ацетон, формалин, ацетат кальция (безводный крист), этиловый спирт.

Опыт 1. Образование ацетальдегида при окислении спирта

В пробирку с отводной трубкой всыпают 0.5 г бихромата калия, а затем приливают 2 мл разбавленной серной кислоты и 2 мл спирта и смесь встряхивают. Наблюдается разогревание и изменение окраски смеси.

Закрепляют пробирку наклонно в лапке штатива и присоединяют отводную трубку, конец которой погружают почти до дна другой пробирки-приемника, содержащей 2 мл холодной воды. Приемник помещают в стаканчик с холодной водой (рис. 11). Осторожно нагревают реакцию смесь пламенем, регулируя равномерное кипение смеси, избегая переброса. В течение 2-3 мин объем жидкости в приемнике увеличивается почти вдвое, после чего прекращают нагревание и разбирают прибор.

Отгон в приемнике имеет резкий запах ацетальдегида. Раствор используют для последующих опытов.

Опыт 3. Восстановление альдегидами соединений двухвалентной меди

К 1 мл исследуемого альдегида (формальдегид, формальдегид, полученный в предыдущем опыте) добавляют 0.5 мл разбавленного раствора сульфата меди до образования осадка. Полученную смесь нагревают до начала кипения, при этом осадок изменяет свою окраску.

Опыт 4. Восстановление альдегидами соединений серебра

Предварительно готовят аммиачный раствор окиси серебра, добавляя к 4-5 мл раствора нитрата серебра разбавленный водный раствор аммиака по каплям до растворения первоначально образующегося осадка.

Раствор альдегида наливают (по 1 мл) в две пробирки и добавляют в каждую по 1 мл свежеприготовленного аммиачного раствора окиси серебра. В одну из пробирок добавляют еще 2-3 капли разбавленного раствора щелочи. Встряхнув пробирки, ставят их в штатив. Отмечают, в какой пробирке изменение наблюдается раньше. Если серебро не выделяется, то нагревают пробирки с жидкостью несколько минут на водяной бане до 50-60°C.

Чтобы получить осадок серебра в виде зеркального слоя на стенках пробирки, перед проведением опыта следует тщательно вымыть пробирку горячим раствором щелочи и затем ополоснуть дистиллированной водой.

По окончании работы с аммиачным раствором окиси серебра необходимо сразу же вымыть посуду, находившуюся в работе, а образовавшиеся осадки и налеты на её стенках растворить в разбавленной азотной кислоте.

Опыт 5. Полимеризация формальдегида

А. Взвешивают часовое стекло, помещают на него 3 мл формалина и выпаривают досуха на кипящей водяной бане в вытяжном шкафу. Сняв и вытерев снизу стекло с сухим остатком, дают ему остыть и снова взвешивают. Напишите уравнение реакции.

Б. В пробирку вносят 3 мл формалина, затем при охлаждении в воде и встряхивании добавляют 1 мл концентрированной серной кислоты. Выделяется белый осадок. Через 20-30 мин приливают 5 мл воды, отсасывают продукт на воронке с вкладышем, промывают несколькими каплями воды, отжимают, сушат на бумаге и взвешивают. Напишите уравнение реакции.

В. Сравнивают растворимость в воде полимеров, полученных в опытах **А** и **Б** (по отдельности) при комнатной температуре и при нагревании.

Г. Небольшие кусочки того и другого полимера нагревают пламенем горелки в сухих пробирках. Наблюдают возгон на стенках, после чего осторожно нюхают содержимое пробирок.

Опыт 6. Конденсация ацетальдегида в щелочной среде

К 1-2 мл раствора ацетальдегида добавляют половинный объем разбавленного раствора щелочи и смесь медленно нагревают до начала кипения. Жидкость постепенно приобретает резкий запах, желтеет и буреет, а на дне пробирки выделяется полужидкая «альдегидная смола». Напишите уравнение реакции.

Опыт 7. Получение уротропина

В тарированную фарфоровую чашку помещают 5-7 мл формалина и взвешивают (с точностью до 0,1 г). При помешивании добавляют к нему концент-

рированный раствор аммиака до появления ясного не исчезающего запаха аммиака. Затем чашку со слегка разогревшейся смесью устанавливают на сетку и выпаривают при помешивании палочкой до небольшого объема, а под конец – досуха на водяной бане. Чашку с сухим остатком взвешивают.

Сухой кристаллический остаток – уротропин получается с практически теоретическим выходом (считая на формальдегид). По массе полученного уротропина рассчитывают содержание формальдегида в исходном формалине.

Опыт 8. Образование ацетона

В пробирку помещают 4-5 г сухого ацетата кальция, присоединяют отводную трубку и укрепляют пробирку в лапке штатива почти горизонтально, так чтобы дно пробирки было несколько выше, чем её отверстие. Легким постукиванием достигают образование канала над слоем соли в пробирке. Отводную трубку погружают почти до дна в пробирку-приемник с 2 мл холодной воды, помещенную в стаканчик с водой (рис. 11).

Пробирку с ацетатом кальция нагревают пламенем горелки сначала осторожно, затем сильнее и, наконец, до красного каления; соль при этом частично обугливается и чернеет. Летучие продукты разложения соли переходят в приемник и первоначальный объем жидкости в нем через 5-7 мин увеличивается вдвое, после чего прекращают нагревание и сразу же разбирают прибор.

Отгон имеет резкий запах, желтую окраску и дает характерную для ацетона иодоформную реакцию. Если отгон мутный (от частичек смолистых примесей), его фильтруют через маленький складчатый фильтр, предварительно смоченный водой.

После полного остывания реакционной пробирки добавляют к её содержанию 2-3 мл разбавленной соляной кислоты. Наблюдается обильное выделение двуокиси углерода. При подкислении исходного ацетата кальция газ не выделяется. Напишите уравнение реакции.

Опыт 9. Получение оксима ацетона

В широкую пробирку наливают 7 мл воды и растворяют в ней 2 г солянокислого гидроксилamina и 1,5 г безводной соды, при этом выделяется много двуокиси углерода. Полученный раствор хорошо охлаждают (лучше в ледяной воде) и при встряхивании добавляют к нему 1,5 мл ацетона. Наблюдается разогревание смеси и снова обильное выделение пузырьков двуокиси углерода; одновременно из раствора выпадают легкие белые кристаллы оксима ацетона, имеющие слабый своеобразный запах. Смесь охлаждают еще несколько минут, после чего отсасывают и отжимают кристаллы в маленькой воронке с вкладышем, промывают их 2-3 каплями холодного спирта и сушат между листами фильтровальной бумаги.

Опыт 10. Бромирование ацетона

Опыт следует проводить **в вытяжном шкафу**. В сухую пробирку помещают 0.5 мл раствора брома в четырёххлористом углероде и добавляют каплю ацетона. Ярко окрашенная бромом жидкость при осторожном подогревании внезапно обесцвечивается и выделяется бромистый водород, легко обнаруживаемый обычным путем.

Полученной бесцветной жидкостью смачивают полоску фильтровальной бумаги и дают растворителю почти полностью испариться; обнаруживается характерный запах образовавшегося бромацетона и его слезоточивое действие (лакриматор). Остатки бромацетона в применявшейся посуде уничтожают раствором щелочи.

Опыт 11. Взаимодействие ацетона с бисульфитом натрия

В пробирку наливают 3 мл насыщенного раствора гидросульфита натрия и при энергичном встряхивании добавляют 1 мл ацетона. Смесь разогревается. При охлаждении её в ледяной воде выпадает кристаллический осадок. Если осадок сразу не появляется, то вызывают кристаллизацию потиранием палочкой стенки пробирки. Переносят немного кристаллов гидросульфитного соединения ацетона на предметное стекло и рассматривают их форму под микроскопом.

Часть полученного вещества обрабатывают в пробирке соляной кислотой при слабом нагревании и отмечают запах выделяющегося газа. Другую часть нагревают с 1 мл раствора щелочи; отмечают запах выделяющихся паров и испытывают их горючесть.

Опыт 12. Взаимодействие ацетона с сульфитом натрия

К 1 мл раствора сульфита натрия (5-10% водный раствор) добавляют каплю раствора фенолфталеина; если появляется розовая окраска, то её уничтожают, осторожно добавляя несколько капель (без избытка) разбавленной серной кислоты (0,1-0,2 н. раствор).

В другую пробирку помещают 1 мл воды и каплю раствора фенолфталеина. Затем вносят в обе пробирки по 1-2 капли ацетона. Интенсивное покраснение жидкости, т.е. появление гидроксильных ионов, наблюдается лишь в смеси, содержащей сульфит натрия. Напишите уравнение реакции.

Опыт 13. Образование иодоформа из альдегидов и кетонов

К 1-2 мл разбавленного водного раствора исследуемого вещества (ацетон, ацетальдегид, формальдегид) добавляют 1 мл раствора йода и затем несколько капель раствора щелочи до исчезновения окраски. В некоторых растворах немедленно и без нагревания образуется желтый осадок иодоформа с характерным запахом.

Занятие № . Тема « Карбоновые кислоты и их производные»

Вопросы семинарского занятия. Классификация карбоновых кислот в зависимости от природы радикала и количества карбоксильных групп.

Монокарбоновые кислоты. Гомологический ряд. Изомерия и номенклатура (тривиальная, рациональная, систематическая).

Электронное строение карбоксильной группы: распределение электронной плотности (*J*- и *M*-эффекты) и ее влияние на химические свойства карбоновых кислот. Подвижность α -водородного атома. Карбоксилат-ион, причины его устойчивости.

Физические свойства карбоновых кислот. Ассоциация и диссоциация. Кислотные свойства карбоновых кислот. Сравнение кислотных свойств органических кислот, воды, спиртов. Зависимость кислотности карбоновых кислот от строения углеводородного радикала, характера и положения заместителей в алкильной цепи. Константа кислотности pK_{α} .

Химические свойства: кислотные свойства (получение солей карбоновых кислот, ангидридов); основные свойства (реакция этерификации, галогенирования, аммонолиз); реакции по α -атому углерода (галогенирование по α -, β - и γ - атому углерода, реакция Геля-Фольгарда-Зелинского). Отношение к окислению. Получение надкислот.

Методы синтеза: окисление первичных спиртов, альдегидов и кетонов, алкенов, алкинов; гидролиз нитрилов и других производных карбоновых кислот; синтез на основе магнийорганических соединений, синтеза на основе малонового и ацетоуксусного эфиров. Получение муравьиной и уксусной кислот (промышленные способы их получения).

Электронное строение и реакционная способность производных карбоновых кислот в реакциях S_N . Понятие о реакциях ацилирования и ацилирующих агентах.

Производные карбоновых кислот. Галогенангидриды. Номенклатура. Методы получения (взаимодействие с галогенидами фосфора, тионилхлоридом) и реакционная способность галогенангидридов.

Химические свойства: взаимодействие с нуклеофильными реагентами (вода, спирт, аммиак, амины, гидразин, металлоорганические соединения). Восстановление до альдегидов (по Розенмунду) и комплексными гидридами металлов. Взаимодействие с диазометаном (реакция Арндта-Айстерта). Значение галогенангидридов.

Ангидриды: физические свойства и классификация ангидридов. Получение ангидридов (дегидратация кислот, ацилирование солей карбоновых кислот).

Химические свойства: взаимодействие с нуклеофильными реагентами (вода, спирт, аммиак, алкиламины). Ангидриды как ацилирующие агенты аминов и углеводов. Реакция Перкина. Значение ангидридов.

Сложные эфиры. Методы синтеза: этерификация карбоновых кислот (механизм), ацилирование спиртов и их алкоголятов ацилгалогенидами и ангидридами, алкилирование карбоксилат-ионов, алкоголиз нитрилов, взаимодействие кислот с диазометаном.

Химические свойства: гидролиз (механизм кислотного и основного катализа), аммонолиз, переэтерификация; восстановление до спиртов (реакция

Буво-Блана) и альдегидов комплексными гидридами металлов; взаимодействие с магний- и литийорганическими соединениями; сложноэфирная конденсация (реакция Кляйзена). Значение сложных эфиров.

Амиды. Классификация (первичные амиды, имиды, триациламины). Электронное строение амидов и его влияние на кислотные и основные свойства незамещенных и N-замещенных амидов.

Методы синтеза: ацилирование аммиака и аминов, пиролиз карбоксилатов аммония, гидролиз нитрилов. Синтез циклических амидов-лактамов.

Химические свойства: гидролиз (в щелочной и кислой средах), восстановление до аминов, дегидратация амидов. Понятие о секстетных перегруппировках. Перегруппировка Гофмана, Курциуса. Взаимодействие амидов с азотистой кислотой (реакция Буво). Значение амидов.

Нитрилы. Методы получения (дегидратация амидов, восстановление аминов). *Химические свойства:* гидролиз, аммонолиз, восстановление до аминов, взаимодействие с магний- и литийорганическими соединениями, реакция Риттера.

Соли. Методы синтеза (взаимодействие карбоновых кислот с металлами, их оксидами, гидроксидами, солями и гидридами). Использование солей карбоновых кислот в синтезе алканов (реакция Кольбе), алкилгалогенидов (реакция Бородина-Хунсдиккера), амидов, кетонов, галогенангидридов. Соли высших жирных кислот (ВЖК) и их применение для производства мыла и синтетических моющих средств.

Занятие № . Лабораторная работа № 17.

Физические и химические свойства карбоновых кислот

Оборудование: конго красная бумажка, лед или снег с солью, стеклянные палочки, газоотводные трубки, штатив для широких пробирок, стаканы, водяная баня, стаканы, колбы на 100 мл, обратный воздушный холодильник, фильтровальная бумага, лучинка, бюретки, медная проволочка.

Реактивы: гидроксид натрия (разб, 25%, 0,1н), карбонат натрия (10%), цинк (кусочки), хлорид железа (III), перманганат калия (раствор), известковая (баритовая) вода, индикаторы: лакмус (раствор), метилоранж, фенолфталеин; кислоты: уксусная (конц), серная (конц, разб), азотная (конц) соляная - серная - уксусная (одинаковой концентрации), фумаровая (крист), винная (крист), хлоруксусная, стеариновая (крист), олеиновая, трихлоруксусная, щавелевая, янтарная (крист), молочная (конц), муравьиная (конц); эфир, сыворотка от простокваши, фенол (крист, водный), глицерин (5-10% водный).

Опыт 1. Физические свойства карбоновых кислот

А. Определите агрегатное состояние и запах всех имеющихся в наличии карбоновых кислот. Данные занесите в таблицу по мере усложнения углеродного скелета.

кислоты (разб). При действии слабых кислот бумажка конго окрашивается в коричнево-черный, а при действии самых сильных - в устойчивый синий цвет. Исследуемые кислоты расположите в ряд по возрастающей степени кислотности. Чем можно объяснить такое расположение.

В таблицу вносят анные констант ионизации K_1 .

Получение карбоновых кислот

Опыт 2. Получение муравьиной кислоты из щавелевой кислоты

В широкую пробирку с пробкой, в которую вставлена изогнутая стеклянная трубка (длина отогнутого конца 12-15 см.), помещают 5 г щавелевой кислоты и 5 мл глицерина. Закрепив пробирку наклонно в лапке штатива, осторожно нагревают смесь; щавелевая кислота растворяется, затем начинается обильное выделение газа. Когда в отводной трубке появятся первые капли перегоняющейся жидкости, приостанавливают нагревание и вводят в пробирку еще два грамма щавелевой кислоты. Снова присоединяют отводную трубку и погружают её конец (почти до дна) в пробирку - приемник с 1-2 мл воды, охлаждаемую в стакане с водой (рис. 11). Продолжают нагревать смесь, следя, чтобы её не перебрасывало, и собирают в приемнике отгоняющуюся муравьиную кислоту. Нагревание ведут до тех пор, пока смесь глицерина и щавелевой кислоты не почернеет, после чего разбирают прибор. Собранный в приемнике раствор муравьиной кислоты (3-4 мл) используют для опыта 76. Напишите уравнение реакции.

Опыт 3. Получение феноксиуксусной кислоты

В колбе на 100 мл, снабженной обратным воздушным холодильником, смешивают 1.5 г фенола, 15мл 25% раствора гидроксида натрия и 3.6 г хлоруксусной кислоты (осторожно вызывает ожог!) и нагревают на кипящей водяной бане 1 ч. Реакционную смесь охлаждают, подкисляют (9 мл) 10% соляной кислотой до $pH=3-5$ по конго красному и экстрагируют эфиром порциями по 8 мл; эфирной вытяжки в стакане осторожно смешивают с 20 мл 10% раствора карбоната натрия, после прекращения выделения углекислого газа встряхивают смесь в делительной воронке. Эфирный слой отбрасывают, а водный медленно и осторожно при размешивании в стакане подкисляют конц. соляной кислотой до $pH=3-5$ (по конго красному). Выпавшую фенолуксусную кислоту отфильтровывают и промывают водой на фильтре. Сушат на воздухе.

Уравнение реакции запишите, укажите продукты реакции.

Химические свойства

Опыт 4. Сила кислот

В три пробирки помещают кусочки цинка и приливают равные количества соляной, серной и уксусной кислот (одинаковые концентрации). Отмечают в какой из них реакция идет быстрее (с уксусной кислотой раствор подогревают). Уравнение реакции с уксусной кислотой запишите.

Опыт 5. Взаимодействие с хлоридом железа (III)

При добавлении хлорида железа к растворам некоторых карбоновых кислот (в частности уксусной) образуется окрашенный коллоидный раствор или осадок основной соли. Последняя образуется в результате гидролиза соответствующих солей железа. Наиболее характерна эта реакция для α -оксикислот, дающих с хлоридом железа интенсивное ярко-желтое окрашивание в результате образования комплексных солей железа. (При этом α -оксикислота связывая железо, разрушает фенолят и фиолетовая окраска раствора переходит в желтую). Опыт проводят с разбавленными растворами кислот. К 1-2 мл раствора каждой кислоты (уксусная, щавелевая, кислая сыворотка от простокваши или творога) добавляют по 2-3 капли раствора хлорида железа, содержащего фенол. (Для этого перед опытом прибавляют к раствору хлорида железа несколько капель насыщенного водного раствора фенола до появления фиолетовой окраски). В растворах появляется характерное окрашивание. Отметить цвет растворов.

Пробирку с уксусной кислотой после образования уксуснокислого железа $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Fe}$ кипятят, отмечают происходящие изменения. Гидролиз в этом случае проходит в значительной степени, так как соль образована слабым основанием и сравнительно слабой кислотой. Уравнение реакции запишите.

Опыт 6. Взаимодействие кислот со щелочами

Отвешивают около 0.2 г исследуемой кислоты с точностью не менее чем 0.001 г. Навеску переносят в стаканчик или коническую колбу емкостью 50-100 мл, добавляют 15-30 мл воды, 1-2 капли раствора фенолфталеина и полученный раствор титруют раствором щелочи при встряхивании до появления не исчезающей розовой окраски. Находят эквивалент исследуемой кислоты по формуле:

$$Э = \frac{\text{навеска в г} \times 1000}{\text{число мл 1н щелочи}}$$

Для проверки повторяют титрование с новой навеской кислоты.

Опыт 7. Различие в окисляемости органических кислот

А. Готовят водные растворы исследуемых органических кислот, смешивая 0.05 – 0.1 г кислоты и 1-2 мл воды (если кислота не растворяется, при обычной температуре смесь нагревают). К каждому из полученных растворов добавляют по 1 мл разбавленной серной кислоты и раствор перманганата калия по каплям. Различие в ходе окисления отчетливо обнаруживается по изменению окраски раствора сразу же или при стоянии в течении нескольких минут.

Одноосновные предельные кислоты нормального строения, за исключением муравьиной кислоты, устойчивы по отношению к окислителям. Недостаточно чистая уксусная кислота может содержать окисляющие примеси и несколько изменить окраску раствора перманганата калия. Муравьиная кислота, являющаяся по своему строению также и альдегидом, легко окисляется с образованием двуокиси углерода и воды. Напишите уравнение реакции.

Б. В пробирку с газоотводной трубкой наливают 0.5-1мл муравьиной кислоты, 1мл разбавленной серной кислоты и 1-2 мл раствора перманганата калия. Конец газоотводной трубки погружают в другую пробирку (почти до дна), содержащую 1-2 мл известковой (баритовой) воды, и осторожно нагревают смесь до начала кипения.

Окрашенная перманганатом калия жидкость в первой пробирке быстро обесцвечивается, а во второй пробирке появляется осадок или муть (образуется карбонат кальция или бария). Напишите уравнение реакции.

Опыт 8. Горение

Налить в пробирку немного уксусной кислоты и нагреть. При 118°C кислота кипит. Продолжая нагревание, поджигают пары лучинкой. Они горят слабо светящимся пламенем. Запишите уравнение реакции горения уксусной кислоты.

Опыт 9. Разложения и изомеризация кислот

А. *Разложение муравьиной кислоты серной кислотой.* В пробирке с гибкой газоотводной трубкой осторожно смешивают 1мл конц. серной кислоты и 0.5 мл муравьиной кислоты или 1 г ее соли. Выделяющуюся при комнатной температуре или слабом нагревании окись углерода собирают над водой и в пробирке сжигают, пламя окиси углерода имеет характерный голубой цвет. Если реакция не прекратилась, зажигают газ у отверстия газоотводной трубки.

Б. Разложение щавелевой кислоты при нагревании

Около 1-2 г щавелевой кислоты нагревают в пробирке с газоотводной трубкой, оттянутый конец которой опущен в другую пробирку, содержащую 1-2 мл известковой (баритовой) воды. Когда начнется непрерывное выделение пузырьков газа, трубку вынимают из жидкости и поджигают у её отверстия выделяющийся газ. Содержащаяся в нём окись углерода сгорает характерным голубым пламенем.

Опыт 10. Изомеризация олеиновой кислоты в элаидиновую

В пробирку помещают 2 мл олеиновой кислоты и кусочек очищенной и смятой в комок медной проволоки (около 0,1-0,2г) и добавляют 1 мл конц. азотной кислоты. Закрывают пробирку пробкой и осторожно встряхивают, чтобы выделяющиеся при взаимодействии азотной кислоты с медью окислы азота лучше поглощались олеиновой кислотой. Содержимое пробирки разогревается. Время от времени приоткрывают пробирку, чтобы не допустить возрастания давления внутри пробирки. Через несколько минут, когда вспенивание от выделения газов почти прекратится, плотно закрывают пробирку и оставляют ее в штативе. Примерно через 1 ч вспенившийся слой олеиновой кислоты над посиневшим водно-кислотным слоем сильно загустевает или затвердевает и при опрокидывании пробирки не выливается. Напишите уравнение реакции.

Лабораторная работа № 18. Производные карбоновых кислот

Оборудование: водяная баня, пипетки, лакмусовая бумажка, колбы, обратный холодильник, фарфоровые чашки, фильтровальная бумага, термометр, бюретки, колба коническая, предметные стекла, стаканы, бюретки.

Реактивы: сульфат кальция (0,2%), ацетат свинца (2-3%), сажа, гидросульфат калия или сульфат натрия (порошок), хлорид натрия, хлорид железа, бромная вода, перманганат калия (раствор), йод (спиртовой раствор), спирты: этанол, пентанол, бутанол; кислоты: уксусная, серная (конц, разб), соляная; гидроксид натрия (конц., 0,1), фенолфталеин, бензин, эфир, жир, сливочное и растительное масло, топленое масло, семена подсолнечника, крахмал (раствор), олифа, хлороформ, четыреххлористый углерод.

Опыт 1. Образование и гидролиз сложных эфиров

А. Смешивают в двух пробирках по 2 мл спирта и по 2 мл ледяной уксусной кислоты. Во вторую пробирку добавляют 0,5 мл конц. серной кислоты. Встряхнув пробирки, помещают их на 10 мин в горячую (60-70°C, но не кипящую) водяную баню, следя за тем, чтобы жидкость в пробирках не кипела.

Затем охлаждают обе пробирки в холодной воде и добавляют в каждую по 2 мл воды. Отмечают запах образовавшегося сложного эфира и разницу в объёмах отслаивающегося и всплывающего слоя эфира в первой и второй пробирках. Поверхность слоев эфира и воды лучше заметна при осторожном покачивании пробирки. Затем добавляют по 3 мл раствора хлорида натрия и наблюдают изменение объема эфирного слоя.

Б. Сняв пипеткой часть отслоившегося алкилацетата, помещают примерно равные его количества (по 6-8 капель) в три чистые пробирки. Приливают во все пробирки по 1 мл воды и добавляют во вторую пробирку 1-2 капли разб. серной кислоты, а в третью - 1-2 капли концентрированного раствора щелочи. Нагревая при встряхивании одновременно все пробирки в горячей (60-70°C) воде, отмечают различие в скорости исчезновения капель, а также запах сложного эфира во всех трёх пробирках.

Образовавшийся эфир используют в следующем опыте. Запишите уравнение реакции.

Опыт 2. Омыление сложных эфиров

Омыление эфиров в очень сильной степени ускоряется в присутствии щелочей, так как они связывают (превращают в соль) образующуюся кислоту, вследствие чего реакция идет до конца в сторону разложения эфира.

А. В три пробирки помещают по несколько капель уксусноэтилового эфира. В одну пробирку приливают воду в таком количестве, чтобы эфир только растворился в ней, в другую пробирку приливают раствор щелочи, в третью - раствор соляной кислоты. Пробирки встряхивают и оставляют стоять или нагревают на водяной бане и убеждаются, что в пробирке со ще-

лостью запах эфира быстро исчезает; в пробирке с кислотой он ослабевает, а в пробирке с водой остается без изменений.

В пробирке с кислотой удастся обнаружить пары уксусной кислоты с помощью влажной лакмусовой бумажки. В пробирке с водой не удастся обнаружить кислоту даже в растворе.

Б. В колбочку наливают 1 мл уксусноэтилового эфира и растворяют его в воде (~20 мл). Убеждаются, что раствор не изменяет окраски лакмуса. Добавляют к раствору в колбе 2-3 капли фенолфталеина и немного раствора гидроксида натрия, так чтобы только появилось исчезающее при взбалтывании розовое окрашивание. Закрывают колбу пробкой с обратным холодильником и смесь нагревают до кипения, после чего дают смеси остыть. Окраска фенолфталеина исчезает, так как щелочь нейтрализуется образующейся при гидролизе кислотой. Добавляют еще несколько капель щелочи и снова нагревают смесь до исчезновения окраски.

Прибавляя к образующемуся нейтральному раствору раствор хлорида железа, убеждаются в появлении уксусной кислоты при гидролизе эфира.

Занятие № . Тема «Непредельные и дикарбоновые кислоты

Вопросы семинарского занятия. Классификация, гомологический ряд и физические свойства. Основные представители непредельных кислот: акриловая, метилакриловая, метакриловая, олеиновая, линолевая, линоленовая. Получение непредельных карбоновых кислот: из акрилонитрила (гидролиз), из ацетилена (реакция Реппе), из ацетона, из ацетальдегида и малоновой кислоты.

Химические свойства. Реакция присоединения по С=C связи (с водой, соляной кислотой, аммиаком), реакция Михаэля, реакции полимеризации (полиакрилонитрил, полиметилакрилат), миграция С=C связи.

Высшие жирные непредельные кислоты (линолевая, линоленовая, арахидоновая). Липиды, жиры и масла. Понятие о «высыхающих» эфирных и жирных маслах. Жиры и входящие в их состав кислоты. Гидрогенизация и омыление жиров.

Дикарбоновые кислоты. Гомологический ряд, номенклатура. Особенности физических свойств дикарбоновых кислот.

Методы синтеза: окисление гликолей, глиоксаля, оксикислот, циклических спиртов и кетонов; из галогензамещенных карбоновых кислот.

Строение: взаимное влияние карбоксильных групп на химические свойства.

Химические свойства: получение кислых и средних солей, эфиров.

Основные представители: щавелевая (промышленный синтез, декарбоксилирование в различных условиях, диэтилоксалат в сложноэфирной конденсации), малоновая кислота - конденсация с альдегидами (реакция Кневенегеля), реакция Михаэля, синтезы на основе малонового эфира (синтезы Конрада) – алкилирование, ацилирование и удлинение цепи). Янтарная кис-

лота (её производные: ангидрид, амид, N-бромсукцинимид). Адипиновая кислота (конденсация Дикмана). Ацилоиновая конденсация как метод синтеза средних и макроциклов.

α,β -Непредельные дикарбоновые кислоты. Фумаровая и малеиновая кислоты; методы их синтеза (дегидратация β -оксикислот, реакция Кневенгеля, реакция Виттига, реакция Перкина).

Химические свойства: реакции присоединения по C=C связи. Стереохимия присоединения галогена и гидроксирования перкислотами по Вагнеру (с перманганатом калия).

Занятие № . Лабораторная работа № 20. Высшие жирные кислоты

Оборудование: пробирки, плитка, водяная баня, пипетки, бюретки, воздушный холодильник, фарфоровые чашки, фильтровальная бумага, термометр, колба коническая, предметные стекла, стаканы, лёд (снег), стеклянные палочки.

Реактивы: дисциплированная вода, оксид свинца (оксид марганца), сульфат кальция (0,2%), ацетат свинца (2-3%), гидросульфат калия или сульфат натрия (порошок), хлорид натрия (насыщ. раствор, крист), бромная вода, йод (спиртовой раствор), фенолфталеин, этиловый спирт, гидроксид натрия (конц, 0,01), семена подсолнечника, растворители: бензин, эфир, четыреххлористый углерод; жир (свежий, прогорклый), сливочное и растительное масло, льняное масло, олифа, крахмал (раствор),.

Опыт 1. Растворимость жиров

В 4 пробирки наливают по 1 мл воды, спирта, бензина, эфира и помещают по одинаковому кусочку жира (или несколько капель растительного масла). Пробирки встряхивают и наблюдают, где лучше растворяется жир. Пробирки, где растворение идет плохо, подогревают. Убеждаются, что в воде жир не растворяется даже при нагревании.

Опыт 2. Экстрагирование жиров и масел

Растворимостью жиров и масел в органических растворителях пользуются для извлечения их из отходов скотобоен, из семян, а также для удаления жировых пятен с одежды и т.д. В качестве растворителей используются, кроме указанных выше веществ, дихлорэтан, четыреххлористый углерод, трихлорэтилен и другие.

В пробирку помещают 1 г измельченных в ступке семян подсолнечника, приприливают 5 мл бензина и присоединяют воздушный холодильник. Содержимое пробирки энергично взболтайте и нагрейте 5 мин на водяной бане, периодически продолжая взбалтывание, затем слейте жидкость в фарфоровую чашку и поставьте её на кипящую баню. После испарения растворителя в чашке остаются капельки масла, которые можно перенести на фильтровальную бумагу.

Опыт 3. Плавление и затвердевание жиров

Жиры представляют собой смесь различных веществ - эфиров глицерина, потому что они, как и нефть, не имеют постоянной $T_{кип}$ и $T_{пл}$, при которой плавящийся жир превращается в прозрачную жидкость. Температурой застывания считается та максимальная температура, при которой происходит затвердевание жира.

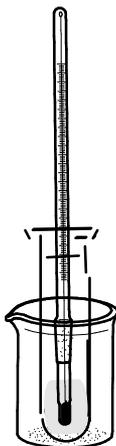


Рис. 18. Прибор для измерения $T_{пл}$ и $T_{затв}$ жиров.

Определение $T_{кип}$ и $T_{пл}$ жира проводят в приборе, изображенном на рисунке 18. В пробирку помещают 2-4 г жира и термометр, шарик которого находится в жире. Нагревают пробирку с жиром в стакане с водой. Наблюдают, когда начинается плавление жира, и отмечают в качестве $T_{пл}$ ту, при которой жидкий жир становится прозрачным.

Для определения $T_{затв}$ в пробирку наливают растительное масло и охлаждают его в стакане со снегом. Масло перемешивают, чтобы охлаждение его было более равномерным. Когда масло начнет затвердевать, понижение столбика ртути вначале прекращается, затем немного повышается, после чего снова начинает падать. Максимальную температуру отмечают как $T_{затв}$ масла.

Опыт 4. Реакции непредельных жиров

Масла содержат в своем составе глицериды непредельных кислот – олеиновой, линолевой и другие. Они поэтому обесцвечивают бромную воду, присоединяя бром по месту $C=C$ связи, и обесцвечивают раствор перманганата калия.

А. В пробирку наливают 5 мл растительного масла и концентрированный раствор бромной воды. При встряхивании пробирки бром обесцвечивается, образуется твердый продукт, присоединение брома к глицериду.

Б. Кроме брома, к непредельным жирам по месту $C=C$ связи присоединяется хлор и иод. К 3-5мл растительного масла прибавляют 5 капель спиртового раствора иода. Встряхивают смесь и прибавляют к ней раствор крахмала. Синее окрашивание не образуется, так как иод вступил в реакцию с жиром.

Реакцию с йодом используют на практике для характеристики жиров, так как по количеству расходуемого иода на насыщение $C=C$ связей по так называемому **иодному числу** можно судить о степени непредельности жира.

Уравнение реакций запишите с любым глицеридом непредельной кислоты.

Опыт 5. Оценка степени непредельности жиров

Опыт проводят одновременно с несколькими различными жирами; твердые жиры предварительно нагревают до разжижения.

В сухой пробирке растворяют каплю каждого из исследуемых жиров в 1 мл четыреххлористого углерода, после чего добавляют при встряхивании

раствор брома из бюретки со стеклянным краном или градуированной пипетки до прекращения исчезновения окраски.

Сравнивают объемы раствора брома, необходимые для достижения одинакового светло-оранжевого окрашивания растворов различных жиров, и располагают исследуемые жиры в ряд по возрастающей степени неопределенности.

Опыт 6. Определение содержания кислот в жирах

В жирах обычно всегда содержится некоторое количество свободных жирных кислот. Количество кислот возрастает при длительном хранении жиров вследствие частичного их разложения. С разложением жиров связано их прогоркание. О количестве кислот в жире можно судить по количеству щелочи, идущей на нейтрализацию их в определенной навеске жира по так называемому **числу кислотности**. Можно поставить два параллельных опыта - определение числа кислотности в свежем и прогорклом масле.

В конической колбе растворяют 2 г животного масла в смеси 5 мл спирта и 5 мл эфира. К раствору прибавляют 2 капли фенолфталеина и титруют 0,1М раствором щелочи до появления розовой окраски, остающейся после взбалтывания жидкости. Вычисляют, сколько мл раствора щелочи расходуется в том и другом случае на нейтрализацию 100г жира. Убеждаются, что кислотное число прогорклого масла выше, чем свежего.

Опыт 7. Высыхающие и невысыхающие масла

Масла делятся на высыхающие (льняное, конопляное) и невысыхающие (оливковое). При высыхании происходит окисление и полимеризация масел в твердые эластичные продукты.

Высыхающие масла (льняное) составляют главную часть олифы, применяющейся в качестве связующего материала при нанесении масляных красок на окрашиваемую поверхность. Однако масла высыхают очень медленно (льняное 4-8 дней, подсолнечное 8-12 дней). Для ускорения высыхания к маслам прибавляют окислы некоторых металлов (MnO_4 , PbO и другие), сиккативы, катализирующие процесс окисления. Варкой масла с сиккативами получают олифу, высыхающую в течение нескольких часов.

Растирают на стекле в отдельности капли прованского, льняного масла и олифы. Подогревают капли в сушильном шкафу при $60-80^{\circ}C$. Через 30 мин олифа уже твердеет. Льняное масло твердеет только к следующему занятию (при н.у.), а прованское остается жидким.

При отсутствии олифы на стекло можно нанести тонкий слой порошка PbO и в него поместить каплю льняного масла. В этом случае масло затвердевает быстрее обычного. Объясните причину быстрого высыхания масел с использованием уравнений реакций.

Опыт 8. Омыление жиров

Опыт проводят одновременно с различными жирами. В широкую пробирку помещают 3 г жира, 3 мл спирта и 3 мл концентрированного раствора

щелочи, перемешивают смесь встряхиванием или при помощи палочки и нагревают пробирку на водяной бане до начала кипения. Смесь быстро становится однородной, и через 3-5 мин омыление уже полностью заканчивается. Через 15-20 мин проверяют полноту омыления, для чего отливают несколько капель смеси в пробирку, добавляют 5-6 мл дистиллированной воды (лучше горячей) и нагревают раствор при встряхивании на водяной бане или пламенем. Если проба растворяется в воде нацело, не выделяя капелек жира, омыление можно считать законченным; в противном случае продолжают нагревать смесь жира и щелочи еще несколько минут, после чего снова проверяют полноту омыления.

К полученной густой жидкости добавляют при перемешивании горячий насыщенный раствор поваренной соли. Жидкость мутнеет и выделяется слой мыла, всплывающий на поверхность. Раствором соли заполняют почти всю пробирку, чтобы высаленный слой мыла поднялся до ее отверстия. Дают смеси отстояться в течение нескольких минут на водяной бане, затем погружают пробирку почти до краев в стакан с холодной водой на 5-10 мин, при этом слой мыла затвердевает. Схематически изобразите химизм получения мыла.

Полученное мыло извлекают из пробирки палочкой или шпателем и используют для следующих опытов.

Опыт 9. Растворимость и обменные реакции мыла

А. В две пробирки помещают по 0,1-0,2 г одного мыла, полученного в предыдущем опыте и добавляют в обе пробирки дистиллированную воду: в одну пробирку 1 мл, а в другую 6-8 мл. Нагревая и встряхивая, переводят мыло в обеих пробирках в раствор, после чего охлаждают обе пробирки в стакане с холодной водой. Более концентрированный раствор мыла образует при этом плотный студень; разбавленный же раствор остается жидким и при встряхивании сильно пенится.

Мыло, приготовленное из растительного или коровьего масла, растворяется в воде значительно легче, чем мыло, приготовленное из сала.

Б. Полученный разбавленный, слегка опалесцирующий раствор мыла делят на три части и добавляют в таком же объеме в одну часть водопроводную воду, в другую - раствор сульфата кальция и в третью - раствор соли свинца. При введении двух последних растворов образуются белые осадки кальциевого и свинцового мыла; водопроводная вода, в зависимости от ее жесткости, дает муть или хлопья кальциевого и магниевого мыла. Во всех этих случаях жидкость над полученным осадком, в отличие от исходного раствора мыла, при встряхивании почти не образует пены. Объясните причину наблюдаемого явления.

Опыт 10. Гидролиз мыла

Около 0,5 г полученного высаливанием твердого мыла растворяют при нагревании в 4-5 мл дистиллированной воды и повторно высаливают горя-

чим насыщенным раствором хлорида натрия. Дав всплывшему мылу застыть, перекадывают его на фильтровальную бумагу и отжимают досуха.

Кусочек очищенного этим путем мыла помещают в сухую пробирку, приливают 1-2 мл спирта, взбалтывают и добавляют 1-2 капли раствора фенолфталеина. Затем осторожно, по стенке, вливают эту жидкость в другую пробирку с 3-5 мл воды и наблюдают изменение окраски на границе двух слоев.

Опыт 11. Эмульгирующие и моющие свойства мыла

Встряхивают при нагревании 0.1-0.2 г мыла с 6-8 мл дистиллированной воды, затем охлаждают и с полученным разбавленным раствором мыла проводят следующие опыты.

А. В две пробирки помещают по 1-2 капли жидкого масла и добавляют в одну пробирку 2 мл воды, а в другую – 2 мл раствора мыла. Сильно встряхнув обе пробирки до получения эмульсии масла, ставят их в штатив.

Эмульсия в чистой воде содержит довольно крупные капли масла и при состоянии быстро расслаивается; эмульсия, содержащая мыло, по виду похожа на молоко, она содержит очень мелкие капли масла и гораздо более устойчива.

Б. В Пробирке сильно встряхивают 8-10 мл воды с небольшим количеством тонкой сажи. Полученную взвесь сажи отфильтровывают через бумажный фильтр. Когда вода стечет, вынимают фильтр из воронки, разворачивают его и складывают снова так, чтобы покрытая прилипшей сажой внутренняя его поверхность оказалась снаружи, после чего снова вкладывают фильтр в воронку. Пропускают через этот фильтр в пустую пробирку или в стакан сначала несколько миллилитров чистой воды, а затем, дав воде стечь и сменив приемник, несколько миллилитров мыльного раствора. В первом случае фильтрат прозрачен, во втором - содержит много частиц сажи. Объясните причину наблюдаемого явления.

Опыт 12. Образование акролеина при разложении жира

В сухую пробирку помещают около 0.5 г бисульфата и каплю жидкого жира (или кусочек твердого жира). Встряхивая пробирку и слегка нагревая смесь, перемешивают, затем нагревают смесь на пламени более сильно, держа пробирку горизонтально. При этом смесь чернеет, выделяются пары воды и другие летучие продукты, имеющие резкий характерный запах акролеина. Запишите уравнения реакции образования акролеина.

Занятие №. . Тема «Ароматические карбоновые и сульфокислоты»
Вопросы семинарского занятия. Классификация и номенклатура. Строение. Влияние заместителей на константы диссоциации замещенных бензойных кислот. Константы Гаммета. Общие методы синтеза карбоновых кислот.

Бензойная кислота, её производные (хлористый бензоил, перекись бензоила, продукты замещения в ядре).

Надбензойная кислота - окислительный агент. Перекиси ацилов как инициаторы радикальных реакций и полимеризации.

Коричная кислота, её получение и свойства.

Антраниловая кислота: синтез, превращение в дегидробензол.

Салициловая кислота: синтез по Кольбе-Шмидту, получение производных по гидроксилу и карбоксилу. Лекарственные препараты на основе салициловой кислоты.

Фталевая и терефталевая кислоты, их производные (фталевый ангидрид, фталид, фталимид, его применение в синтезе Габриэля). Полиэфирные волокна. Конденсация фталевого ангидрида с фенолами: фенолфталеин, флюоресценция.

Ароматические сульфокислоты. Строение и реакционная способность моно- и дисульфокислот ароматического ряда.

Методы синтеза: сульфирование аренов (бензола, алкилбензолов, фенола, анилина, бензосульфокислоты, нафталина, антрацена). Сульфорирующие агенты. Обратимость и селективность сульфирования аренов. Соли арилсульфокислот в реакциях замещения с помощью электрофильных и нуклеофильных реагентов.

Химические свойства. Реакции сульфокислот с электрофильными реагентами. Синтез пикриновой, метаниловой, ортаниловой и сульфаниловой кислот.

Реакции сульфокислот с нуклеофильными реагентами: синтез фенола, *o*- и *p*-крезола, α - и β -нафтола, β -нафтилцианида.

Функциональные производные сульфокислот: хлорангидриды (получение алкиловых эфиров и амидов), амиды (натриевые соли, сульфамидные препараты - белый стрептоцид, альбуцид, сульфидин, сахарин, хлорамины). Тиофенолы. Значение сульфокислот и их производных.

Занятие № . Тема «Элементы стереохимии»

Вопросы семинарского занятия. Предмет и задачи стереохимии. Причины возникновения стереохимии как науки и её значение.

Оптическая изомерия. Понятие об асимметрическом атоме углерода, хиральности (элементы хиральности: центр, ось, плоскость, пространство), оптической активности и оптически активных соединениях, оптических изомерах.

Способы изображения пространственного строения органических соединений на плоскости. Проекционные формулы Фишера (их построение и правила обращения с ними.)

Номенклатура. σ -Энантиомеры. Конфигурационные стандарты Розанова. Изомеры *L*- и *D*-ряда. σ -Энантиомеры с несколькими асимметрическими атомами. Антиподы, энантиомеры, диастереомеры. Рацематы и мезомерные формы. Расщепление рацематов. Работы Пастера. *R*, *S*-Номенклатура (правило Канна-Ингольда-Прелога). π -Диастереомеры. *цис*-, *транс*-; *Z*- и *E*-; *син*- и *анти*- номенклатура.

Динамическая стереохимия. Понятие о стереоспецифических, стереоселективных реакциях. Взаимосвязь механизма реакции и стереохимии продуктов. Вальденовское обращение в реакциях S_N-2 . *Цис-* и *транс-*присоединение к олефинам (A_E)

Асимметрический синтез (Фишер, Морквальд, Маккенз). Хиральные и прохиральные молекулы. Частично и абсолютно асимметрический синтез и его значение

Занятие № . Тема «Окси-, оксо- и аминокислоты»

Вопросы семинарского занятия. Классификация и номенклатура. Природные оксикислоты (гликолевая, яблочная, винная, молочная, виноградная, лимонная)

Методы синтеза: α -оксикислот (циангидриновый синтез, восстановление карбонильных соединений, гидролиз производных карбоновых кислот), β - (окисление альдолей, восстановление карбонильных соединений, гидратация карбоновых кислот, реакция Реформатского), γ - (гидратация лактонов).

Химические свойства: реакции по -ОН и -СООН группам. Зависимость свойств (кислотность, отношение к минеральным кислотам, поведение при нагревании) оксикислот от их строения. *W*-Лактоны. Значение оксикислот.

Угольная кислота и её производные: получение и основные свойства. Фосген, мочевины и её производные, эфиры угольной кислоты, изоцианаты, уретаны, семикарбазид, ксантогенаты.

Оксокислоты. Классификация и номенклатура. Влияние электронного строения на кислотность и химические свойства оксокислот.

α -Оксокислоты. Глиоксиловая и пировиноградная: методы синтеза и их специфические свойства (окислительно-восстановительные превращения, отношение к нагреванию).

β -Оксокислоты: причины многообразия и неустойчивости. Ацетоуксусный эфир (АУЭ): получение, строение и причины высокой реакционной способности. Кето-енольная таутомерия (*Z*, *Z*-и *E*, *E*-конфигурации и *U*, *W*, *2S*-конформации). Реакции АУЭ по енольному типу: *O*- и *C*-алкилирование, ацилирование реагента и растворителя, взаимодействие с галогенами и галогенангидридами.

Реакции по кетонному типу (взаимодействие с гидразином, гидроксиламином, цианистым калием, бисульфитом натрия). *СН*-Кислотность АУЭ (взаимодействие с альдегидами, эфирами непредельных кислот). Кетонное и кислотное расщепление АУЭ, нитрозирование. Значение оксокислот.

Аминокислоты. Классификация и номенклатура, основные представители. α -Аминокислоты, их строение, свойства, общие методы получения. Реакции аминокислот с участием каждой из функциональных групп (получение сложных эфиров, хлорангидридов; ацилирование, алкилирование, взаимодействие с азотистой кислотой). Отношение α -, β - и γ - аминокислот к нагреванию. Лактамы. Капролактамы. Пептиды. Представление о строении белков. Значение аминокислот.

Занятие № . «Лабораторная работа № 19.

Окси- и аминокарбоновые кислоты

Оборудование: газоотводные трубки, стаканы, хроматографическая бумага, чаши Петри, циркуль, капиллярные пипетки, шприцы, пульверизатор, электроплитки (или термостат).

Реактивы: хлорид железа (III), перманганат калия (раствор), известковая вода, иод (раствор), гидроксид натрия (10%); индикаторы: метилоранж, метиловый красный, лакмус; оксид меди (крист), сульфат никеля (раствор), кислоты: уксусная (конц), серная (конц, раствор), щавелевая (крист), лимонная (крист, раствор), винная (крист), молочная (конц), аминоксусная (глици, 2%, 1%), аланин, глутаминовая, фенилаланин; сыворотка от простокваши формалин, нингидрин (0,1%, 0,5% в ацетоне), растворитель (н-бутиловый спирт:вода:уксусная кислота (4:5:1), фенол (насыщ. раствор).

Оксикислоты

Опыт 1. Реакция оксикислот с хлоридом железа (III). Перед опытом добавляют к раствору хлорида железа (III) несколько капель насыщенного водного раствора фенола до появления фиолетовой окраски.

Опыт проводят с разбавленными водными растворами кислот (несколько капель или кристаллов (0.05-0.1 г) каждой из исследуемых кислот взбалтывают с 1-2 мл воды в пробирке, если кислота не растворяется при обычной температуре, смесь нагревают. К 1-2 мл раствора каждой исследуемых кислот, а также сыворотке из молочных продуктов добавляют по 2-3 капли раствора хлорида железа (III), содержащего фенол. В растворах оксикислот и в сыворотке появляется ярко-желтая окраска, иногда с зеленоватым оттенком. С использованием уравнений реакций объясните появление характерной окраски.

Опыт 2. Разложение молочной кислоты концентрированной серной

Смесь равных объемов (по 0.5-1 мл) молочной кислоты и концентрированной серной кислоты осторожно нагревают в пробирке с газоотводной трубкой. Выделяющуюся окись углерода собирают над водой в пробирки и поджигают сначала в пробирках, затем у отверстия газоотводной трубки.

Опыт 3. Окисление молочной кислоты в кислой среде

В пробирку с газоотводной трубкой помещают 0.5-1 мл молочной кислоты, равный объем разбавленной серной кислоты и 1-2 мл раствора перманганата калия. Закрепив пробирку наклонно в лапке штатива, погружают конец газоотводной трубки в пробирку-приемник с 1-2 мл воды (рис. 11), охлаждаемую в стакане с водой; конец трубки должен быть погружен в воду. Осторожно нагревают быстро обесцвечивающуюся смесь почти до кипения. Выделяющийся газ проходит через воду в приемник. Через несколько минут прекращают нагревание и разбирают прибор.

Полученный в пробирке-приемнике водный раствор летучих продуктов реакции имеет запах уксусного альдегида и дает характерные реакции на альдегиды. Запишите уравнения реакций.

Опыт 4. Разложение лимонной кислоты конц. серной кислотой

В пробирку с газоотводной трубкой помещают 1 г лимонной кислоты и приливают 2 мл концентрированной серной кислоты.

Пробирку закрепляют наклонно в лапке штатива; готовят еще две пробирки: в одну из них (А) наливают 2-3 мл прозрачной известковой (баритовой) воды, в другую (Б) - такое же количество раствора йода с добавлением нескольких капель раствора щелочи до почти полного обесцвечивания раствора йода.

Осторожно нагревают пламенем горелки смесь лимонной и серной кислот. Масса начинает пениться; при приближении пламени к отверстию отводной трубки выделяющиеся летучие продукты загораются голубым пламенем, характерным для окиси углерода. Не прекращая нагревание, погружают газоотводную трубку сначала в пробирку А, где образуется муть и осадок углекислой соли, а затем в пробирку Б, и наблюдают образование йодоформа при комнатной температуре. Уравнения реакций запишите.

Аминокислоты.

Опыт 5. Свойства аминокислот

А. Отношение моноаминомонокарбоновых кислот к индикаторам. В три пробирки наливают по 1 мл 2% раствора аминокислоты (глицина) и добавляют по 2 капли растворов индикаторов: в одну пробирку - метилового оранжевого, в другую - метилового красного, в третью - лакмуса.

Меняется ли окраска индикаторов? Объясните результаты опыта.

Б. Реакция аминокислоты с формальдегидом. В пробирку к 2 мл 2% раствора аминокислоты прибавляют 1 каплю индикатора метилового красного. Раствор окрашивается в желтый цвет. (Этот индикатор применяют для обнаружения в растворах кислот: в кислой среде в интервале $pH=4.2-6.2$ желтая окраска индикатора меняется на красную.) Водный раствор аминокислоты имеет нейтральную реакцию. Укажите причину.

Добавляют к раствору аминокислоты 1 мл нейтрализованного формалина. Желтая окраска раствора превращается в красную, следовательно, реакция раствора стала кислой. Формальдегид присоединяется к аминогруппам, и связывает их; карбоксильные группы при этом освобождаются и обуславливают, кислую реакцию раствора.

Напишите уравнения реакций аминокислоты с 1 моль формальдегида (образование N-монооксиметиламиноуксусной кислоты) и с 2 моль формальдегида (образование N,N-диоксидиметиламиноуксусной кислоты).

В. Образование медной соли аминокислоты. В пробирке нагревают при встряхивании смесь 0.5 г оксида меди (II) и 2-3 мл 2% раствора аминокислоты. Через 2-3 мин пробирку ставят в штатив. После от-

стаивания хорошо видна синяя окраска раствора. Отливают примерно 0.5 мл раствора и добавляют к нему 1-2 капли 10% раствора гидроксида натрия. Выпадает ли осадок гидроксида меди (II)? Укажите причину.

Остальную жидкость сливают с осадка оксида меди (II) в пробирку и охлаждают ее в стакане с ледяной водой. Постепенно выпадают кристаллы труднорастворимой медной соли аминоксусной кислоты. Образование комплексных окрашенных в синий цвет медных солей характерно для α -аминокислот.

Напишите уравнение реакции образования комплексной медной соли аминоксусной кислоты.

Г. Реакция α -аминокислот с нингидрином. Реакция с нингидрином очень чувствительна. Её применяют для качественного и количественного анализа α -аминокислот. Нингидрин разлагает α -аминокислоты на альдегиды, оксид углерода (IV) и аммиак. Аммиак конденсируется с избытком нингидрина и с продуктами его восстановления. Продукты конденсации окрашены в розово-фиолетовый цвет. Различные α -аминокислоты образуют окрашенные соединения, отличающиеся оттенком. Механизм реакции α -аминокислот с нингидрином рассматривается в курсе биохимии.

К 2мл 1% раствора аминоксусной кислоты приливают 2-3 капли 0.1% раствора нингидрина. Содержимое пробирки встряхивают и ставят в штатив. Через некоторое время появляется фиолетовая окраска с синеватым оттенком. Объясните причину появления окраски.

Опыт 6. Разделение аминокислот методом радикальной (круговой) распределительной хроматографии на бумаге

Для работы получают смесь аминокислот (неизвестных) и набор известных аминокислот (свидетелей). Перед началом работы необходимо вымыть руки с мылом, чтобы на хроматографической бумаге при опрыскивании раствором нингидрина не проявлялись пятна от рук. Бумагу для хроматографии можно брать и держать лишь кусочками фильтровальной бумаги. Прибор для радикальной хроматографии и вид хроматограммы представлены на рис. 17.

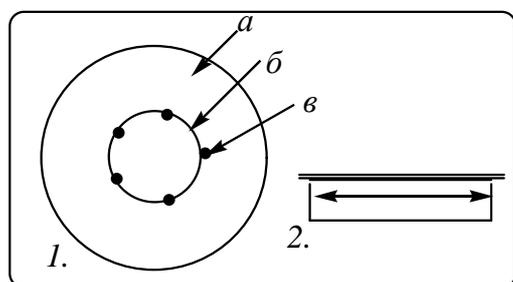


Рис. 17. 1. а) хроматографическая бумага, б) линия старта, в) точки аминокислот, 2. чашка Петри с помещённой в неё хроматограммой.

Из хроматографической бумаги вырезают круг, диаметр которого на 1.5 см больше диаметра чашки Петри, что способствует плотному прижатию к краям чашки и более равномерному радикальному распространению растворителя. Из центра его циркулем проводят окружность диаметром 1.5-2 см. На окружность на расстоянии 1.5-2 см друг от друга наносят капли (диаметром 2-3 мм) растворов известных

аминокислот «свидетелей» и исследуемой смеси. Для каждого раствора должен быть отдельный капилляр. Затем хроматограмму слегка подсушивают и

снова наносят капли всех растворов в те же точки. Эту операцию повторяют 3-4 раза. После приготовления хроматограммы ее подсушивают. В середине круга делают отверстие, куда вставляют фитиль из фильтровальной бумаги. Конец фитиля должен быть такой длины чтобы касаться растворителя, налитого в чашку Петри. Хроматограмму помещают на чашку Петри, содержащую растворитель (*n*-бутиловый спирт, вода и ледяная уксусная кислота в отношении 4:5:1). Хроматограмму вынимают из прибора раньше, чем растворитель приблизится к краям круга (на 0.5-1 см). Затем ее высушивают и опрыскивают раствором проявителя, дающего цветную реакцию с исследуемыми веществами. В данном случае хроматограмму проявляют опрыскиванием из пульверизатора раствором нингидрина. При этом он должен лишь смачивать хроматограмму, но не стекать с нее. После этого хроматограмму высушивают теплым воздухом - в термостате или над нагретой электроплиткой; необходимо следить, чтобы бумага не перегрелась и не обуглилась. После высушивания на бумаге проявляются пятна аминокислот, окрашенные в лилово-розовый цвет. Для закрепления пятен на бумаге хроматограмму смачивают раствором сульфата никеля. Качественный состав смеси устанавливают сравнением R_f компонентов смеси с R_f «свидетелей», вычисленных для данной хроматограммы по формуле:

$$R_f = \frac{\text{расстояние от линии старта до середины пятна вещества}}{\text{расстояние, пройденное растворителем от старта до фронта растворителя}}$$

Занятие № . Тема «Гетероциклические соединения»

Вопросы семинарского занятия. *Пятичленные гетероциклы.* Фуран, тиофен, пиррол. Электронное строение пятичленных гетероциклов и их ароматичность, диеновый характер, дипольный момент (по сравнению с бензолом). Молекулярные π -орбитали пятичленных гетероциклов. Предельные структуры (повышенная нуклеофильность). Номенклатура.

Важнейшие методы синтеза: общие способы получения (промышленный, цикл Юрьева). Специфические методы синтеза (синтез пирролов по Кнорру, реакция Чичибабина, из 1,4-дикарбонильных соединений и диолов, из бутана и серы).

Химические свойства. Зависимость химических свойств от природы гетероатомов. Реакции S_E-2 : нитрование, сульфирование, галогенирование, формилирование, ацилирование. Ориентация электрофильного замещения с точки зрения динамического и статического фактора. *Непредельный характер* (реакции гидрирования, диенового синтеза). Окисление: кислотно-основные свойства пятичленных гетероциклов. Ацидофобные свойства. Отношение к действию кислот. Конденсация пиррола с формальдегидом и муравьиной кислотой. Представление о строении и биохимической роли хлорофилла и гемоглобина. Фурфурол, его получение и использование в синтезе.

Индол, его синтез по Фишеру из фенилгидразина и кетонов. Химические свойства: восстановление, протонная подвижность водорода NH-группы;

реакции S_E в ядре (сравнение с поведением пиррола). Индолилмагнибромид, индолилнатрий, их реакции. Оксопроизводные индола, лактам-лактимная таутомерия. Роль соединений индола в природе. Индиго, его синтез.

Пятичленные гетероциклы с несколькими гетероатомами. Синтез и свойства пиразола и имидазола. Понятие о триазолах и тетразолах. Гистидин.

Шестичленные гетероциклы. Пиридин. Изомерия, строение, ароматичность. Предельные структуры. Физические свойства и нахождение в природе. Синтез хинолина из ацетиленов, акролеина и др.

Химические свойства. Реакции по атому азота: (причины проявления основных свойств), взаимодействие с водой, галогеналканами, оксидом серы, с минеральными и органическими кислотами. Соли пиридиния. N-окись пиридина, её использование в аналитической химии. Пути расщепления пиридинового кольца и его использование.

Реакции по ядру: электрофильное замещение (сульфирование, галогенирование, нитрование). N-Окись (предельные структуры). Нуклеофильные реакции пиридинов с амидом натрия (реакция Чичибабина), едким кали, фениллитием. Непредельный характер пиридина. Гидрирование в различных условиях. Пиперидин. Окисление пиридина и его гомологов. Никотиновая кислота, её производные и их значение. Реакции боковых цепей гомологов пиридина (α - и γ -метилпиридины). Винилпиридин. Окси- и аминопиридины. Таутомерия α -, γ -окси- и аминопиридинов. Витамины группы B₆ (пиридаксол, пиридоксаль, пиридоксамин). Алкалоиды (никотин, кониин).

Хинолин и изохинолин. Синтез из аминов по Скраупу и Дебнеру-Миллеру, из аминоарилкарбонильных соединений по Фриндлендеру. Поведение хинолина в реакциях окисления, восстановления, сульфирования, алкилирования. Окси-хинолины и их значение. Нуклеофильные реакции хинолина. Использование хинолина (лекарственные препараты, красители).

Шестичленные гетероциклы с несколькими гетероатомами. Пиримидины и пурины, их роль в природе. Урацил, тимин, цитозин - компоненты нуклеиновых кислот. Нуклеиновые кислоты (РНК, ДНК). Нуклеозиды и нуклеотиды.

Занятие № . Тема «Моносахариды»

Вопросы семинарского занятия. Роль углеводов в природе, классификация, номенклатура.

Моносахариды. Основные представители: глюкоза, манноза, арабиноза и другие. Классификация моноз на основе глюкозы (в зависимости от положения карбонильной группы, характера цепи, природы гетероцикла, расположения гликозидного гидроксильного, угла вращения поляризованного света).

Изомерия: понятие о стереоизомерах. Кето-енольная таутомерия. Эпимеризация моноз. Кольчато-цепная таутомерия. Замыкание фуранозного и пиранозного цикла. Формулы Колли-Толленса, Фишера, Хеуордса. Гликозидный (полуацетальный гидроксил), его специфические свойства. Аномеры.

Явление мутаротации. Конформационная изомерия пираноз. Аномерный эффект. Инверсия.

Способы получения моноз: гидролиз ди- и полисахаридов, циангидриновый синтез. Генетический ряд моноз.

Химические свойства. Реакции по открытой цепи: реакции окисления и восстановления (переход к альдоновым, сахарным, уроновым кислотам и многоатомным спиртам). Исчерпывающее окисление. Образование гидразонов и озаонов. Реакции укорочения и удлинения углеродной цепи.

Реакции по закрытой форме: получение сахаратов, гликозидов, реакции алкилирования и ацилирования, синтез сложных эфиров.

Занятие № . Тема «Полисахариды»

Вопросы семинарского занятия. Классификация. Основные представители дисахаридов (биозы): мальтоза, целлобиоза, лактоза, сахароза, трегалоза (и их роль в природе). Восстанавливающие и невосстанавливающие дисахариды. Отношение дисахаридов к окислителям, кислотное и ферментативное расщепление.

Полисахариды. Крахмал, целлюлоза, гликоген их роль в природе и практическое использование.

Химические свойства: гидролиз крахмала, реакции ацилирования и нитрования целлюлозы (их применение в промышленном масштабе). Качественные реакции на углеводы.

Лабораторная работа №21. Углеводы

Оборудование: фильтровальная бумага, аппарат Киппа, фарфоровые ступки с пестиками, водяная баня.

Реактивы: бромная вода; гидроксид натрия (10%), известковое молоко, сульфат меди (5%), реактив Фелинга (раствор А: сульфат меди в водном растворе (3,5 г $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в 50 мл, раствор Б: виннокислый калий-натрий в водно-щелочном растворе (17,3 г сегнетовой соли и 6 г едкого натра в 50 мл), реактив Селиванова (раствор 0,01г резорцина в смеси с 10 мл воды и 10 мл концентрированной соляной кислоты; применяют свежеприготовленным), нитрат серебра (раствор), аммиак (раствор), хлорид железа (III); кислоты: соляная (1:1), уксусная (конц); спирт:серная кислота (смесь 4:1); углеводы: глюкоза (крист, 20%, 2%, 1%), галактоза (крист, 1%), фруктоза (крист, 1%, 2%), сахароза (крист, 1%, 2%), мальтоза (крист, 2%), лактоза (крист), арабиноза (крист); солянокислый фенилгидразин (крист), ацетат натрия (крист), α -нафтол (5% спиртовой), анилин (конц.), фенол.

Опыт 1. Реакции на гидроксильные группы в моносахаридах

А. Реакция с щелочным раствором меди. Опыт проводят одновременно с несколькими различными сахарами, растворяя 0.05-0.1 г каждого из них в 2-3 мл воды.

К 2-3мл раствора сахара добавляют 1 мл разбавленного раствора щелочи и 2-3 капли раствора сульфата меди. Выделяющийся осадок гидроокиси меди при встряхивании растворяется, жидкость окрашивается в интенсивно синий цвет. Затем осторожно нагревают в пламени верхнюю часть жидкости до начала кипения. Если сахар окисляется, то синяя окраска раствора при нагревании переходит в зеленую и затем исчезает. Одновременно появляется желтый, красный или коричневый осадок. Эта реакция является доказательством наличия нескольких гидроксильных групп и характерна для многоатомных спиртов. Запишите наблюдаемые изменения для всех исследуемых моноз. Для одной из них запишите качественную реакцию.

Б. Реакция с гидроксидом кальция. К 2мл 20% раствора глюкозы прибавляют по каплям при встряхивании известковое молочко. Гидроксид кальция растворяется, образуя глюкозат (сахарат) кальция. Прибавляют избыток взмученного известкового молока, при этом в пробирке должен быть осадок не исчезающий при встряхивании. Через 5 минут отфильтровывают 1 мл раствора и через прозрачный фильтрат пропускают медленно ток CO_2 из аппарата Киппа. Выделяется осадок карбоната кальция. При длительном пропускании CO_2 осадок может раствориться (образуется гидрокарбонат кальция).

Напишите уравнения реакции образования сахарата кальция и взаимодействия его с оксидом углерода.

Опыт 2. Реакции на карбонильные группы в моносахаридах

А. Окисление моносахаридов гидроксидом меди (II) в щелочной среде.

В пробирке смешивают 3 мл 1% раствора глюкозы и 1.5 мл 10% раствора гидроксида кальция. Затем по каплям при встряхивании прибавляют 5% раствор сульфата меди до появления не исчезающей при встряхивании мути. Избыток гидроксида меди мешает реакции, т.к. превращается в оксид меди (II) черного цвета. Содержимое пробирки подогревают до начала кипения так, чтобы нагревалась лишь верхняя часть раствора, а нижняя оставалась для контроля. В нагретой части раствора появляется желтый осадок гидроксида меди (I), вскоре переходящий в красный осадок оксида меди (I). Опыт повторяют, но вместо раствора глюкозы берут 1% раствор фруктозы.

Эта реакция объясняется превращением циклической формы углевода в открытую форму при растворении. Напишите уравнения реакции образования глюконовой кислоты.

Б. Окисление раствором Фелинга. Опыт проводят одновременно с растворами различных сахаров.

Точно отмеряют и смешивают равные объёмы растворов А и Б и наливают в пробирки по 2 мл полученной темно-синей жидкости. Число пробирок соответствует числу исследуемых растворов сахаров. Нагревают жидкость в каждой пробирке до начала кипения и добавляют к ней по каплям (при продолжающемся кипячении) 0.5-1.5 мл исследуемого раствора сахара до полного исчезновения синей окраски смеси и выделения красного осадка окиси

одновалентной меди. Приливая раствор сахара из градуированной пипетки или бюретки, можно во многих случаях оценить его концентрацию.

В. Окисление аммиачным раствором окиси серебра. Аммиачный раствор окиси серебра готовят, добавляя к 1-2%-ному раствору нитрата серебра по каплям водный аммиак до растворения первоначально образующегося осадка; к полученной жидкости добавляют 1/10 её объёма разбавленного раствора едкого натра. Реактив следует готовить только в нужном количестве перед занятием.

В тщательно вымытой горячим раствором щелочи и ополоснутой водой пробирке смешивают 1 мл аммиачного раствора серебра, 1 мл раствора сахара и пробирку помещают на несколько минут в горячую (60-80°C) воду. Если пробирка была чистой, то выделяющееся при окислении сахара металлическое серебро осаждается на стенках в виде зеркального слоя; в ином случае выпадает черный осадок. Уравнение окисления исследуемого сахара запишите

Г. Окисление бромной водой. Опыт проводят одновременно с раствором глюкозы и фруктозы. К 1 мл каждого раствора сахара добавляют по 6 мл бромной воды и смесь нагревают на кипящей водяной бане 15 мин. Если за это время окраска не исчезнет, то кипятят жидкость 0.5-1 мин на пламени до полного обесцвечивания.

Охладив оба полученных раствора в воде до комнатной температуры, добавляют к каждому из них по несколько капель раствора хлорного железа и сравнивают появившуюся в них окраску. Напишите уравнения окисления глюкозы и фруктозы бромной водой.

Д. Реакция замещения карбонильного кислорода в моносахаридах (получение озазона). Перед опытом смешивают 2 весовые части солянокислого фенилгидразина с 3 весовыми частями ацетата натрия и хорошо растирают в ступке.

Растворяют около 0.2 г глюкозы в 4 мл дистиллированной воды, добавляют около 1 г приготовленной смеси солей и нагревают 5-10 мин на кипящей водяной бане при частом встряхивании. Когда появятся желтые кристаллы озазона, ставят пробирку в штатив и дают ей медленно остыть. Постепенно образуются красивые желтые иглы озазона глюкозы. Уравнения реакции запишите.

Опыт 2. Цветные реакции на моносахариды

А. Реакция Селиванова на кетогексозы. Опыт проводят одновременно с растворами различных сахаров. В пробирки помещают по 0.5-1 мл каждого из исследуемых растворов сахаров и добавляют 2 мл реактива Селиванова, после чего погружают все пробирки на 2 мин в кипящую водяную баню.

Растворы некоторых сахаров быстро окрашиваются в ярко-красный цвет. При последующем нагревании их на пламени горелки до начала кипения красные растворы мутнеют и выделяют окрашенный осадок. Растворы других сахаров в этих условиях лишь слегка желтеют или розовеют. Объясните причину наблюдаемых явлений.

Б. Реакция Панова на фруктозу. Опыт проводят параллельно с растворами фруктозы и глюкозы.

В две пробирки наливают по 0,5 мл 2%-ных растворов моноз и по 5 мл смеси спирта с конц. серной кислотой (в соотношении 4:1 при охлаждении). Затем в пробирки прибавить по 2-3 капли 5%-ного спиртового раствора α -нафтола. Жидкость перемешивают и нагревают на кипящей водяной бане 5-8 мин.

В пробирке с фруктозой появляется интенсивное фиолетовое окрашивание. Глюкоза в условиях опыта окрашивания не дает. Объясните причину наблюдаемых явлений.

Г. Реакции на пентозы с уксуснокислым анилином. В пробирку помещают несколько крупинок арабинозы (или другой пентозы) и прибавляют 2 мл раствора соляной кислоты (1:1). На полоску фильтровальной бумаги наносят 1-2 капли анилина и 1-2 капли уксусной кислоты. Затем бумажку подносят к отверстию пробирки со смесью арабинозы с соляной кислотой и кипятят реакционную смесь. Через 1-2 минуты на бумаге появляется ярко-красное окрашивание.

При нагревании пентоз с соляной кислотой происходит их дегидратация и образование фурфурола, который конденсируясь с анилином образует окрашенное соединение. Напишите уравнения реакций образования фурфурола.