

Р.М. ИСЛАМОВА, Р.И. ГАЛЕЕВА

**ПРАКТИКУМ
ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«Башкирский государственный аграрный университет»

Р.М. Исламова, Р.И. Галеева

Практикум по органической химии
(учебное пособие)

Уфа
Издательство БашГАУ
2013

УДК 541.1/.18(07)
ББК 24 (Я7)
Н 60

Печатается по решению Редакционно-издательского совета ФГБОУ ВПО
Башкирский ГАУ

Авторы: ***Р.М. Исламова, Р.И. Галеева***

Рецензент: д.х.н, профессор кафедры технической химии и материаловедения
инженерного факультета Башкирского государственного университета О.С.
Куковинец

Н 60 Практикум по органической химии. Учебное пособие / Р.М. Исламова,
Р.И. Галеева – Уфа: БашГАУ, 2013. – 72 с.

Учебное пособие разработано в соответствии с документами, предъявляемыми ФГОС ВПО 2010 года по направлению подготовки 260200 Продукты питания животного происхождения , 260100 Продукты питания из растительного сырья , 2608000 Технология продукции и организация общественного питания, утвержденные приказом Министерства образования и науки Российской Федерации от 21 декабря 2010 года и предназначено для закрепления теоретического материала и формирования практических навыков при изучении дисциплины «Органическая химия».

Каждый раздел практикума включает краткое теоретическое введение, методику выполнения лабораторных работ, контрольные вопросы для подготовки к выполнению лабораторных работ, упражнения и задачи для самостоятельной работы.

УДК 541.1/.18(07)

ББК 24(Я7)

ISBN © Р.М. Исламова, Р.И. Галеева

© Башкирский государственный аграрный университет, 2013

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	5
1 Предельные и непредельные углеводороды	10
1.1 Алканы	10
Упражнения по теме «Алканы»	12
1.2 Алкены	13
Упражнения по теме «Алкены»	15
1.3 Алкины	16
Упражнения по теме «Алкины»	18
2 Ароматические углеводороды (арены)	20
Упражнения по теме «Арены»	22
3 Галогенопроизводные углеводородов	24
Упражнения по теме «Галогенуглеводороды»	26
4 Спирты	28
Упражнения по теме «Спирты»	31
5 Фенолы	33
Упражнения по теме «Фенолы»	35
6 Оксосоединения	37
Упражнения по теме «Альдегиды и кетоны»	40
7 Карбоновые кислоты и их производные	42
Упражнения по теме «Карбоновые кислоты»	45
8 Амины	46
Упражнения по теме «Амины»	49
9 Оксикислоты	50
Упражнения по теме «Оксикислоты»	53
10 Углеводы	54
10.1 Моносахариды	57
Упражнения по теме «Моносахариды»	
11 Аминокислоты	59
Упражнения по теме «Аминокислоты»	62
12 Идентификация органических соединений	63
Контрольная лабораторная работа №12	64
Литература	72

ВВЕДЕНИЕ

В процессе изучения органической химии в сельскохозяйственных вузах большое внимание уделяется лабораторно-практическим занятиям – одному из важнейших звеньев учебного процесса. Выполнение лабораторного практикума в значительной мере способствует развитию у студентов экспериментальных навыков, глубокому пониманию и освоению предмета, умению делать выводы из полученных данных.

Целью данного методического пособия является помочь студентам закрепить теоретические знания, полученные на лекции и в процессе самостоятельного изучения материала по органической химии. Предложенные в практикуме опыты знакомят с основными типами реакций различных классов органических соединений и их генетическими связями.

Методы, характер, приемы работы в лаборатории органической химии и используемая аппаратура, существенно отличаются от известных студенту при работе в лабораториях неорганической и аналитической химии. Органические вещества очень часто не являются электролитами и реакции с их участием протекают медленнее, чем обычные ионные реакции, и часто осложняются параллельными или вторичными процессами. В результате этого при реакции может образоваться не одно желаемое соединение, а смесь веществ различного характера. Поэтому при работе с органическими соединениями необходимо строго соблюдать указанные условия опыта: соотношение количеств реактивов, температуру, продолжительность операции и т.п., а также применять специальные приборы и приспособления и уметь очистить полученное вещество.

Многие органические соединения малорастворимы в воде, поэтому работа с ними требует применения органических растворителей, большинство которых являются либо летучими, либо легковоспламеняющимися и горючими жидкостями.

Приступая к работе в химической лаборатории, студент должен внимательно изучить правила техники безопасности и строго их выполнять. Во избе-

жание воспламенения жидкостей или их паров на лабораторном столе необходимо вести работу аккуратно. Каждый работающий должен ознакомиться с правилами работы в лаборатории, с правилами предотвращения и ликвидации несчастных случаев и оказания первой помощи.

Каждому лабораторному занятию должна предшествовать домашняя подготовка студента по учебнику, лекционным записям по руководству и практикуму.

По окончании работы следует сформулировать и занести в тетрадь выводы, полученные на основе результатов опыта или группы опытов.

ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ

1. Во время работы в лаборатории необходимо соблюдать чистоту, тишину и порядок.
2. Запрещается посторонним лицам посещать студентов, работающих в лаборатории и отвлекать их.
3. Не разрешается работать в лаборатории в отсутствие лаборанта или преподавателя. Категорически запрещается работать в лаборатории одному.
4. Запрещается производить в лаборатории какие-либо работы, не связанные непосредственно с выполнением задания.
5. В лаборатории не допускается работа без спецодежды – халата, с распущенными волосами и в верхней одежде.
6. Категорически запрещается пробовать вещества на вкус, нюхать выделяющиеся при реакции газы. Определять запах соединения можно лишь осторожно направляя к себе его пары легким движением руки.
7. В лаборатории категорически запрещается пить воду и принимать пищу.
8. Запрещается выливать в раковину остатки кислот, щелочей и сильно пахнущих жидкостей. Сливают их в специальные склянки, снабженные пробкой.
9. Запрещается бросать в раковину бумаги, песок и другие твердые вещества.

10. Особую осторожность необходимо соблюдать при работе с бромом!.....
11. Категорически запрещается проводить реакции с натрием и калием на кипящей водяной или паровой бане; даже, при отгонке эфира над натрием применяют воздушную, песчаную или масляную баню. Нельзя бросать обрезки натрия в раковины или мусорные ящики – это может привести к несчастному случаю или пожару. Обрезки или непригодные кусочки натрия хранят под слоем сухого керосина.
12. Во всех случаях особое внимание уделяйте защите глаз! Помните, что для роговицы глаз особенно опасны щелочь и аммиак. Пользуйтесь защитными очками!

ПЕРВАЯ ПОМОЩЬ ПРИ НЕСЧАСТНЫХ СЛУЧАЯХ

Первая помощь при несчастных случаях должна оказываться быстро и квалифицированно.

1. При порезах стеклом необходимо убедиться в отсутствии в ране осколков стекла, а затем смазать ее края спиртовым раствором йода. После этого в случае необходимости накладывает повязка.

2. При термическом ожоге I или II степени делают длительную примочку обожженного места 0,5% - ным раствором перманганата калия или этиловым спиртом, потом закрывают его стерильной повязкой и обращаются к врачу.

Для ожога I степени характерно покраснение кожи и появление болевых ощущений. При ожоге II степени возникают пузыри, прокалывать которые не рекомендуется. Ожоги III и IV степени сопровождаются сильным поражением кожи и появлением обнаженных участков тканей. При таких ожогах накладывают стерильную сухую повязку, дают большую дозу анальгетика и пострадавшего транспортируют к врачу.

3. При ожогах кислотами кожи или глаз сначала хорошо промывают пораженное место проточной водой, затем раствором гидрокарбоната натрия. При ожогах едкими щелочами кожи или глаз хорошо промывают обожженное место

проточной водой, затем 1% раствором уксусной или 2%-ным раствором борной кислот и снова водой. Особенно опасно попадание щелочи и аммиака на роговицу глаз. При измельчении твердой щелочи обязательно надевайте очки! При ожогах кожи бромом быстро смойте большим количеством спирта и смажьте пораженное место мазью от ожогов. В случае попадания хлора или паров брома в легкие следует длительно вдыхать пары этилового спирта, затем выйти на свежий воздух. При сильных ранениях, ожогах и отравлениях после оказания первой помощи пострадавшего следует немедленно направить к врачу.

МЕТОДИКА ТУШЕНИЯ НЕКОТОРЫХ ВИДОВ ПОЖАРОВ В ХИМИЧЕСКИХ ЛАБОРАТОРИЯХ

1. Тушение загоревшейся одежды на человеке.

При загорании одежды надо действовать с учетом некоторых обстоятельств. При появлении пламени на небольшом участке одежды необходимо сорвать одежду и погасить ее на полу, вдали от воспламеняющихся предметов. Если пламя охватило большую часть одежды, нужно закутать пострадавшего в мокрую кошму или какую-либо верхнюю одежду. Если горит одежда ни в коем случае нельзя допускать резких движений!

2. Тушение пожаров на электроустановках.

При возникновении пожара обязательно обесточить установку, а затем гасить огонь водой, пеной, порошковыми средствами. Если же обесточить установку невозможно, применяют порошковые огнетушители газовые, углекислотные, сухие соли, сухой песок.

3. Тушение пожара на лабораторном столе.

Со стола убрать источник обогрева (горелку, спиртовку, электроплитку), отставить от очага пожара склянки с легковоспламеняющимися жидкостями, легковоспламеняющиеся предметы и только после этого накрыть пламя кошмой, засыпать песком или применить огнетушитель.

ЗАПИСЬ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

Во время лабораторных работ студент обязательно должен вести протоколы опытов в специальной тетради. Рекомендуется следующая форма записи лабораторных работ (в тетради на развернутом листе):

Дата _____ Лабораторная работа № _____

Тема: _____

Название опыта	Уравнение основной реакции (с указанием по возможности механизма)	Условия опыта	Результат опыта	Выводы
1	2	3	4	5

Графы 1,2 и 3 заполняются дома при подготовке к практическому занятию, графы 4 и 5 – в лаборатории после проведения каждого опыта. Условия опыта (графа 3) указываются очень кратко: обычные условия, нагревание, охлаждение и т.д. Результат опыта (графа 4) также записывается несколькими словами: выпадение черного осадка, синее окрашивание раствора, выделение бесцветного горючего газа и т.д. При заполнении протоколов опытов особое внимание следует обратить на графу 5. Выводы из каждого опыта должны быть хорошо продуманы и изложены кратко и ясно, но с достаточной глубиной.

1 ПРЕДЕЛЬНЫЕ И НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

АЛКАНЫ

Алканы или парафины – алифатические предельные углеводороды, в молекулах которых атомы углерода связаны между собой σ -связью.

Атомы углерода в предельных углеводородах находятся в первом валентном состоянии (sp^3 – гибридизации). Это значит, что углеродные атомы в алканах полностью насыщены водородом. Поэтому предельные углеводороды не вступают в реакции присоединения. Они проявляют при обычных условиях чрезвычайно высокую химическую инертность: не взаимодействуют с кислотами, щелочами, окислителями, активными металлами (например, металлический натрий можно хранить в керосине).

Основные химические превращения предельных углеводородов идут только при сообщении им достаточно высокой энергии (за счет нагревания или УФ-облучения). При этом происходит разрыв связи C–H с последующим замещением атома водорода на другие атомы, или разрыв молекулы по связи C–C. Связи C–C и C–H, образованные по типу ковалентной и ковалентно-полярной, при разрыве образуют радикалы, т.е. этот разрыв идет по гомолитическому ($A^{\cdot} : B \rightarrow A^{\cdot} + B^{\cdot}$), а не гетеролитическому механизму ($A^{\cdot} : B \rightarrow A^{+} + :B^{-}$)

Таким образом, для предельных углеводородов различают два основных типа химических реакций:

- 1) реакции замещения водорода с разрывом связи C – H;
- 2) реакции расщепления молекулы с разрывом C – C-связей.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Цель работы: получение и изучение химических свойств алканов.

Реактивы и оборудование: 2н. HCl; 0,1н. KMnO₄; 0,1н. Ba(OH)₂ (баритовая вода); Br₂ в CCl₄, Br₂ в H₂O; гексан; гептан, ацетат натрия (обезв.), натронная известь. штатив с пробирками, держатель для пробирок; газоотводная трубка; спиртовка.

Опыт 1.1 **Получение метана и исследование его свойств**

В пробирку А, снабженную пробкой с газоотводной трубкой, помещают смесь равных весовых частей обезвоженного (сплавлением) ацетата натрия и натронной извести на высоту около 10 мм. Держа пробирку в горизонтальном положении, нагревают ее в пламени спиртовки и поджигают газообразный метан, выделяющийся из отверстия трубки. Что наблюдается? Обращают внимание на цвет пламени. Убедившись, что метан горит, тотчас опускают конец газоотводной трубки в пробирку с заранее приготовленным раствором марганцево-кислого калия (1 каплю 0,1н KMnO₄ и 5 капель воды). Что при этом происходит? После этого опускают конец газоотводной трубки во вторую пробирку, предварительно поместив в эту пробирку 5 капель бромной воды. Какие изменения при этом наблюдаются? Чтобы убедиться какие химические процессы протекают при образовании метана, в охлажденную пробирку А добавляют 2-3 капли 2н. HCl. Что при этом происходит? Пропускают газ в предварительно приготовленный раствор с 2-3 каплями гидрата окиси бария. Что при этом наблюдается? На основании этого наблюдения написать уравнение реакции.

Опыт 1.2 **Свойства предельных углеводов**

В две пробирки помещают по 1 мл предельного углеводорода (гексана или гептана). В первую пробирку добавляют 1 мл раствора брома в CCl₄. Почему не происходит обесцвечивание раствора? Во вторую пробирку добавляют 1 мл раствора перманганата калия в воде. Встряхивают содержимое. Обесцвечивание раствора не происходит. Почему?

Вопросы для контроля

1. Основные положения теории химического строения органических соединений А.М. Бутлерова.
2. Перечислите основные типы связей между атомами в органических соединениях.
3. Понятие о гибридизации электронных орбиталей атома углерода.
4. Химические свойства алканов.

Упражнения по теме «Алканы»

1. Сколько надо взять оксида углерода (IV) и водорода, чтобы получить 1,4 л метана?
2. Сколько потребуется ацетата натрия, чтобы получить 5,6 л метана?
3. Напишите структурные формулы изомерных углеводородов состава C_6H_{14} ; укажите изомеры, содержащие третичные атомы углерода. Назовите углеводороды по номенклатуре ИЮПАК.
4. Напишите схему получения 2-метилбутана любым способом и уравнения реакций его нитрования, бромирования и сульфирования. Укажите условия проведения реакций.
5. Какие углеводороды получаются при действии металлического натрия на смесь:
 - а) 2-йодпропан и 1-йод-2-метилпропан;
 - б) 1-бромпропан и 2-бромбутан.
6. Получите реакцией Вюрца следующие углеводороды:
 - а) 3,6-диметилоктан;
 - б) 3,4-диметилгексан;
 - в) 2,5-диметилгексан.
7. Превратите 1-бром-2-метилпропан в предельный углеводород:
 - а) с тем же строением углеродного скелета и тем же числом углеродных атомов;
 - б) с удвоенным числом углеродных атомов.

8. Сколько структурных изомеров имеет пентан? Напишите их структурные формулы и назовите их по номенклатуре ИЮПАК.
9. Напишите реакции получения 2,5-диметилгексана:
- по реакции Вюрца;
 - гидрированием соответствующих олефинов;
 - декарбоксилированием соответствующей карбоновой кислоты.
10. Из неорганических веществ получите пропан.
11. Получите 2-метилбутан:
- гидрированием непредельного углеводорода;
 - восстановлением галогенопроизводного углеводорода.
12. Образец вещества с массой 2,15 г при сжигении дал 6,6 г CO_2 и 3,15 г H_2O . Молекулярная масса вещества 86. Найдите его молекулярную формулу и напишите формулы всех изомеров.
13. Приведите все способы получения пропана.
14. Из метана получите пропан.
15. Напишите углеводороды, которые получаются в следующих реакциях восстановления:
- 1-бром-2-метилпропан + HI ;
 - 2-бром-2-метилбутан + H_2 ;
 - 3-йод-2-метилпентан + $\text{Zn} + \text{HCl}$

АЛКЕНЫ

Алкенами называются углеводороды, в молекулах которых имеется одна двойная связь, состоящая из одной σ - и одной π -связи.

В алкенах атомы углерода находятся во втором валентном состоянии – (sp^2 – гибридизации). Химические свойства алкенов определяет двойная – углерод – углеродная связь.

При действии на двойную связь различных реагентов разрывается π -связь, как наименее прочная и более реакционноспособная. Это объясняется

тем, что образующие ее р-электроны более доступны для электрофильного реагента, чем электроны σ -связи.

В химических превращениях алкены выступают в качестве доноров электронов. Поэтому электрофильные реагенты как (H_2O , HCl , HOCl , H_2SO_4 и пр.) энергично взаимодействуют с ними.

Эти реакции, протекающие по гетеролитическому механизму, называются реакциями электрофильного присоединения (A_E). Реакции с нуклеофильными реагентами, а также реакции присоединения, протекающие по гомолитическому механизму с участием свободных радикалов (A_R) для алкенов менее характерны.

Алкены легко окисляются. Направление окисления и характер образующихся продуктов зависят от строения алкенов, вида окислителя и условий окисления.

Некоторые алкены легко вступают в реакцию полимеризации.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Цель работы: получение и изучение химических свойств алкенов.

Реактивы и оборудование: 0,1н. KMnO_4 , H_2SO_4 конц; Br_2 в H_2O ;

Al_2O_3 (порошок).

штатив с пробирками; держатель для пробирок,
газоотводная трубка; спиртовка.

Опыт 1.3

Получение этена и изучение его свойств

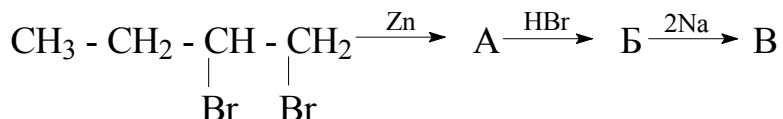
В пробирку А помещают 8 капель концентрированной серной кислоты, 4 капли этанола и несколько крупинок оксида алюминия в качестве катализатора. Пробирку А закрывают пробкой с газоотводной трубкой и конец ее опускают в пробирку Б с 4 каплями насыщенной бромной воды. Нагревают на пламени спиртовки пробирку А. Запишите свои наблюдения.

После этого конец газоотводной трубки опускают в заранее приготовленную пробирку В с 1 каплей 0,1н. KMnO_4 и 5 каплями воды. Продолжая нагревание пробирки А, обратите внимание на изменение окраски раствора KMnO_4 .

10. Получите любым способом 2-метилбутен-2. Напишите для него уравнения реакций с:

а) HBr б) O₃ в) H₂SO₄ г) KMnO₄ (H₂O) д) Br₂ + H₂O

11. Какие соединения получаются в результате следующих превращений:



12. Из этена получите бутен-2.

13. Из метана получите бутен-1.

14. Из этана получите этен, не прибегая к реакции дегидрирования.

15. Из одноатомного спирта получен алкен симметричного строения, 14 г которого вступает в реакцию с 40 г брома. Каково строение исходного спирта?

АЛКИНЫ

Алкинами называют алифатические углеводороды, содержащие в молекуле одну тройную связь, которая состоит из одной σ -связи и двух π -связей.

У атома углерода, связанного тройной связью, гибридизованы одна s- и одна p-орбиталь, поэтому он находится в состоянии sp-гибридизации. Две гибридные sp-орбитали каждого атома углерода, образуют одинарные σ -связи с атомом водорода и соседним углеродом. Оставшиеся две p-орбитали атома углерода перекрываются с аналогичными орбиталями другого углеродного атома и образуют две π -связи.

Межъядерное расстояние атомов углерода в этине (0,1203 нм) меньше, чем в этене (0,1332 нм) и этане (0,154 нм).

Большая степень связывания атомов углерода тройной связью, чем двойной, приводит к ее упрочению и укорачиванию. Вследствие этого π -электроны в большей степени сконцентрированы в пространстве между ядрами, и поэтому внешние области ядра оказываются относительно обедненными электронной плотностью. Этим объясняется меньшая активность ацетиленовой связи по сравнению с этиленовой к реакциям электрофильного присоединения (A_E) и

большая склонность к взаимодействию с нуклеофильными реагентами (S_N), которые замещают водород в молекуле алкина.

Изменение характера гибридизации атома углерода в ряду этан-этилен-ацетилен приводит к возрастанию его электроотрицательности. Поэтому sp -гибридизация обуславливает смещение σ -электронов связи $C^{\delta-} \leftarrow H^{\delta+}$ к углероду и поляризацию связи, вследствие чего уменьшается межъядерное расстояние, увеличивается дипольный момент этой связи и усиливается способность водорода отрываться в виде протона. Действительно, кислотность этина по сравнению с этеном и этаном наибольшая.

Можно предвидеть несколько направлений, по которым будут реагировать ацетиленовые углеводороды: а) присоединение по месту разрыва тройной связи; б) замещение водородных атомов у углерода при тройной связи; в) присоединение алкинов с разрывом связи углерод – водород.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Цель работы: получение и изучение химических свойств алкинов.

Реактивы и оборудование: 0,1н. $KMnO_4$, фенолфталеин, 1% -спиртовой раствор; Br_2 в H_2O ; карбид кальция (CaC_2).

штатив с пробирками, газоотводная трубка, спиртовка.

Опыт 1.4 **Получение этина и изучение его свойств**

В пробирку А поместить маленький кусочек карбида кальция CaC_2 и добавить 2 капли воды. Что происходит при этом? Горит ли образовавшийся газ? После этого, полученный газ пропустить в раствор из 5 капель воды и 1 капли 0,1н $KMnO_4$, а затем в раствор из 5 капель бромной воды. Какие изменения при этом происходят? В пробирку А по окончании реакции добавить 1 каплю спиртового раствора фенолфталеина. Объясните появление ярко-красного окрашивания?

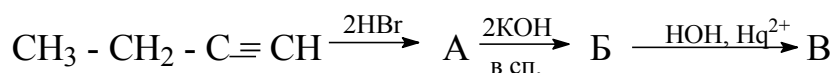
Вопросы для контроля

1. Какие углеводороды называются алкинами?
2. Изомерия алкинов.
3. Понятие sp -гибридизации электронных орбиталей атома углерода и характер кратных связей в алкинах..
4. Способы получения алкинов.
5. Химические свойства алкинов.

Упражнения по теме «Алкины»

1. Из метана получите пропин.
2. Из этана получите этин, не прибегая к реакции дегидрирования.
3. Из этина получите 2-хлорбутадиен-1,3.
4. Напишите реакции гидратации для следующих углеводородов:
 - а) этин
 - б) бутин-1
 - в) пропин
5. Напишите для пропина уравнения реакций со следующими веществами:
 - а) CH_3OH
 - б) HBr
 - в) HOH
 - г) $\text{CH}_3 - \underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}} - \text{CH}_3$

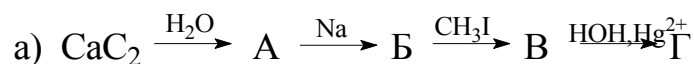
6. Какие соединения получаются в результате следующих превращений:

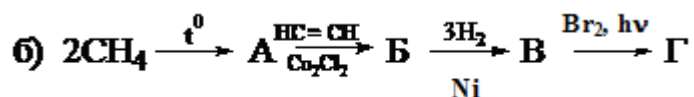


7. Какие соединения получаются при гидрохлорировании следующих веществ: а) бутин-1

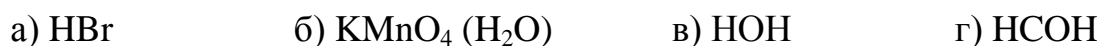


8. Из карбида кальция получите бутин-1.
9. Напишите формулы промежуточных и конечных веществ в следующих схемах:

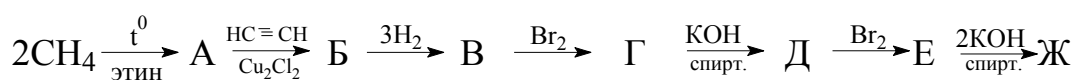




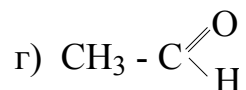
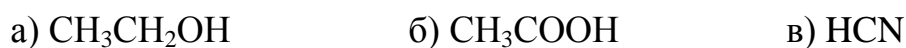
10. Получите любым способом бутин-1. Напишите для него уравнения реакций:



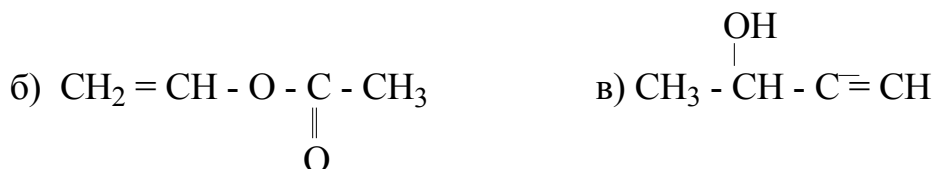
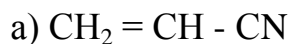
11. Какие соединения получаются в результате следующих превращений:



12. На этин подействуйте следующими веществами:



13. Из карбида кальция получите:



14. Из 1-бромбутана получите бутин-2.

15. Из пропанона и йодметана получите 2-метилбутин-3-ол-2.

2 АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

АРЕНЫ

К ароматическим соединениям, или аренам, относится большая группа соединений карбоциклического ряда, молекулы которых содержат устойчивую циклическую группировку, обладающую особыми физическим и химическими свойствами.

К таким соединениям относятся прежде всего бензол и его гомологи и производные.

Главной особенностью ароматических соединений является равномерное распределение p -электронной плотности в молекуле. Наличие единой замкнутой системы p -электронов в молекуле – основной признак ароматичности. Ароматические соединения подчиняются правилу Э. Хюккеля: плоские моноциклические соединения, имеющие сопряженную систему p -электронов, могут быть ароматическими, если число этих электронов равно $4n+2$ (где $n = 0, 1, 2, 3$, и т.д.), т.е. число p -электронов может быть 2, 6, 10, 14 и т.д.).

Эти особенности обуславливают все важнейшие физические и химические свойства ароматических соединений. Например, они вступают преимущественно в реакции замещения, а не присоединения. В основном это реакции электрофильного замещения (S_E). К ним относятся реакции галогенирования, нитрования, сульфирования, реакции алкилирования и ацилирования (реакция Фриделя – Крафтса) и др.

Для ароматических углеводородов известны реакции замещения, идущие по нуклеофильному (S_N) и радикальному (S_R) механизмам. Однако эти реакции менее характерны для ароматических углеводородов.

Ароматические соединения вступают в реакции присоединения в очень жестких условиях (гидрирование, присоединение галогенов). Гомологи ароматических углеводородов относительно легко окисляются по α -углеродному атому по отношению к бензольному кольцу.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Цель работы: изучение физических и химических свойств ароматических углеводородов.

Реактивы и оборудование: 0,1н. KMnO_4 ; 2н. H_2SO_4 ; H_2SO_4 конц.; Br_2 в H_2O ; Br_2 в CCl_4 ; бензол; толуол; нитрат аммония NH_4NO_3 (сухое вещество). штатив с пробирками; держатель для пробирок; газоотводная трубка; спиртовка.

Опыт 2.1 **Растворимость бензола в воде**

1. В пробирку с 5 каплями воды добавляют 5 капель бензола и перемешивают. После стояния делают вывод о растворимости бензола в воде.

2. **Отношение бензола к бромной воде.** В пробирку с 3 каплями бромной воды добавляют 3 капли бензола. Содержимое тщательно перемешивают. Бензол легче воды и в ней не растворяется. Поэтому после встряхивания смеси бензола он всплывает вверх при стоянии. Нижний слой бромной воды при этом обесцвечивается. Однако такое обесцвечивание объясняется не тем, что бром присоединяется по месту двойных связей, как это наблюдалось, например, у этена, а тем, что бром лучше растворяется в бензоле, чем в воде, и поэтому переходит в верхний слой бензола, окрашивая его в желтый цвет. Это процесс физический, а не химический.

3. **Отношение бензола к раствору перманганата калия в кислоте.** В пробирку с 5 каплями воды добавляют 1 каплю 0,1н KMnO_4 и 1 каплю H_2SO_4 . К полученному розовому раствору добавляют 1 каплю бензола и встряхивают.

Что происходит с раствором? На основе своих наблюдений сделайте выводы о реакционной способности бензола.

Опыт 2.2 **Окисление боковых цепей гомологов бензола**

В пробирку с 5 каплями воды помещают 1 каплю 0,1н. KMnO_4 и 1 каплю 2н. H_2SO_4 . Добавляют 1 каплю толуола и, энергично встряхивая, нагревают над пламенем горелки.

Какие изменения происходят при нагревании?

Опыт 2.3 **Получение динитробензола (реакция Степанова)**

В сухую пробирку помещают 1 лопаточку нитрата аммония (NH_4NO_3), растворяют его в 1 мл конц. H_2SO_4 под вытяжным шкафом и к охлажденному раствору добавляют 1-2 капли бензола. При хорошем перемешивании бензол растворится (иногда надо слегка подогреть). Реакционную смесь выливают в другую пробирку с холодной водой. Что при этом происходит?

Вопросы для контроля

1. Понятие ароматичности. Правило Хюккеля.
2. Классификация ароматических углеводородов. Изомерия. Номенклатура.
3. Способы получения ароматических углеводородов.
4. Химические свойства ароматических углеводородов.

Упражнения по теме «Ароматические углеводороды»

1. Напишите структурные формулы двух соединений C_8H_{10} , если при их окислении получены: из одного – бензойная кислота, из другого – пара- $\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})_2$.
2. Напишите, пользуясь правилами замещения в бензольном ядре, схемы реакций между:
 - а) бензойной кислотой и азотной кислотой (в присутствии H_2SO_4);
 - б) бензойной кислотой и хлором (в присутствии FeCl_3);
 - в) толуолом и серной кислотой;
 - г) фенолом и азотной кислотой.
3. Напишите схемы бромирования толуола:
 - а) в присутствии катализатора на холоду;
 - б) в отсутствие катализатора при нагревании.
4. Получите орто-хлорнитробензол и мета-хлорнитробензол из бензола.
5. Какие продукты образуются при энергичном окислении толуола, этилбензола, изопропилбензола (кумола).
6. Предложите схему получения бензола из метана.

7. Предложите способ синтеза следующих соединений из бензола:

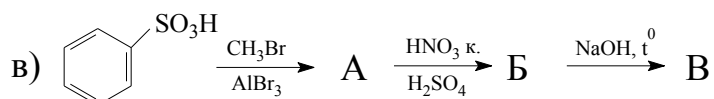
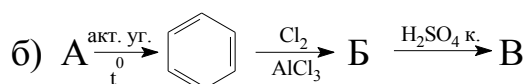
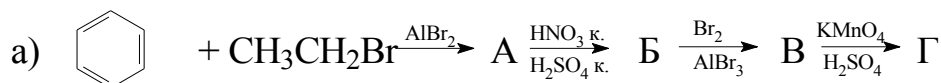
а) мета-хлорбензолсульфокислоты;

б) пара-нитробензойной кислоты;

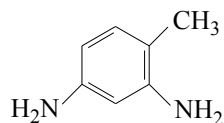
в) 2,4-дихлорбензойной кислоты;

г) мета-нитробензойной кислоты.

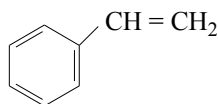
8. Напишите структурные формулы промежуточных и конечных продуктов реакций следующей схемы превращений:



9. Из толуола получите



10. Из карбида кальция получите стирол



11. Исходя из бензола получите:

а) о-и п-бромнитробензолы; б) м-бромнитробензол

12. Напишите механизм бромирования бензола бромом в присутствии AlBr_3 как катализатора.

13. Напишите структурную формулу углеводорода C_9H_{10} обесцвечивающего бромную воду, при окислении хромовой смесью образующего бензойную кислоту, а при окислении по Вагнеру – 3-фенил-пропандиол-1,2.

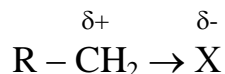
14. Из ацетилену получите м-бромбензойную кислоту.

3 ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

Галогенопроизводные углеводородов – продукты замещения атомов водорода в углеводородах на одну или несколько атомов галогена.

Большинство галогенопроизводных углеводородов (галогеналкилов) – весьма реакционноспособные соединения. Наибольшее значения для соединений этого класса имеют реакции замещения и отщепления. Химические свойства галогеналкилов определяет прежде всего связь C – X (X = F, Cl, Br, I). Связь C – X в галогеналкилах характеризуется повышенной полярностью. Объясняется это большей электроотрицательностью атома галогена по сравнению с углеродом, с которым он связан.

Смещение электронной плотности происходит в сторону атома галогена (-I- эффект). Такое перераспределение электронной плотности приводит к тому, что на атоме галогена возникает частичный отрицательный заряд (δ^-), а на атоме углерода – частичный положительный (δ^+):



В результате σ -связь C – X становится поляризованной. Пониженная электронная плотность на атоме углерода и определяет высокую, в отличие от предельных углеводородов, реакционную способность галогенопроизводных, которые легко вступают в реакции нуклеофильного замещения (S_N) и отщепления (элиминирования) (E).

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Цель работы: изучение способов получения и химических свойств галогенопроизводных углеводородов.

Реактивы и оборудование: 2н. NaOH; H₂SO₄ конц.; 0,2н. AgNO₃; I₂ в растворе KI; хлорбензол; этанол; NaCl(тв.); хлоральгидрат (крист).

штатив с пробирками; держатель для пробирок;
предметные стекла; спиртовка, микроскоп.

Опыт 3.1 **Получение хлорэтана из этанола**

Насыпают в пробирку мелкие кристаллы хлорида натрия на высоту около 3 мм и добавляют 3-4 капли этилового спирта., чтобы вся соль была смочена спиртом. Затем добавляют 3-4 капли серной кислоты и нагревают над пламенем спиртовки не допуская слишком быстрого выделения хлористого водорода. Для контроля за ходом образования хлорэтана подносят отверстие пробирки к пламени спиртовки и поджигают (хлорэтан горит с образованием характерного колечка зеленого цвета). После первоначального нагревания, как только будет замечено хотя бы слабое зеленое колечко хлорэтана нагрев прекращают. Необходимо написать уравнения реакций.

Примечание. Не следует без нужды нагревать пробирку, так как при реакции выделяется значительное количество хлористого водорода. По этой причине не следует пытаться определить запах хлорэтана.

Опыт 3.2 **Получение хлороформа из хлоральгидрата**

В пробирку помещают 3-4 кристалла хлоральгидрата, добавляют 6-8 капель 2н. NaOH и слегка подогревают жидкость, помутневшую уже при комнатной температуре. Что при этом происходит? Следует обратить внимание на запах образующейся жидкости, сравнивая его с запахом хлороформа из склянки. Необходимо написать уравнения реакций.

Опыт 3.3 **Получение иодоформа из этанола**

В пробирку помещают 2 капли этанола, 3 капли раствора иода в иодистом калии и 3 капли 2н. NaOH. При слабом нагревании, (иногда даже от тепла рук) появляется белая муть с характерным очень стойким запахом иодоформа. При растворении мути надо к теплomu раствору добавляют еще 3-5 капель раствора иода. Подождать 2-3 минуты до формирования кристаллов. Затем при помощи пипетки берут со дна пробирки 2 капли жидкости с кристаллами иодоформа, переносят их на предметное стекло под микроскоп и зарисовывают в журнале форму полученных кристаллов. Написать уравнения реакций.

7. Из бензола получите 2,4-динитрохлорбензол и 2,5-дихлорнитробензол.

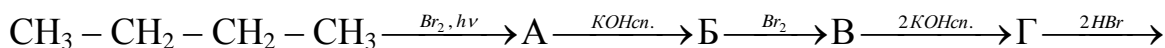
8. Напишите схемы реакций полимеризации:

а) хлористого винила;

б) 2-хлор-1,3-бутадиена.

9. Из этанала получите бромформ (CHBr_3).

10. Напишите схему следующих превращений:



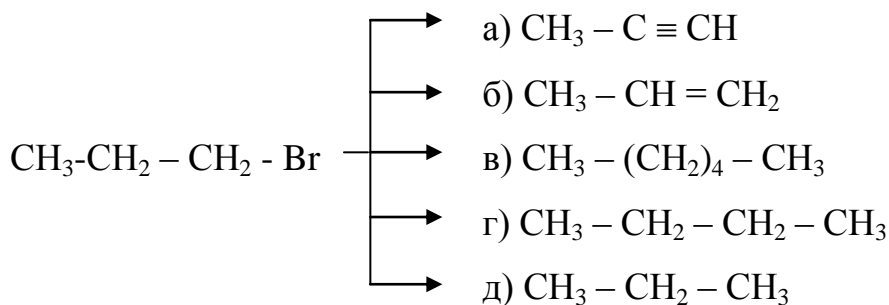
Назовите соединения А, Б, В, Г, Д.

11. Из этана получите хлорэтен ($\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{Cl}$).

12. Из дибромэтана получите 1,2-дибромбензол.

13. Из этина получите 1-бром-4-хлорбензол.

14. Как осуществить следующие превращения:



15. С помощью каких реакций можно различить изомерные соединения:

n-хлортолуол и хлористый бензил?

4 СПИРТЫ

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

Химические свойства спиртов определяются реакционной способной гидроксильной группой и строением связанного с ней радикала.

Реакции, в которые вступают спирты, можно разбить на следующие группы:

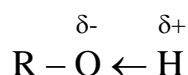
I. Реакции идущие с участием только атома водорода гидроксильной группы (разрыв связи O – H).

II. Реакции, происходящие с замещением или отщеплением всей гидроксильной группы (разрыв связи C – O)

III Реакции окисления, в которых одновременно принимают участие гидроксильная группа, α -водородные атомы или соседние связи углерод – углерод.

Спирты – практически нейтральные вещества. Однако, атом водорода гидроксильной группы, обладая некоторой подвижностью, способен вступать в реакции замещения.

Кислород как более электроотрицательный элемент, оттягивая электронную плотность в свою сторону, способствует поляризации связи O – H:



В результате происходит замещение атома водорода на щелочные или, при соответствующих условиях, на другие металлы (Ca, Al, Mg).

По способности отщепления водорода спирты можно расположить в такой ряд: первичные \rightarrow вторичные \rightarrow третичные.

При окислении спиртов образуются различные продукты. Первичные спирты при этом переходят в альдегиды, а вторичные – в кетоны:

Примечание 1. Иногда наблюдается очень незначительная вспышка за счет ничтожных остатков непрореагировавшего натрия, если его было взято больше, чем надо.

Опыт 4.2 Реакция глицерина с гидратом окиси меди в щелочной среде

Помещают в пробирку 3 капли 0,2н. CuSO_4 , 3 капли 2н. NaOH и взбалтывают. Что при этом наблюдается? Полученный раствор нагревают. Что при этом происходит и почему?

Опыт повторяют, но перед кипячением гидроксида меди добавляют в пробирку 1 каплю глицерина. Полученный раствор нагревают на пламени спиртовки. Сравнить наблюдаемые эффекты и дать их объяснение. Выводы подтвердить уравнениями химических реакций.

Опыт 4.3 Окисление этанола хромовой смесью

Помещают в пробирку 2 капли этанола и добавляют 1 каплю 2н H_2SO_4 и 2 капли 0,5н. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Полученный оранжевый раствор нагревают над пламенем микрогорелки до начала изменения цвета. Обычно уже через несколько секунд цвет раствора становится синевато-зеленым (цвет солей оксида хрома (III)). Одновременно ощущается характерный запах этанала. Для подтверждения его образования в пробирку с каплей полученного раствора вводят 3 капли этанола и 3 капли раствора 2,4-динитрофенилгидразина. Образование альдегида подтверждается выпадением оранжевого осадка. Написать уравнение реакции.

Опыт 4.4 Получение диэтилового эфира

В сухую пробирку помещают 2 капли этанола и 2 капли концентрированной серной кислоты. Пробирку осторожно нагревают до начала незначительного побурения раствора. Образование диэтилового эфира можно обнаружить по характерному запаху. К горячей смеси добавляют еще 2 капли этанола. Без дополнительного нагревания образуется новая порция диэтилового эфира, запах его становится более заметным. Сравните его с запахом готового диэтилового эфира.

Опыт 4.5 Получение этилового эфира этановой кислоты

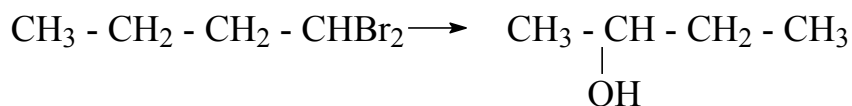
В сухую пробирку помещают немного (высота слоя около 2 мм) порошка обезвоженного ацетата натрия и 3 капли этанола. Добавляют 2 капли концентрированной серной кислоты (в вытяжном шкафу) и осторожно нагревают над пламенем спиртовки. Через несколько секунд появится характерный приятный освежающий запах уксусноэтилового эфира. Напишите уравнение реакций.

Вопросы для контроля

1. Определение, классификация и номенклатура спиртов.
2. Способы получения спиртов.
3. Особенности строения и химические свойства спиртов.
4. Окисление спиртов.
5. Качественные реакции на двух- и трехатомные спирты.

Упражнения по теме «Спирты»

1. Напишите структурные формулы первичных, вторичных и третичных спиртов состава $C_6H_{13}OH$ и назовите их.
2. Напишите структурные формулы непредельных спиртов состава C_4H_7OH , C_5H_9OH и назовите их по систематической номенклатуре.
3. Получите гидратацией соответствующих алкенов следующие спирты:
 - а) 3,3-диметилбутанол-2
 - б) 2-метилпентанол-2
 - в) 3-метилгексанол-2.
4. С помощью каких реакций можно осуществить превращения:



5. Получите спирты, исходя:
 - а) из метаналя и бромистого изопропилмагния;
 - б) из этаналя и втор-бутилмагния бромида.
6. Напишите схемы синтеза бутанола-2:
 - а) из галогеналкила;
 - б) из алкена;

в) магнийорганическим синтезом.

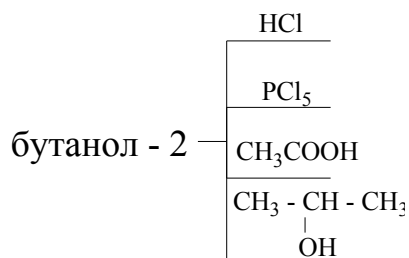
7. Используя в качестве исходного вещества ацетилен получите бутанол-2.

8. Используя магнийорганический синтез, получите 2-метилпентанол-3. Дегидратируйте его. Продукт дегидратации окислите разбавленным водным раствором KMnO_4 .

9. Глицерин получите из пропилена и напишите для глицерина реакции с уксусной и азотной кислотами.

10. Напишите структурную формулу вещества состава $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, если известно, что оно обесцвечивает бромную воду, реагирует с металлическим натрием с выделением водорода, а при осторожном окислении образует бутен-3-аль.

11. Напишите следующие реакции:



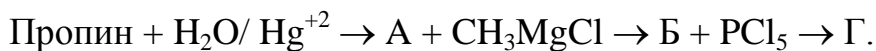
12. Какие спирты образуются в результате щелочного гидролиза:

а) 2-бромпропана; б) 1,4-дибромбутана; в) 3-хлорбутена-1?

13. Как получить 2-метилбутанол-2 из 2-метилбутанол-1?

14. Напишите схему синтеза бутанол-2 из этина.

15. Напишите формулы строения промежуточных соединений в следующей схеме:



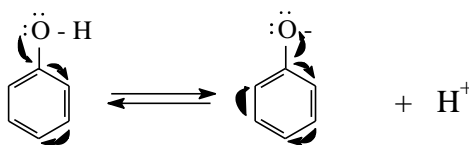
5 ФЕНОЛЫ

Органические соединения, содержащие гидроксильную группу, связанную непосредственно с бензольным ядром, называют фенолами: в зависимости от числа гидроксильных групп в ядре различают одно-, двух- и трехатомные фенолы.

Химические свойства фенолов определяются гидроксильной группой и связанным с ней бензольным ядром.

Сопряжение неподеленной пары электронов атома кислорода гидроксильной группы с π -электронной системой бензольного кольца приводит к смещению электронной плотности в сторону кольца (+M – эффект).

В результате связь O – H становится сильно поляризованной и атом водорода гидроксильной группы легко отщепляется в виде протона с образованием фенолят – иона:



Такое электронное смещение в фенолят-ионе объясняет его повышенную устойчивость. Поэтому фенолы значительно превосходят по кислотным свойствам алифатические спирты (фенолы реагируют со щелочами).

+I-эффект гидроксильной группы приводит к значительному повышению электронной плотности в орто- и пара- положениях, что значительно облегчает реакции электрофильного замещения (S_E).

Введение в бензольное ядро электроноакцепторных заместителей (нитро- группы, атомов галогенов и др.) приводит к увеличению кислотных свойств фенола.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Цель работы: изучение физических и химических свойств фенола.

Реактивы и оборудование: 2н. HCl; HCl конц.; 2н. NH₄OH; 0,1н. FeCl₃; Br₂ в H₂O; AgNO₃ – 0,2%; резорцин – 1%; гидрохинон – 1%; пи-рогаллол – 1%; пирокатехин – 1%; карболовая вода, жидкий фенол.

штатив с пробирками; полоски фильтровальной бума-ги (3x7 см); пипетки.

Опыт 5.1 **Растворимость фенола в воде**

Помещают в пробирку 1 каплю жидкого фенола, добавляют 1 каплю воды и встряхивают. Получится мутная жидкость – эмульсия фенола в воде. Для полного растворения фенола в воде прибавляют по каплям воду, каждый раз встряхивая пробирку. Определяют растворимость жидкого фенола в воде, озна-комятся с характерным запахом фенола. Полученную фенольную воду сохра-нить для последующих опытов.

Опыт 5.2 **Цветные реакции на фенольную группу**

С помощью пипетки помещают 3 капли прозрачной фенольной воды в отдельную пробирку и добавляют 1 каплю 0,1н. FeCl₃. Что при этом наблюда-ется? Добавляют 1 каплю 2н. HCl. Исчезнет ли окраска? В другую пробирку помещают 1 каплю прозрачной карболовой воды и добавляют к нему 3 капли 2н. NH₄OH, затем 3 капли насыщенного раствора бромной воды, через несколь-ко секунд на белом фоне бумаги можно заметить синее окрашивание.

Опыт 5.3 **Образование трибромфенола**

Помещают в пробирку 3 капли бромной воды и добавляют 1 каплю про-зрачной фенольной воды. Раствор бромной воды обесцвечивается и выделяется белый осадок трибромфенола. Привести уравнение реакции. Сопоставить от-ношение к бромной воде бензола и фенола. В чем причина их различной реак-ционной способности?

Опыт 5.4**Доказательство кислотного характера фенола**

К остатку фенольной воды добавляют еще 1 каплю фенола и взбалтывают, к вновь полученной мутной эмульсии фенола добавляют всего 1 каплю 2н. NaOH. При этом моментально образуется прозрачный раствор. Чем это объяснить? К полученному прозрачному раствору добавляют 1 каплю HCl. Чем объяснить появление мути? Привести уравнения реакций.

Опыт 5.5**Цветные реакции фенолов с хлорным железом**

В четыре пробирки помещают соответственно по 3 капли 1% растворов пирокатехина, резорцина, гидрохинона и пирогаллола. В каждую пробирку добавляют по 1 капле 0,1н. раствора FeCl₃. Что при этом наблюдается? Опишите свои наблюдения. Для наглядности на полоску фильтровальной бумаги (3x7) наносят по 2 капли растворов пирокатехина и пирогаллола. Когда капли растекутся, в центре каждого пятна помещают по 1 капле раствора FeCl₃. Приложить образцы полученных хроматограмм к своему рабочему журналу.

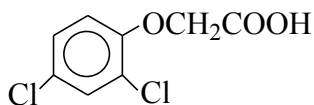
Вопросы для контроля

1. Строение и изомерия фенола и его гомологов.
2. Взаимное влияние гидроксильной группы и бензольного ядра в молекуле фенола.
3. Реакция фенолов с участием гидроксильной группы и ароматического ядра.
4. Различия в строении и химических свойствах фенолов и ароматических спиртов.
5. Промышленные способы получения фенолов.

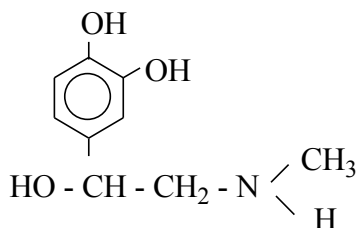
Упражнения по теме: «Фенолы»

1. Выведите формулы всех фенолов состава C₈H₁₀O, имеющих в бензольном кольце один алкильный радикал, и назовите их.
2. Какие соединения получаются при щелочном гидролизе следующих соединений: хлорбензола, о-нитрохлорбензола, 2,4,6-тринитрохлорбензола? Для какого соединения реакция гидролиза пойдет труднее и почему?

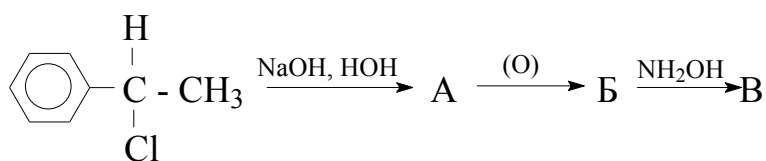
3. Напишите схемы получения о-крезола и 2,6-динитрофенола из бензола. Сравните влияние метильной группы и нитрогрупп на кислотные свойства фенолов.
4. Напишите для п-крезола реакции с едким натром, хлорангидридом этановой кислоты, бромной водой.
5. Как можно из бензола получить анизол?
6. Напишите схему образования м-бромфенола из бензолсульфокислоты.
7. Из толуола получите п-гидроксиметилфенол и напишите реакции последнего с PCl_5 и NaOH .
8. Из бензола получите пирокатехин, резорцин, гидрохинон, гваякол.
9. Для п-аминофенола и п-гидроксиметилфенола напишите реакции с ангидридом этановой кислоты.
10. Напишите уравнения реакций, протекающих при взаимодействии:
 - а) фенолята натрия с хлорэтаном;
 - б) хлорбензола с изопропилатом натрия.
11. Предложите схему превращения бензола в 2,4-дихлорфеноксиуксусную кислоту



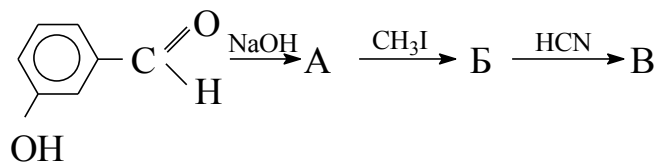
12. Напишите схему взаимодействия адреналина с ангидридом этановой кислоты



13. Допишите следующую схему последовательных превращений:



14. Заполните схему следующих превращений:



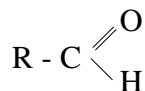
6 ОКСОСОЕДИНЕНИЯ

АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

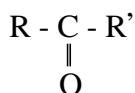
Альдегиды и кетоны – производные углеводородов, в которых содержится одна или более карбонильных групп >C=O .

Карбонильная группа иногда называется оксогруппой, поэтому эти соединения часто называют оксосоединениями.

Если карбонильная группа связана с одним радикалом и водородом, то такие соединения называются альдегидами.

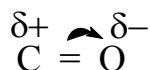


Соединения, в которых карбонильная группа соединена с двумя одинаковыми или разными радикалами, называются кетонами



Высокая химическая активность альдегидов и кетонов определяется карбонильной группой $-\text{C}=\text{O}$

Двойная связь этой группы, как и в этиленовых углеводородах, состоит из одной σ - и одной π -связи. Однако, в отличие от обычной двойной углерод – углеродной связи двойная связь в карбонильной группе сильно поляризована. Причина этого – в разности электроотрицательностей атомов кислорода и углерода. В результате происходит смещение π -электронной плотности в сторону атома кислорода:



По этой причине альдегиды и кетоны обладают высокой реакционной способностью. Основными типами химических реакций, характерных для альдегидов и кетонов являются реакции:

- присоединения по карбонильной группе;
- замещения атома кислорода;
- α - водородного атома;
- окисления.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Цель работы: получение и изучение химических свойств альдегидов и кетонов.

Реактивы и оборудование: 0,2н. NaOH; 2н. NH₄OH; 0,2н. AgNO₃, HNO₃ конц.; I₂ в растворе KI 1%; метаналь – 1%; метаналь – 40%; метиловый красный – метил-рош-0,2%; фенолфталеин – 1%; пропанон; 2,4-динитрофенилгидразин, ацетат натрия (обезв.). штатив с пробирками, держатель для пробирок, газоотводная трубка, предметные стекла, спиртовка.

Опыт 6.1 **Окисление метаналья аммиачным раствором окиси серебра (восстанавливающая способность альдегидной группы).**

На 2 предметные стекла А и Б наносят последовательно по 1 капле 0,2н раствора AgNO₃. К капле на стекле А добавляют 1 каплю 0,2н раствора NaOH. К полученному бурому осадку, помешивая ее тонкой стеклянной палочкой, добавляют по каплям 2н NH₄OH до растворения осадка (1-2 капли). К капле азотнокислого серебра на стекло Б не добавляя щелочи, прибавляют сразу 1 каплю 2н NH₄OH. Образуется бурый осадок гидроксида серебра. Растворяют, добавляя по каплям избыток раствора аммиака (1-2 капли). К прозрачным каплям на обоих стеклах добавляют по 1 капле 1%-ного формалина. На стекле А без вся-

кого подогревания мгновенно получится восстановленное серебро в виде черного пятна.

На стекле Б при легком нагревании (держат стекло на расстоянии 15-20 см над пламенем спиртовки) образуется блестящий зеркальный налет металлического серебра (поверхность стекла должна быть чистой). Положительной реакцией считается даже простое почернение или побурение бесцветного раствора. Объяснить химизм наблюдаемого эффекта.

Опыт 6.2 **Самоокисление водных растворов формальдегида**

Помещают в пробирку 2-3 капли 40%-го раствора метаноля и добавляют 1 каплю индикатора метилрот-метилового красного. Какие изменения в окраске при этом происходят и почему?

Опыт 6.3 **Получение ацетона из ацетата натрия**

В сухую пробирку А, снабженную пробкой с газоотводной трубкой помещают около 0,1 г обезвоженного уксуснокислого натрия. Высота слоя 6-7 мм. Закрывают пробирку пробкой с газоотводной трубкой, нижний конец которой опущен в пробирку Б с 10 каплями воды. Держат рукой пробирку Б с водой так, чтобы пробирка А находилась в горизонтальном положении, нагревают последнюю в пламени спиртовки. Ацетат натрия сначала плавится, потом слегка поднимается от паров пропанона, которые перегоняются и затем конденсируются в пробирке Б. Привести уравнения реакций. Содержимое пробирки Б сохранить для последующего опыта.

Опыт 6.4 **Открытие пропанона в виде 2,4-динитрофенилгидронона**

В пробирку с 5 каплями водного пропанона (из опыта 4) прибавляют 5 капель этанола. К полученному раствору добавить 3 капли раствора 2,4-динитрофенилгидразина и наблюдают выпадение осадка оранжевого цвета. Напишите уравнение этой реакции.

Вопросы для контроля

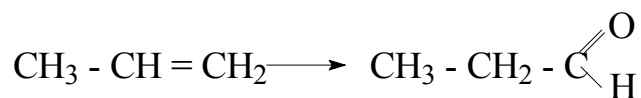
1. Какие органические соединения называются альдегидами и кетонами?
2. Электронное строение карбонильной группы:

- реакции нуклеофильного присоединения;
 - реакции замещения атома кислорода карбонильной группой.
3. Реакции альдольно-кетоновой конденсации.
 4. Реакции окисления. Правила Попова.
 5. Способы получения и практическое значение альдегидов и кетонов.

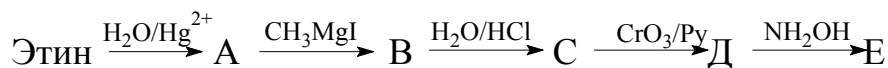
Упражнения по теме «Альдегиды и кетоны»

1. Из соответствующих алкинов получите:
 - а) этаналь;
 - б) 4,4-диметилпентанон-2.
2. Напишите реакции гидролиза дигалогенпроизводных:
 - а) 1,1-дибром-3-метилпентан;
 - б) 3,3-дихлор-2-метилпентани назовите полученные соединения.
3. Какие соединения получаются при сухой перегонке кальциевых солей смеси
 - а) метановой и пропановой кислот;
 - б) этановой и 2-метилпропановой кислот?
4. Окислением каких спиртов можно получить следующие карбонильные соединения:
 - а) 3-метилбутаналь
 - б) 3-метилбутанон;
 - в) 3,3-диметилбутаналь.
5. Предложите схемы получения пропанона из следующих исходных веществ:
 - а) этанола;
 - б) пропанола-1;
 - в) пропена.
6. Какие соединения получаются при действии синильной кислоты и 2,4-динитрофенил гидразина на:
 - а) пропаналь;
 - б) бутанон.
7. Какие кислородсодержащие соединения могут быть получены при взаимодействии метилмагнийиодида со следующими веществами:
 - а) бутаналь;
 - б) метаналь;
 - в) бутанон-2;
 - г) пропанон.
8. Определите строение соединения состава C_4H_8O , если известно, что оно реагирует с гидроксиламином, образуя оксим: при восстановлении литийалюмогидридом ($LiAlH_4$) превращается в 2-метилпропанол-1.
9. Напишите схему превращения бутанала в бутанон.

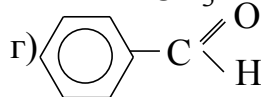
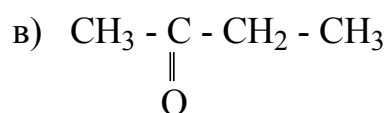
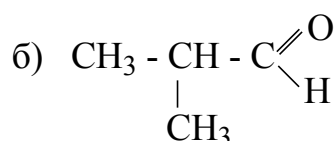
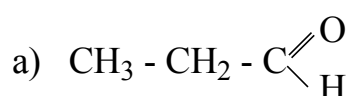
10 Предложите схему превращения:



11. Напишите формулы строения промежуточных и конечных соединений в следующих схемах:



12. Для каких из приведенных ниже альдегидов и кетонов возможны реакции альдольно - кротоновой конденсации?



13. Получите 3-метилпентаналь окислением соответствующего спирта. напишите для него уравнения реакций с пятихлористым фосфором, хлором, циановодородной кислотой и гидроксиламином.

14. Напишите схемы превращения хлорбутана в:

а) бутаналь;

б) бутанон.

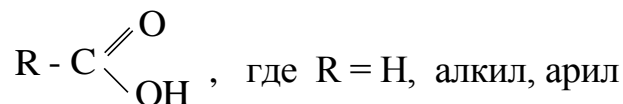
15. Какие соединения получают при действии:

а) этанола на пропаналь;

б) метанола на этаналь?

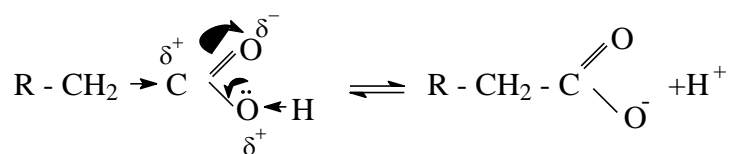
7 КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

Карбоновыми кислотами называются соединения, содержащие в молекуле карбоксильную группу – COOH. Общая формула карбоновых кислот:



Карбоновые кислоты можно рассматривать как функциональные производные углеводородов, в которых атом водорода замещен на карбоксильную группу.

Кислотность карбоновых кислот определяется наличием карбоксильной группы. В карбоксильной группе смещение π -электронов двойной связи карбонильной группы к атому кислорода вызывает смещение электронной плотности от водорода в группе O – H, что облегчает его отрыв в виде протона:



Активность карбонильной группы определяется величиной положительного заряда на атоме углерода. Величина положительного заряда (δ^+) зависит от природы радикала (R). Если в алкильном радикале атом водорода замещен на электронно-акцепторную группу, то (δ^+) заряд на атоме углерода увеличивается. Поляризация связи O – H повышается и, следовательно, облегчает диссоциацию, увеличивая силу кислоты.

Для кислот наиболее типичны реакции, связанные с кислотными свойствами:

- а) образование солей – замещением водорода OH-группы;
- б) нуклеофильное замещение OH-группы с образованием функциональных производных;
- в) реакция декарбоксилирования;
- г) реакция замещения α -водородного атома.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №

Цель работы: получение и изучение химических свойств карбоновых кислот

Реактивы и оборудование: 2н. H_2SO_4 ; H_2SO_4 конц.; 0,1н. KMnO_4 ; 2н. NaOH ; 2н. NH_4OH ; 0,2н. AgNO_3 ; 0,2н. CuSO_4 ; хлороформ; $\text{Ba}(\text{OH})_2$ (баритовая вода); формиат натрия (обезв.); ацетат натрия (обезв.); мочевины; штатив с пробирками; пипетки; спиртовки.

Опыт 7.1 **Получение метановой кислоты из хлороформа и ее открытие**

В пробирке А готовят аммиачный раствор оксида серебра (1 каплю 0,2н. AgNO_3 и 1 каплю 2н. NaOH), образовавшийся при этом осадок гидроксида серебра растворяют, прибавив 2 капли 2н. NH_4OH . В пробирку Б помещают 1 каплю хлороформа и 2 капли 2н. NaOH . Осторожно нагревают пробирку Б до исчезновения капли хлороформа. После этого в пробирку Б вливают заготовленный реактив. Что при этом происходит и почему? Привести уравнения реакций.

Опыт 7.2 **Окисление муравьиной кислоты марганцевокислым калием**

Подготавливают пробирку А, закрывающуюся пробкой с газоотводной трубкой. Помещают в нее несколько крупинок формиата натрия HCOONa и прибавляют последовательно 3 капли 2н. H_2SO_4 и 2 капли 0,1н. KMnO_4 . Плотнo закрывают пробирку пробкой с газоотводной трубкой, а нижний конец трубки помещают в пробирку Б с 4-5 каплями баритовой воды $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Пробирку А осторожно нагревают над пламенем спиртовки. Что при этом наблюдается в пробирках А и Б? Привести уравнения реакций.

Опыт 7.3 **Разложение метановой кислоты при нагревании с концентрированной серной кислотой**

Помещают в пробирку несколько кусочков формиата натрия на высоту 1-2 мм, добавляют туда 2 капли концентрированной H_2SO_4 и нагревают над пламенем спиртовки. Что при этом наблюдается? Выделяющийся газ поджигают,

поднеся отверстие пробирки к пламени спиртовки. Горит ли он и почему? Привести уравнения реакций.

Опыт 7.4 Получение натриевой соли щавелевой кислоты

Помещают в сухую пробирку несколько крупинок формиата натрия и нагревают над пламенем спиртовки (осторожно!) не допуская обугливания вещества. Что при этом происходит? Горит ли выделяющийся газ? На основании полученных результатов напишите строение щавелевой кислоты.

Опыт 7.5 Разложение мочевины при нагревании.

Образование биурета и циануровой кислоты

Помещают в сухую пробирку А лопаточку мочевины и осторожно нагревают над пламенем спиртовки. Пробирку греют до прекращения выделения пузырьков газа. Что за газ? Пробирку охлаждают и в затвердевшую массу добавляют 5-6 капель воды и кипятят в течение 2-3 минут. Снова охлаждают пробирку (А) и дают отстояться раствору, который осторожно сливают от осадка в другую пробирку (В). В пробирку (В) с раствором добавляют последовательно 2 капли 2н раствора гидрата окиси натрия и 1 каплю 0,2н раствора сульфата меди. Что при этом наблюдается? Написать уравнение реакции образования биурета.

К оставшемуся в пробирке (А) осадку добавляют 2-3 капли 2н раствора аммиака, энергично встряхивают и добавляют 1 каплю 0,2н раствора сульфата меди. Что образуется? Описать свои наблюдения и привести уравнения реакций.

Вопросы для контроля

1. Понятие и классификация карбоновых кислот.
2. Электронное строение карбоксильной группы – взаимное влияние гидроксильной и карбонильной группы.
3. Химические свойства предельных одноосновных карбоновых кислот.
4. Функциональные производные карбоновых кислот.
5. Способы получения карбоновых кислот.

Упражнения по теме: «Карбоновые кислоты и их производные»

- Получите бутановую кислоту, используя следующие исходные вещества:
 - 1-хлорпропан (двумя способами);
 - этанол;
 - этаналь.
- Напишите уравнения реакций получения карбоновых кислот из:
 - трихлорметана;
 - 1,1,1-трибромбутана.
- С помощью магнийорганических соединений получите следующие кислоты:
 - бутановую;
 - пентановую;
 - 2-метилбутановую.
- Напишите уравнения реакций присоединения:
 - HCl к пропен-2-овой кислоте;
 - HI к 2-метилпропен-2-овой кислоте;
 - HBr к бутен-2-овой кислоте.
- Напишите уравнение реакции брома со следующими кислотами:
 - пропеновой;
 - 2-метилбутановой;
 - пентановой.
- Какие ароматические кислоты получают при окислении следующих ароматических углеводородов:
 - этилбензола;
 - 1,2-диметилбензол (орто-ксилол);
 - 1,4-диэтилбензола?
- Составьте схему получения амида 2-метилпропановой кислоты из пропена.
- На примере пропановой кислоты покажите получение:
 - ангидрида;
 - хлорангидрида;
 - аммониевой соли;
 - сложного эфира;
 - амида;
 - нитрила.
- Получите нитрил бутановой кислоты всеми известными способами.
- Какое вещество получится, если на хлорбензол подействовать цианистым калием, после чего полученное соединение гидролизовать?
- Из карбида кальция получите этиловый эфир бутановой кислоты?
- Из метана получите амид бензойной кислоты.
- Из этена получите нитрил пропановой кислоты.
- Предложите схему синтеза хлорангидрида бензойной кислоты исходя из этина.

15. Из этановой кислоты получите метанол.

8 АМИНЫ

Аминами называются производные углеводородов, образованные замещением в последних атомов водорода на группы – NH₂, -NHR или -NRR¹.

Амины можно рассматривать и как производные аммиака, в молекуле которого атомы водорода замещены на углеводородные радикалы. Однозамещенные производные аммиака называют первичными, двухзамещенные – вторичными, трехзамещенные – третичными аминами.

Химическое поведение аминов определяется наличием в их молекуле аминогруппы. На внешней электронной оболочке атома азота пять электронов, в молекуле амина, как и в молекуле аммиака, азот затрачивает на образование трех ковалентных связей три электрона, а два электрона остаются свободными (неподеленная пара электронов).

Поэтому амины, подобно аммиаку, проявляют основные свойства. Так, в водных растворах амины, присоединяя протон, образуют аммонийные соединения:



Эти растворы имеют щелочную реакцию, так как содержат в избытке ионы OH⁻.

Основность аминов выше основности аммиака. Это связано с тем, что углеводородный радикал, связанный с аминогруппой, является донором электронов, т.е. электронная плотность связи $C^{\delta+} \rightarrow N^{\delta-}$ сдвигается к атому азота. На атоме азота увеличивается частичный отрицательный заряд, за счет которого он энергичнее удерживает ион водорода, чем азот аммиака. Гидроксид-ионы становятся более свободными, что приводит к возрастанию основных свойств.

Ароматические амины обладают меньшей основностью, чем алифатические. Это объясняется тем, что свободная электронная пара атома азота вступа-

ет в сопряжение с π -электронами ароматического кольца и происходит «стягивание» электронной пары. Это вызывает понижение электронной плотности на атоме азота, повышая ее в орто- и пара-положениях бензольного ядра (в положениях 2,4,6), облегчая реакции электрофильного замещения.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Цель работы: Изучение физических и химических свойств аминов

Реактивы и оборудование: этиламин 20%, диэтиламин, лимонная кислота 25%, нитробензол, анилин, HCl конц, бромная вода, NaNO_2 – 0,5н, H_2SO_4 – 2н, Na_2CO_3 – 2н, нитропруссид натрия – 0,5н, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ – 0,5н, HCl – 2н, цинк, пробирки и спиртовки.

Опыт 8.1 **Реакция первичного амина с азотистой кислотой** (пример дезаминирования)

В пробирку с раствором этиламина (0,5 мл) прибавьте 6 капель 0,5н раствора NaNO_2 и 3 капли 2н раствора H_2SO_4 . Обратите внимание на выделение газа! Напишите соответствующее уравнение реакции.

Опыт 8.2 **Обнаружение вторичных аминов**

В пробирку поместите 0,1 мл диэтиламина (вторичного амина), добавьте 0,1 мл нитропруссид натрия. Смесь подщелочите 1 мл раствора карбоната натрия. В присутствии вторичных алифатических аминов возникает синее или фиолетовое окрашивание.

Опыт 8.3 **Обнаружение третичных аминов**

В пробирку поместить каплю раствора лимонной кислоты и каплю триэтиламина (третичного амина), смесь нагреть на кипящей водяной бане. При наличии третичного амина раствор окрасится в пурпурно-красный цвет.

Опыт 8.4 **Восстановление нитробензола в анилин**

Поместить в пробирку 1 небольшую каплю нитробензола ($C_6H_5NO_2$). Прибавить 3 капли концентрированной соляной кислоты и маленький кусочек металлического цинка. Встряхнуть пробирку, чтобы нитробензол не находился в виде маслянистого слоя сверху, а хорошо перемешивался с выделяющимся водородом. Если реакция начнет замедляться, то пробирку слегка подогреть над пламенем спиртовки. Реакцию продолжить, пока весь кусочек цинка не растворится. Возможно, понадобится добавление еще 1-2 капель соляной кислоты. Если нитробензола было взято немного, то в указанных выше условиях реакции, весь нитробензол перейдет в анилин, вернее в его солянокислую соль, хорошо растворимую в воде.

Из полученной хлористоводородной соли анилина можно легко выделить свободное основание – анилин, подщелачивая раствор едким натрием.

Опыт 8.5 Цветная реакция солей анилина с двуххромовокислым калием

Каплю раствора солянокислого анилина с помощью пипетки поместить на предметное стекло, добавить 1 каплю 0,5н. $K_2Cr_2O_7$ и каплю 2н. H_2SO_4 . Довольно быстро появится и постепенно усилится темно-синее окрашивание.

Опыт 8.6 Образование триброманилина

Поместить в пробирку 3 капли бромной воды (насыщенный раствор брома в воде). С помощью пипетки добавить из пробирки А каплю разбавленного водного раствора солянокислого анилина. Моментально выпадает белый осадок хлористоводородной соли симметричного триброманилина.

Объясните, почему при данной реакции прибавляют анилин к бромной воде, а не наоборот?

Вопросы для контроля

1. Классификация аминов. Первичные, вторичные и третичные амины.
2. Основной характер аминов.
3. Химические свойства аминов.
4. Различие свойств аминов алифатического и ароматического родов.
5. Способы получения аминов.

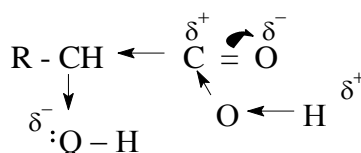
13. Из этена получите бензиламин.
14. Из этанола получите этиламин и 1-аминопропан.
15. Из уксусной кислоты получите метиламин (перегруппировка Гофмана).

9 ОКСИКИСЛОТЫ

Оксикислотами (или гидроксикислотами) называют соединения, которые содержат в молекуле и спиртовый гидроксил и карбоксильную группу.

Они дают все реакции, характерные карбоксильной группы и спиртовому гидроксилу, а также реакции, характерные лишь для оксикислот.

Как кислоты они способны образовывать соли, сложные эфиры, амиды и т.д. Оксикислоты, как правило, являются более сильными кислотами, чем алифатические кислоты с тем же числом атомов углерода. Чем ближе спиртовой гидроксил находится к карбоксильной группе, тем сильнее данная кислота. Это связано с тем, что атом кислорода ОН-группы оттягивает часть электронной плотности от углеродного атома карбоксильной группы:



Вступая в химические реакции как спирты, оксикислоты дают алкоголяты, простые эфиры, сложные эфиры, галогенопроизводные. Подобно спиртам оксикислоты способны окисляться. При этом они превращаются в альдегидокислоты или кетонокислоты.

Однако оксикислоты обладают специфическими, присущими только им свойствами. Реакция дегидратации для оксикислот протекает легко при нагревании. Это связано со взаимным влиянием гидроксильной и карбоксильной групп. Реакция протекает с образованием различных продуктов, в зависимости от положения ОН-группы относительно СООН-группы. Так, β-оксикислоты отщепляют воду чрезвычайно легко, давая непредельные кислоты. α-Оксикислоты легко отщепляют воду с образованием циклических сложных

эфиров – лактидов. γ и δ -оксикислоты легко образуют пяти- и шестичленные циклические внутренние эфиры – лактоны.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Цель работы: Изучение физических и химических свойств оксикислот.

Реактивы и оборудование: молочная кислота, H_2SO_4 конц., виннокаменная кислота – 2н, КОН – 0,5н, NaOH – 2н, пробирки и спиртовки.

Опыт 9.1 **Разложение молочной кислоты серной кислотой**

Молочная кислота, как и все другие α -кислоты, под влиянием концентрированной серной кислоты отщепляет муравьиную кислоту, соответствующий альдегид (или кетон).

В сухую пробирку поместить 1 каплю молочной кислоты и 1 каплю концентрированной серной кислоты и нагреть на пламени спиртовки. Жидкость темнеет и пенится от выделения окиси углерода, которую можно зажечь, поднеся отверстие к огню. Окись углерода горит голубоватым пламенем, т.к. муравьиная кислота в присутствии концентрированной серной кислоты разлагается.

Опыт 9.2 **Образование кислой и средней калиевых солей виннокаменной кислоты. Доказательство наличия двух карбоксильных групп в виннокаменной кислоте.**

В пробирку поместить 1 каплю 2н. раствора виннокаменной кислоты, 2 капли 0,5н. КОН и хорошо встряхнуть. Постепенно начинает выпадать белый, явно кристаллический осадок кислой калиевой соли, т.к. она менее растворима в воде, чем сама виннокаменная кислота. Добавить в пробирку еще 4-5 капель раствора КОН, чтобы получить заведомый избыток щелочи. Кристаллический осадок постепенно растворяется, т.к. образуется средняя калиевая соль, относительно хорошо растворимая в воде. Полученный раствор сохранить для следующего опыта. Образование двух различных по физическим свойствам калие-

вых солей служит доказательством наличия двух карбоксильных групп виннокаменной кислоты.

Опыт 9.3 **Доказательство наличия гидроксильных (окси) групп в виннокаменной кислоте.**

Поместить в пробирку 2 капли 0,2н. CuSO_4 и 2 капли 2н. NaOH . Сразу выпадает голубой осадок гидрата окиси меди. Добавить к нему раствор средней калиевой соли виннокаменной кислоты, полученной в опыте . Происходит растворение голубого осадка и образование синего раствора. Убедитесь, что при нагревании он не изменится. Известно, что гидрат окиси меди в присутствии избытка едкой щелочи при нагревании до кипения легко отщепляет воду и выделяет окись меди желтого цвета. В противоположность этому полученный щелочной раствор комплексного медного соединения виннокаменной кислоты при кипячении не разрушается и не выделяет черного осадка меди. Это позволяет применить щелочные растворы для открытия альдегидов или виноградного сахара.

Опыт 9.4 **Расщепление лимонной кислоты под действием концентрированной серной кислоты (доказательство строения лимонной кислоты)**

В сухую пробирку А (с газоотводной трубкой) поместить немного лимонной кислоты, 1 мл концентрированной серной кислоты и нагреть. Конец газоотводной трубки опустить в пробирку с 3-5 каплями баритовой воды. Когда баритовая воды помутнеет, поджечь второй продукт разложения у отверстия трубки, а затем снова опустить газоотводную трубку (продолжая нагревание пробирки А) в пробирку Б, где заготовлен раствор иода в иодиде калия, почти полностью обесцвеченный добавлением нескольких капель 2н. NaOH . Образуется желтоватый осадок с характерным запахом.

Запишите структурную формулу лимонной кислоты, схему ее разложения и схемы реакций, с помощью которых обнаруживают продукты расщепления.

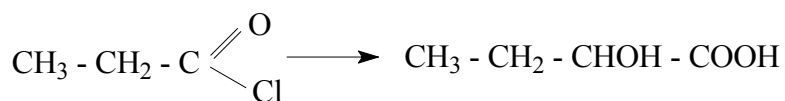
Лимонная кислота – нормальный продукт обмена веществ в организме «цикл лимонной кислоты», она используется для приготовления так называемой цитратной плазмы крови, некоторых лекарств и в пищевой промышленности.

Вопросы для контроля

1. Определение и номенклатура оксикислот.
2. Классификация и изомерия оксикислот.
3. Химические свойства оксикислот.
4. Отношение к нагреванию оксикислот.
5. Методы получения оксикислот.

Упражнения по теме «Оксикислоты»

1. Напишите структурные формулы оксикислот состава $C_4H_8O_3$ и назовите их по систематической номенклатуре.
2. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить превращение ацетилена в 2-оксипропановую кислоту.
3. Получите любым способом 2-окси-3,3-диметилбутановую кислоту. Для полученной оксикислоты напишите реакции с HCl и $NaOH$.
4. Получите из пропановой кислоты молочную кислоту и напишите для последней реакции с ангидридом этановой кислоты и этанолом.
5. Напишите схему превращений:



6. Какое соединение образуется при нагревании 2-окси-2-метилбутановой кислоты? Назовите полученные соединения.
7. Из пропанала через продукт альдольной конденсации получите 3-окси-2-метилпентановую кислоту.
8. Напишите уравнения реакций 2-метилпропанала, 4-метилгексанона-3 с синильной кислотой. Проведите гидролиз продуктов присоединения и назовите полученные соединения.
9. Напишите схемы реакции окисления оксикислот:
 - а) α -оксипропановой;
 - б) γ -оксимасляной

В зависимости от характера окислителя могут образовываться одноосновные или двухосновные кислоты.

При нагревании глюкозы, маннозы и фруктозы образуется один и тот же озазон.

Действие алкилирующих агентов на моносахариды приводит к образованию неполных и полных простых эфиров.

В результате ацилирования образуются сложные эфиры.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Цель работы: изучение физических и химических свойств простых сахаров

Реактивы и оборудование: 2н – NaOH, 2н – NH₄OH, 0,5% - глюкозы, 0,5% - фруктозы, 0,2н – CuSO₄, 0,2н – AgNO₃, резорцин сухой, HCl (конц.), пробирки, спиртовки.

Опыт 10.1 Доказательство наличия гидроксильных групп в глюкозе

Поместить в пробирку 1 каплю 0,5%-го раствора глюкозы и 6 капель 2н. NaOH. К полученной смеси добавить 1 каплю 0,2н. раствора CuSO₄. Образующийся в начале осадок гидрата окиси меди Cu(OH)₂ немедленно растворяется и получается прозрачный раствор сахара меди со слабой синей окраской. Растворение гидрата окиси меди указывает на наличие гидроксильных групп в глюкозе. Полученный раствор сохранить для следующего опыта. Сравните приведенную реакцию с реакцией образования глицерата меди, а также с реакцией образования комплексной соли виннокаменной кислоты.

Опыт 10.2 Восстановление гидрата окиси меди глюкозой в присутствии щелочи

К полученному в предыдущем опыте щелочному синему раствору сахара меди добавить несколько капель воды так, чтобы высота слоя жидкости составляла 18-20 мм. Нагреть ее над пламенем микрогорелки, держа пробирку

так, чтобы нагревалась только верхняя часть раствора, а нижняя оставалась для контроля без нагрева. Нагреть только до кипения, так как глюкоза восстанавливает гидрат окиси меди уже в таких условиях, т. е. без кипячения. Через несколько секунд нагретая часть раствора меняет свой синий цвет на оранжево-желтый, так как образуется гидрат закиси меди. При несколько большем содержании едкой щелочи или более продолжительном нагревании гидрат закиси меди может отщепить воду и образовать желто-красный осадок закиси меди Cu_2O .

Выделяющийся при восстановлении гидрата окиси меди кислород идет на окисление глюкозы. Процесс этот весьма сложный и, судя по наличию ряда кислот, выделенных из продуктов реакции окисления, сопровождается глубоким расщеплением молекулы глюкозы.

Опыт 10.3 Восстановление аммиачного раствора окиси серебра глюкозой

Поместить в пробирку 1 каплю 0,2н. AgNO_3 , раствор подщелочить, прибавив 2 капли 2н. раствора NaOH , и добавить (по каплям) 3-4 капли 2н. раствора NH_4OH до растворения образующегося осадка гидрата окиси серебра. Полученный прозрачный бесцветный раствор гидрата окиси серебра является реактивом, которым можно окислить глюкозу (реакция серебряного зеркала). Для этого добавить к реактиву 2 капли 0,5%-го раствора D-глюкозы и слегка подогреть пробирку, держа ее над пламенем горелки, только до начала побурения раствора.

Далее реакция идет без нагревания, и металлическое серебро выделяется либо в виде черного осадка, либо, если стенки пробирки были чисты, в виде блестящего зеркального налета. Отсюда и название реакции "серебряного зеркала". Освобождающийся при восстановлении окиси серебра кислород идет на окисление глюкозы. Процесс этот очень сложен и сопряжен с распадом глюкозы.

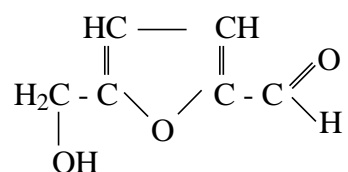
Нужно помнить, однако, что в условиях лабораторного анализа получение зеркального налета отнюдь не является обязательным. Простое побурение бесцветного реактива уже является положительной реакцией. '

Реакция восстановления аммиачного раствора окиси серебра глюкозой применяется в технике серебрения зеркал. При этом большое значение имеет тщательная очистка поверхности стекла (обезжиривание).

Опыт 10.4

Реакция Селиванова на фруктозу

Поместить в пробирку крупинку сухого резорцина и 2 капли концентрированной соляной кислоты. Добавить 2 капли 0,5%-го раствора фруктозы и нагреть до начала кипения. Постепенно жидкость приобретает красное окрашивание. Реакция обусловлена образованием нестойкого соединения - оксиметилфурфузола.



Под влиянием концентрированной соляной кислоты последний конденсируется с резорцином давая окрашенное соединение. Реакция Селиванова характерна для фруктозы (и для других кетогексоз) только при выполнении указанных выше условий.

Вопросы для контроля

1. Классификация углеводов на D- и L-ряды.
2. Особенности строения моносахаридов (карбонильные и циклические формы).
3. Химические свойства моносахаридов.
4. Явление мутаротации.
5. Получение гликозидов.

Упражнения по теме «Простые сахара»

1. Напишите структурные формулы:

а) метил - β-D-глюкофуранозида;	б) метил - α- D-глюкофуранозида;
в) этил - α- D-фруктофуранозида;	г) пропи́л β-D- фруктофуранозида.
2. Напишите реакции окисления (в разных условиях) и восстановления моноз:

а) D-глюкозы; б) D-фруктозы.

3. Напишите реакции с хлорангидридом этановой кислоты:

а) β -D-галактопиранозы; б) β -D-фруктофуранозы; в) α -D-глюкофуранозы.

Назовите образующиеся соединения.

4. Напишите уравнения реакции D-рибозы:

а) с синильной кислотой; б) с гидроксиламином;

в) с ангидридом этановой кислоты.

5. Сколько металлического серебра можно получить при взаимодействии 18 г глюкозы с аммиачным раствором оксида серебра, если выход реакции составляет 75% от теоретического?

6. Напишите уравнения реакций взаимодействия избытка этановой кислоты со следующими моносахаридами:

а) α -D-фруктофуранозой; б) β -D-глюкофуранозой.

7. Какое вещество получится при действии этилиодида в присутствии Ag_2O на:

а) β -D-рибофуранозу; б) α -D-глюкопиранозу.

8. Напишите уравнения образования фруктозо-3-фосфата и рибозо-5-фосфата.

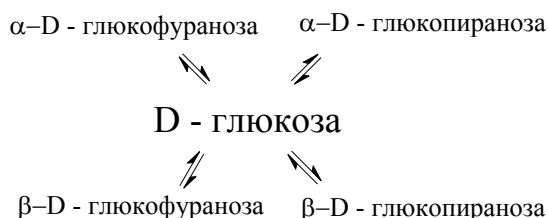
9. Напишите схему перехода в щелочной среде глюкозы во фруктозу.

10. Напишите уравнения реакций образования фруктозо-1,6-дифосфата из фруктозы и фосфорной кислоты.

11. Напишите реакции гидрирования:

а) D-глюкозы; б) D-галактозы; в) D-фруктозы.

12. В приведенной ниже схеме таутомерного равновесия в растворе D-глюкозы замените названия проекционными формулами:



13. Напишите схемы реакций образования озаона из глюкозы и фруктозы.

14. В чем проявляются особые свойства полуацетального (гликозидного) гидроксила по сравнению со спиртовыми гидроксилами? Напишите схемы взаимодействия (в присутствии HCl как катализатора):

- а) α- D-глюкопиранозы с этанолом;
- б) β-D-глюкофуранозы с изопропиловым спиртом;
- в) β-D-фруктопиранозы с бензиловым спиртом.

Назовите полученные вещества.

15. Напишите реакции окисления до сахарных кислот:

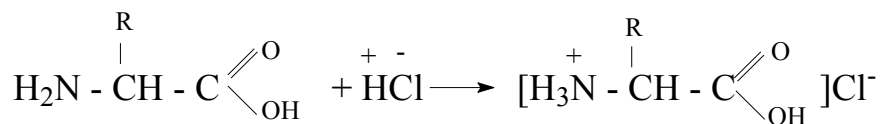
- а) D-глюкозы;
- б) D-рибозы.

11 АМИНОКИСЛОТЫ

Аминокислотами называются соединения, в молекуле которых содержатся одновременно аминные и карбоксильные группы.

Аминокислоты проявляют свойства, характерные как для кислот, так и для аминов. Кроме того, аминокислоты обладают специфическими свойствами, характерными для соединений содержащих две различные по своей природе функциональные группы.

В связи с наличием аминогрупп аминокислоты дают соли с кислотами, например:

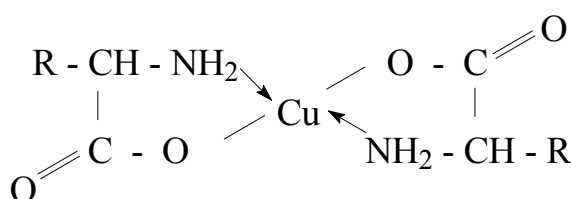


При действии азотистой кислоты на аминокислоты реакция протекает так же, как и в случае аминов. Из первичных аминов образуются спирты, из аминокислот - оксикислоты. В качестве ацилирующих агентов применяют галогенангидриды и ангидриды кислот. При алкилировании галогеналкилами образуются моно-, ди-, триалкилпроизводные.

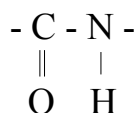
Аминокислоты, как и алифатические кислоты, образуют соли, сложные эфиры, галогенангидриды и другие производные.

Особую группу составляют реакции, связанные с наличием и взаимными влиянием amino- и карбоксильных групп. Это отношение аминокислот к нагреванию. α -Аминокислоты при нагревании, отщепляя воду, образуют циклические соединения – дикетопиперазины. β -Аминокислоты при нагревании выделяют аммиак и превращаются в непредельные кислоты. γ - и δ -Аминокислоты легко отщепляют воду и циклизуются, образуя циклические амиды – лактамы.

α -Аминокислоты при взаимодействии с гидроксидом меди (II) образуют комплексные соли:



Аминокислоты могут вступать в реакции поликонденсации с образованием пептидов и полипептидов. Повторяющаяся в полипептидной цепи группа атомов



называется пептидной, а связь C – N – пептидной связью.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Цель работы: изучение химических свойств аминокислот

Реактивы и оборудование: гликокол – 0,2н, метилрот – 0,2%, CuO – порошок, NaOH – 2н, HNO₃ – 2н, NH₄OH – 2н, Pb(CH₃COO)₂, формалин 40%, тонкие стеклянные капилляры, пробирки и спиртовки.

*Опыт 11.1***Отсутствие кислой реакции у глицина**

Поместить в пробирку 3 капли 0,2 н раствора аминокислотной кислоты и добавить 1 каплю 0,2% раствора индикатора метилрот. Убедитесь в том, что аминокислота не имеет кислой реакции. Зона перехода от красной окраски к желтой для метилового красного находится при рН 4,4 - 6,2. Объяснить отсутствие кислой реакции у глицина и написать схему реакции.

*Опыт 11.2***Образование комплексной медной соли глицина**

Поместить в пробирку очень небольшое количество (на кончике стеклянной лопатки) окиси меди (II). Добавить 3 капли 0,2н. раствора глицина и нагреть над пламенем спиртовки. Дать отстояться избытку черного порошка окиси меди, обратить внимание на образование темно-синего раствора медной соли глицина. Опыт показывает, что, несмотря на отсутствие свободного водорода карбоксильной группы, глицин способен образовывать медную соль. К отстоявшемуся синему раствору (не отделяя его от черного осадка) прибавить 1 каплю 2н. раствора NaOH. Выпадение осадка гидрата окиси меди (II) не происходит. Сделать необходимый вывод и написать формулу этого соединения.

*Опыт 11.3***Действие формальдегида на аминокислоты.****Принцип формольного титрования**

Поместить в пробирку 3 капли 40%-ного формалина и добавить 1 каплю 0,2% раствора индикатора метилового красного. Появляется красное окрашивание, указывающее, на кислую реакцию. Причина этого явления – дисмутация водных растворов формальдегида (или окислительного восстановления).

С помощью тонкого запаянного стеклянного капилляра добавить очень небольшое количество 2н NaOH до нейтрализации раствора (раствор пожелтеет). Полученный нейтрализованный формалин добавить к нейтральному раствору глицина. Немедленно появляется красное окрашивание, указывающее на наличие кислоты. Блокируя аминогруппу, формальдегид одновременно освобождает карбоксильную группу, вследствие чего раствор аминокислоты приобретает кислую реакцию. Напишите уравнение реакции.

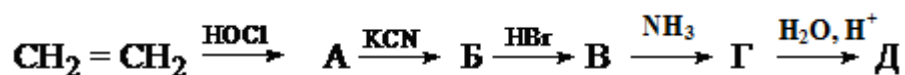
При добавлении формалина нейтральные аминокислоты можно определять титрованием с помощью щелочи (формольное титрование по Зеренсену).

Вопросы для контроля

1. Классификация аминокислот. Заменяемые и незаменимые аминокислоты.
2. Амфотерный характер аминокислот.
3. Химические свойства аминокислот. Отношение их к нагреванию.
4. Получение аминокислот.
5. Получение ди-, три- и полипептидов. Пептидная связь.

Упражнения по теме «Аминокислоты»

1. Напишите все изомеры аминокислот состава $C_4H_9O_2N$ (их пять). Назовите их по номенклатуре ИЮПАК.
2. Напишите реакцию изомаляной кислоты с бромом и полученного соединения с избытком аммиака.
3. Напишите уравнения реакций взаимодействия с водным раствором щелочи и с соляной кислотой следующих аминокислот:
а) глицина; б) аланина; в) фенилаланина.
4. Подвергните нагреванию α -, β -, γ -аминовалериановые кислоты. Назовите полученные соединения.
5. Напишите уравнения реакций действия азотистой кислоты на:
а) глицин; б) аланин; в) серин.
6. Напишите уравнение реакции декарбоксилирования следующих аминокислот: а) лизин; б) орнитин.
7. Напишите уравнения реакции гидролиза:
а) аланилглицина; б) аланилаланина; в) глицилсерина.
8. Предложите схему синтеза аланина из этилового спирта. Для аминокислоты напишите уравнения реакции:
а) с HCl ; б) с $NaOH$; в) с HNO_2 .
9. Напишите формулы промежуточных и конечных продуктов в схеме:



10. Напишите схему следующих превращений:



11. Дополните схему следующих превращений:



Назовите полученные продукты.

12. Из ацетилену получите аланин.

13. Из этилену получите аланил-глицин.

14. Получите следующие трипептиды:

а) аланил-глицил-серин;

б) глицил-фенилаланил-аланин;

в) глицил-лизил-триптофан.

15. Проведите реакции аланина со следующими веществами:

а) с этанолом

б) с аммиаком;

в) с гидроксидом меди.

12. ИДЕНТИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Идентификацию неизвестного органического вещества проводят путём определения констант или переводением вещества в характерном для данного класса производные и сравнением их констант с табличными данными. Задача выполняется в следующем порядке.

1. Проверяют чистоту и индивидуальность полученного от преподавателя препарата методом хроматографии и в случае необходимости производят его очистку (1).

2. Изучают физические свойства вещества: агрегатное состояние, цвет, запах, температуру плавления и кипения, показатель преломления (для жидкостей), растворимость и отношение к прокаливанию. Иногда полезно иметь сведения об элементном составе вещества. Сумма полученных данных может сразу подсказать класс соединения, что сократит число последующих экспериментов.

3. Открывают отдельные функциональные группы и устанавливают класс анализируемого соединения.

4. Получают наиболее характерные для этого класса производные; по их константам устанавливают точное строение вещества.

Контрольная лабораторная работа №12

Цель работы: проведение исследования испытуемого образца.

Реактивы и оборудование: 5%-ный NaOH, 5%-ный NaHCO₃, 5%-ный HCl, H₂SO₄(к), C₂H₅OH, толуол, гексан, CH₃COOH, CCl₄, Br₂ в H₂O, 0,1н KMnO₄, реактив Лукаса, 0,2н CuSO₄, 0,2н NaOH, 0,1н FeCl₃, 2,4-динитрофенилгидразин, 0,2н AgNO₃, 0,2н NaOH, NaHCO₃(насыщ.), 2,5%-ный хингидрон, 50%-ный спирт(этанол), насыщ. р-р *n*-диметилбензальдегида, штатив с пробирками, спиртовка.

Опыт 12.1

Предварительные испытания

1. *Определение температуры плавления*

а) запаянный с одной стороны капилляр наполняют тонким порошком вещества на высоту 2-3мм, уплотняют бросанием капилляра запаянным концом вниз(4-5раз) в вертикально поставленную трубку длиной 40-50см;

б) капилляр прикрепляют к термометру с помощью резинки (рис.1);

в) помещают в прибор и начинают нагревать, причём скорость нагрева в районе температура плавления вещества не должна превышать 1 градуса в минуту;

г) в лабораторном журнале отличают температуру плавления вещества-начала(появление жидкой фазы) и конца плавления(полное расплавление вещества в капилляре).

2. *Определение показателя преломления*

Используется для характеристики жидких веществ. Работа на рефрактометре согласно описания в практикуме(1).

3. *Определение растворимости*

Растворимость вещества в различных растворителях помогает сделать заключение о наличии в веществе тех или иных функциональных групп, а так же позволяет подобрать подходящий растворитель для перекристаллизации(подобное растворяется в подобном). Растворимость целесообразно исследовать в следующих растворителях: вода; 5%-ные растворы NaOH, NaHCO₃, HCl; конц. H₂SO₄; этанол; толуол; гексан; уксусная кислота. В пробирку вносят каплю каждого или 0,01г твердого соединения и по каплям 0,2мл растворителя. После каждой порции прибавленного растворителя смесь взбалтывают. Если соединение плохо растворяется или не растворяется при 20с, нагревают до кипения. В случае плохой растворимости в неорганических растворителях нерастворившееся вещество отделяют, а раствор нейтрализуют и наблюдают, не выделяется ли из него исходное вещество. Помутнение нейтрализованного фильтрата указывает на кислые свойства соединения- если растворителем была сода или щелочь, основные- кислый растворитель. При внесении вещества в раствор NaHCO₃, нужно обратить внимание, не выделяется ли углекислый газ.

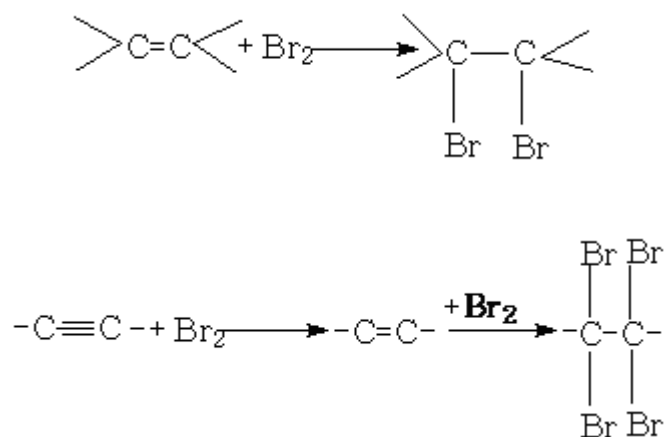
Опыт 12.2 **Обнаружение функциональных групп**

Основываясь на физических свойствах и данных качественного элементного анализа, определяют класс анализируемого вещества и затем выполняют качественные пробы на предполагаемые функциональные группы. Эти пробы

проводят с небольшим количеством вещества (0.1-0.2г), сохраняя основную массу для получения производных.

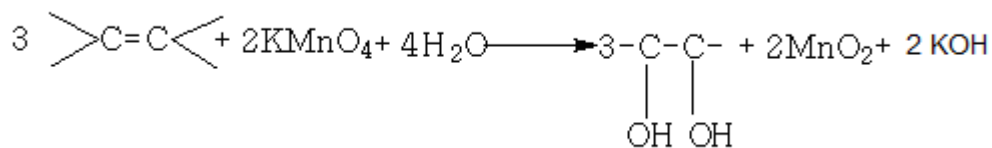
I Кратная связь

1. Реакция с бромной водой. Соединения, содержащие двойную или тройную связь, присоединяют бром:



В пробирке растворяют 0,1-0,2г вещества в 5мл CCl_4 и прибавляют несколько капель бромной воды. При наличии в соединении краткой связи происходит обесцвечивание брома.

2. Реакция с перманганатом калия



В раствор 0,1г вещества в 2мл воды или ацетона прибавляют по каплям 2%-ный раствор KMnO_4 . При этом выпадает бурый осадок MnO_2 .

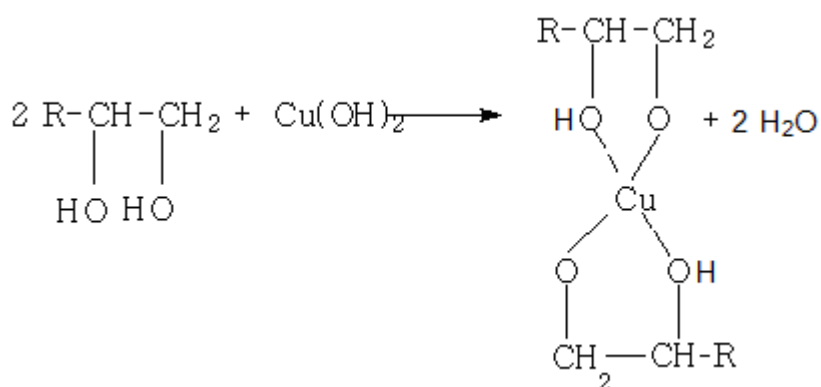
II Гидроксильная группа

Среди оксипроизводных следует различать одноатомные и многоатомные спирты и фенолы.

1. Одноатомные спирты. Чтобы установить, какой спирт -первичный, вторичный или третичный – используют пробу Лукаса.

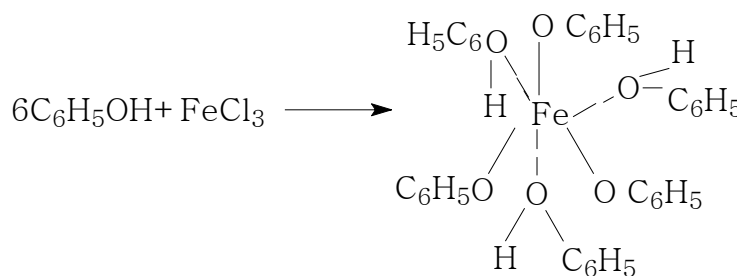
К 0,5 мл анализируемого спирта добавляют 3 мл реактива Лукаса, смесь взбалтывают и оставляют, стоять 1-2мин. Если спирт первичный, раствор остается прозрачным, если вторичный- произойдет помутнение жидкости, если третичный- на дне образуется маслянистый слой алкилгалогенида.

2. Многоатомные спирты. Их можно обнаружить по способности растворять свежее приготовленную гидроксид меди (II) с образованием темно-голубых растворов комплексных соединений меди хелатного типа (гликолятов, глицератов и т.д.):



В пробирку наливают 10 капель 0,2 н раствора сульфата меди и 1мл 0,2 н раствора гидроксида натрия. К смеси быстро добавляют 3 капли исследуемого раствора. Если в нем присутствует полиатомный спирт, то выпавший голубой осадок гидроксида меди (II) растворяется, и раствор принимает интенсивную синюю окраску.

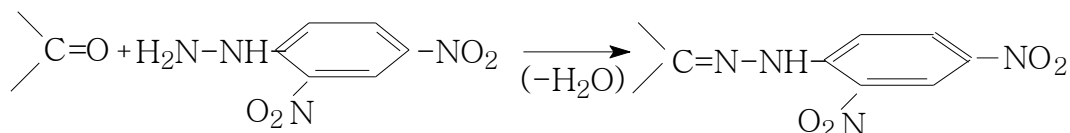
3. Фенолы. Реакция с хлорным железом характерна фенолам, но не проявляется в случае спиртов.



Растворяют 1 каплю (1 кристалл) вещества в 2мл этанола и добавляют 2 капли 0,1 н раствора FeCl_3 . Появление окраски от синего до фиолетового указывает на присутствие фенола.

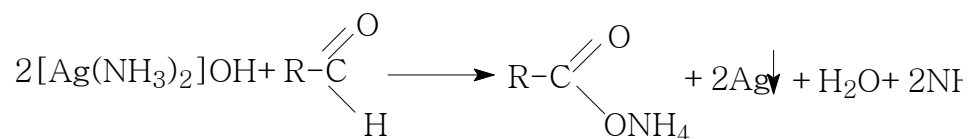
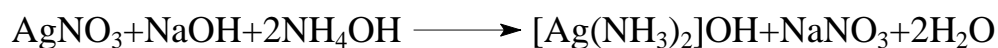
III Карбонильная группа

1. Реакция с 2,4-динитрофенилгидразином. Наиболее общая реакция на альдегиды и кетоны - образование 2,4-динитрофенилгидразонов (или фенилгидразонов, или п-нитрофенилгидразонов):



В пробирку к 5 каплям раствора 2,4-динитрофенилгидразина добавляют раствор 5 капель исследуемого вещества в 2мл этанола. Смесь при необходимости нагревают на кипящей водяной бане в течении 1 мин и охлаждают. 2,4-динитрофенилгидразон выпадает в виде желто-оранжнвых кристаллов.

2. Реакция Толленса (реакция серебряного зеркала). Все альдегиды восстанавливают аммиачный раствор оксида серебра:



Описание анализа смотреть опыт 6.1 (стр. 40).

IV Карбоксильная группа

1. Кислая реакция водного раствора. рН7 устанавливается с помощью универсального индикатора. Следует однако помнить, что кислую реакцию могут показывать не только карбоновые кислоты, содержащие карбоксильную

группу, но и другие органические соединения, не содержащие ее, но имеющие «кислый водород»- сульфокислоты, тиофены, нитрофенолы.

2. Реакция с бикарбонатом натрия. Карбоновые кислоты вытесняют из бикарбонатов двуокись углерода:



В пробирку наливают 1 мл насыщенного раствора NaHCO_3 и 2 капли исследуемого вещества. При наличии кислоты выделяется углекислый газ.

V. Аминогруппы

Качественное определение аминов базируется главным образом на их основности, а так же подвижности атомов водорода, связанных с азотом. Для аминов ароматического ряда используется также реакционная способность атомов водорода кольца, находящихся в паро-положении.

Амины растворяются в кислотах; при контакте паров летучих аминов с хлористым водородом образуется дым, состоящий из частичек соответствующей аммонийной соли. Водные растворы аминов жирного ряда имеют рН7.

1. Реакция с хингидроном. Это цветная реакция не очень надежна, но ее можно использовать в качестве ориентира.

К 0,5мл 5%-ного раствора амина или его соли в 50%-ном спирте добавляют 1мл 2,5%-ного раствора хингидрона в метаноле. Через 1-2мин. Смесь разбавляют 2мл 50%-ного спирта. В случае применения солей аминов окраска появляется после подщелачивания 1-2 капли 0,1н раствора щелочи. Первичные амины дают пурпурную окраску, вторичные -красную третичные-оранжевую.

2. Реакция с п-диметиламинобензоальдегидом (реакция Эрлиха). Первичные амины образуют основания Шиффа, окрашенные в желтый цвет:



Каплю насыщенного раствора п-диметиламинобензоальдегида в толуоле помещают на полоску фильтровальной бумаги. Наносят каплю исследуемого

раствора и помещают в сушильный шкаф (100°C) на 3-4 мин. При положительной реакции появляется желто-оранжевое пятно.

3. Реакция с бромной водой. Первичные ароматические амины со свободными о- и п-положениями дают осадок.

Опыт 12.3. Углеводы, моносахара

1. Реакция Троммера

В 0,5 мл 0,5 %-ного раствора моносахарида вливают 0,3 мл 2Н раствора NaOH и 0,1 мл 0,2 н раствора CuSO_4 . Выпадающая $\text{Cu}(\text{OH})_2$ быстро растворяется, давая темно-синий раствор в следствии образования хелата меди по расположенным рядом оксигруппам. Медленно нагревают верхнюю часть пробирки в пламени спиртовки до начала кипения. В присутствии моносахарида синий цвет исчезает, выделяется желтый или красно-коричневый осадок Cu_2O ; если сахар не содержит альдегидную группу, то изменения окраски не происходит.

2. Реакция Селиванова на фруктозу.

Поместить в пробирку крупинку сухого резорцина и 2 капли концентрированной соляной кислоты. Добавить 2 капли 0,5%-го раствора фруктозы и нагреть до начала кипения. Постепенно жидкость приобретает красное окрашивание.

Оформление работы в лабораторном журнале (образец)

Физические свойства: агрегатное состояние жидкость, цвет – бесцветная, запах – без запаха.

Константы: т.кип. 114-117⁰С, т.пл. – не определялась, показатель преломления- 1.3993.

Растворимость:

H ₂ O	NaOH 5% р-р	NaHCO ₃ 5% р-р	H ₂ SO ₄	C ₆ H ₅ OH	CH ₃ COOH	Гексан	Толуол
-	-	-	+	+	+	+	+

Реакция на универсальный индикатор: рН-7- вещество не является ни кислотой, ни основанием.

Элементный состав: N,S и галогены отсутствуют.

Обнаружение функциональных групп:

Реактив	Реакция	Заключение
Бром в CCl ₄ аммиачный раствор AgNO ₃	не реагирует не реагирует	Нет кратных связей Нет альдегидной гр.
Натрий и т.д.	выделяется H ₂	Есть OH-группа

ЛИТЕРАТУРА

1. Грандберг И.И. Органическая химия. М.: Дрофа. 2008. 672 с.
2. Сафаров М.Г., Валеев Ф.А., Сафарова В.Г., Файзуллина Л.Х. Основы органической химии. М.: Химия. 2012. 536 с.
3. Грандберг И.И. Практические работы и семинарские занятия по органической химии. М.: Дрофа. 2001. С. 340-345.
4. Рево А.Я., Зеленкова В.В. Малый практикум по органической химии. М.: высшая школа. 1980. С. 47-67.
5. Швехгеймер Г.А., Кабраков К.И. Органическая химия. М.: Высшая школа. 1984. С. 149-167.