

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ОБРАЗОВАНИЯ УКРАИНЫ  
ОДЕССКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ. И.И.МЕЧНИКОВА

**ПРАКТИКУМ**  
по органической химии

Методическое пособие для студентов  
биологического и химического факультетов

Одесса — 2012

Методическое пособие предназначено для студентов биологического и химического факультетов для систематического изучения органической химии в процессе выполнения практических и лабораторных работ. Приведенные в практикуме работы помогут студенту прочнее усвоить теоретический материал и приобрести навыки экспериментальной работы в лаборатории, необходимые им в будущей работе. Практикум составлен таким образом, что охватывает основной материал теории и позволяет освоить новые методы эксперимента в лаборатории биохимии и фармации. В практикуме использованы лабораторные работы, предложенные М.С.Жедек и Н.П.Клюшкиным.

Составитель: доц. Колянковский А.А., кафедра органической химии ОНУ

Рецензент: Анисимов Ю.Н., профессор кафедры общей химии и полимеров ОНУ

Рекомендовано к печати Ученым советом химического факультета ОНУ им. И.И.Мечникова. Протокол № \_\_\_\_ от «\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2010 года.

Органическая химия в подготовке специалистов естествоиспытателей высшей квалификации занимает весьма важное место, являясь, наряду с неорганической и аналитической химией, основой ряда специальных дисциплин – фармхимии и биохимии.

Условием глубокого и прочного овладения органической химией является систематическая работа над теоретическим курсом, подготовка к практическим, лабораторным занятиям, сознательное выполнение их в лаборатории, а также самоконтроль при выполнении домашней работы.

В предлагаемом вниманию студентов биологов, фармацевтов и химиков практикуме описывается используемая стеклянная химическая посуда, простейшие физические и химические приборы, правила по технике безопасности при работе в лаборатории, методы выделения, очистки и идентификации по химическим свойствам и физико-химическим показателям. В практикуме также предусматривается обнаружение тех или иных классов соединений в сложной смеси веществ природного или синтетического происхождения по их характерным реакциям. Как показывает многолетний опыт, перечисленные методы химии широко используются в биологической и фармацевтической практике при выделении, идентификации и модификации природных веществ для придания им новых полезных свойств.

Лабораторный практикум включает работы:

1. Качественный анализ органических веществ, обнаружение и выделение индивидуального вещества в сложной смеси органических веществ различными методами (перекристаллизация, дистилляция, тонкослойная хроматография ТСХ) и установление его физико-химических показателей: температуры плавления, температуры кипения, показателя преломления,  $R_f$  ТСХ и др.

2. Изучение характерных свойств и методов превращения отдельных индивидуальных веществ – представителей 12 классов и подклассов органических веществ, являющихся иллюстрацией изучаемого теоретического материала.

3. Сравнение свойств и превращений веществ различного строения, где выявляется связь структура – свойства, иначе говоря, взаимного влияния атомов в молекуле органического вещества.

4. Совместное обсуждение и самостоятельная проработка вопросов, предусмотренных программой курса – номенклатуры, видов изомерии, механизмов различных реакций и электронных эффектов.

В заключение курса в конце каждой из установленных тем студент выполняет контрольное задание и сдает соответствующие протоколы лабораторных работ.

## **1. Общие правила**

### **1.1. Оборудование лаборатории**

Практикум по органическому синтезу осуществляется в специализированной лаборатории, рассчитанной на одновременную работу 12-13 человек, причем не менее четыре рабочих мест должно быть оборудовано в вытяжных шкафах. Каждое место укомплектовывается набором посуды, необходимой для проведения синтеза и очистки веществ Реактивы, дополнительное оборудование и приборы студенты получают для каждого отдельного синтеза и в конце занятия сдают лаборанту. Лаборатория должна иметь приточно-вытяжную или, по крайней мере, вытяжную вентиляцию, противопожарное оборудование (пенный и углекислотный огнетушители, ящик с песком, одеяло, пропитанное огнезащитным составом), средства индивидуальной защиты (очки, резиновые перчатки, противогазы или респираторы), аптечку для оказания первой помощи при различных травмах.

Лаборатория должна быть снабжена горячей и холодной водой, электроэнергией и, по возможности, природным газом. В специально отведенном месте под тягой размещают отдельные емкости для слива остатков кислот, щелочей и органических жидкостей, снабженные соответствующими этикетками.

Посуду выдают студентам с требованием бережного к ней отношения. Для идентификации продуктов синтеза желательно иметь на кафедре лабораторию спектральных методов исследования. Рабочим местом для выполнения синтезов является лабораторный химический стол. Каждому студенту выделяется площадь размером не менее 1,5×0,7 м. Чрезвычайно важным условием успеха в работе является чистота рабочего места. Посторонние вещества, попавшие в реакционную смесь, могут изменить даже направление процесса. Поэтому необходимо быть требовательным к себе и окружающим, следя за тем, чтобы в лаборатории постоянно соблюдался порядок.

### **1.2. Лабораторный журнал**

Условия синтеза и полученные результаты записывают в рабочем журнале. Предлагается следующий порядок записи работ.

В плане работы подробно записывают все без исключения последовательные операции и дают к ним объяснения. На каждой стадии синтеза указывают все применяемые вещества, температуру, продолжительность процесса и т.д. В конце плана работы приводят расчет теоретического выхода продукта.

РАБОТА №

Начата \_\_\_\_\_ 20\_\_ г.

Синтез (получение) \_\_\_\_\_

Литературный источник (указать фамилии авторов, название руководства, издательство, год издания, страницу)

**I. Исходные вещества**

Название и структурная формула вещества	Мол. масса	Константы по лит. данным	Концентрация	Количество вещества						Избыток	Примечания
				расчетное			в методике				
				моль	мл	г	моль	мл	г		

**II. Химизм процесса**

- 1.
- 2.

**Побочные реакции:**

- 1.
- 2.

**III. Схема прибора и список необходимой посуды****IV. План работы****V. Выполнение работы****VI. Отчет**

Название, формула (структурная и эмпирическая), молекулярная масса, внешний вид вещества	Константы		Выход				Примечание
	установленные в работе	по литературным данным	г	мл	% от теоретического	% от приведенного в методике	

Работа окончена \_\_\_\_\_

Затрачено \_\_\_\_\_ рабочих дней, \_\_\_\_\_ часов.

Препарат сдан \_\_\_\_\_

Подпись преподавателя \_\_\_\_\_

В пункте «Выполнение работы» описывают очистку исходных веществ (если проводилась). Дают краткий отчет о проведении синтеза с указанием характерных особенностей течения реакции, отступления от намеченного плана (с объяснением причин).

При описании следует обратить внимание на внешние изменения в ходе реакции (изменение цвета, разогревание, выпадение или растворение осадка и т.д.), на последствия (положительные или отрицательные), вызванные отступлением от методики. Если синтез прерывают и откладывают до другого дня, следует точно указать, на какой стадии он прерван. Детально описывают очистку сырого продукта, продолжительность отдельных операций (сколько времени заняла отгонка вещества, очистка его, высушивание и т.д.).

Отмечают отступления от расчетных количеств реагирующих веществ, растворителей и т.д. Указывают также количество реагентов, израсходованных на очистку продукта.

Приводят выход сырого продукта (в граммах или миллилитрах) и выход очищенного продукта.

Описывают свойства продукта (внешний вид, константы, растворимость, физиологическое действие, токсичность).

### **1.3. Общие правила работы в лаборатории органического синтеза**

1. В лаборатории при выполнении синтезов должно находиться не менее двух человек.
2. Выполняющие работы должны знать правила техники безопасности и пожарной безопасности.
3. Категорически запрещается в лаборатории принимать пищу, курить и пить воду из химической посуды.
4. Каждый работающий должен знать месторасположение средств пожаротушения и уметь ими пользоваться.
5. Прежде чем приступить к работе, необходимо изучить свойства используемых и образующихся веществ, а также правила техники безопасности при работе с ними.
6. Запрещается проводить опыты в грязной посуде. Посуду следует мыть сразу после выполнения работы.
7. Нельзя оставлять работающие лабораторные установки, а также включенные приборы без присмотра.
8. При выполнении работы обязательно следовать указаниям по использованию всех необходимых индивидуальных средств защиты.

9. Запрещается пробовать на вкус какие бы то ни было вещества.
10. Нельзя наклоняться над сосудом с нагревающейся жидкостью, направлять отверстие таких сосудов на себя или на других работающих.
11. Категорически запрещается использовать вещества из посуды, не имеющей этикетки.
12. Определять запах вещества следует, осторожно направляя пары к себе легким движением руки и не вдыхая их полной грудью.
13. После окончания работы необходимо привести в порядок рабочее место, выключить газ, воду и электроэнергию.
14. Нельзя оставлять зажженные газовые горелки и включенные электроплитки.
15. Запрещается выливать в раковины остатки кислот, щелочей, легковоспламеняющихся и горючих жидкостей, бросать в раковины бумагу, спички, песок и другие твердые вещества.
16. Категорически запрещается нагревать жидкость в закупоренных сосудах и аппаратах, кроме предназначенных для этого автоклавов.
17. Каждый работающий в лаборатории должен знать, где находится аптечка с медикаментами, и уметь оказать первую помощь при различных травмах.

Предупреждение и предотвращение несчастных случаев связано прежде всего с неукоснительным соблюдением всех правил техники безопасности.

При использовании легковоспламеняющихся жидкостей (ЛВЖ) необходимо следить, чтобы в радиусе 2 м не было открытого пламени. Перегонку таких веществ следует вести на водяной или воздушной бане с использованием электроплиток закрытого типа. Особую опасность представляет диэтиловый эфир. Его перегоняют на предварительно нагретой в другом месте водяной бане. Хранят ЛВЖ в толстостенных склянках в железных ящиках, выложенных асбестом, вдали от источников тепла. Общее количество ЛВЖ в лаборатории не должно превышать суточной потребности. Перед разборкой приборов, содержащих остатки ЛВЖ, необходимо погасить все ближайшие горелки.

При работе со щелочными металлами, карбидом кальция и некоторыми другими веществами в присутствии воды возможен взрыв. Он может произойти и при проведении процессов в вакууме или в автоклавах, запаянных ампулах и т.д. при повышенном давлении. Взрывы возможны также при получении или использовании в синтезе нитросоединений, diaзосоединений и некоторых других веществ. Во всех подобных случаях работу надо проводить в защитных очках или в маске.

Операции со щелочными металлами выполняют на специально подготовленном рабочем месте сухими инструментами при полном отсутствии воды. Взвешивание их производят под слоем сухого керосина в закрытом бюксе. Остатки натрия или калия уничтожают постепенным растворением в абсолютном спирте с последующей нейтрализацией раствора.

Большую опасность представляет неосторожная работа с кислотами и щелочами. Даже слабые кислоты (например, уксусная) при высоких концентрациях способны вызывать химические ожоги. Попадание растворов кислот и щелочей в глаза может привести к поражению роговицы и потере зрения. Особенно опасны в этом отношении щелочи и аммиак. Поэтому все работы с кислотами и щелочами проводят в защитных очках и резиновых перчатках в вытяжном шкафу, а при переливании кислот из большой емкости в маленькую следует надеть резиновый фартук и использовать сифон. Для разбавления **кислоту вливают тонкой струей в воду** при постоянном перемешивании, не допуская перегревания.

При измельчении твердых щелочей большие куски, завернутые в плотную ткань, разбивают молотком, а маленькие растирают в ступке, закрытой полотенцем. Попадание твердой щелочи в волосы может остаться незамеченным и вызвать выпадение волос, поэтому во время этих операций голова должна быть покрыта. Остатки кислот и щелочей необходимо нейтрализовать и только затем вылить в раковину.

Работая на вакуумных установках с использованием водоструйных или масляных насосов (вакуум-эксикаторы, вакуумная перегонка, вакуумное фильтрование), вакуумированный сосуд обязательно следует обернуть полотенцем. При вакуумных перегонках это делается в процессе испытания собранного прибора до заполнения его перегонной жидкостью. Глаза должны быть закрыты очками или маской, которую можно снять только после охлаждения прибора и впуска в него воздуха.

В случае использования сжатых или сжиженных газов в первую очередь необходимо убедиться, что баллон и редуктор находятся в исправном состоянии и что срок годности баллона не истек. Баллон устанавливают в ящике вне помещения, а газ подводят в лабораторию специальным трубопроводом.

В лаборатории органического синтеза работать следует в халате из хлопчатобумажной ткани. Резиновые перчатки надевают поверх рукавов халата.

#### **1.4. Первая помощь при травмах и отравлениях**

При термических ожогах обожженные места обильно смачивают раствором перманганата калия или этиловым спиртом. При попадании кислот пора-

женное место промывают проточной водой в течение 10-15 мин, затем смачивают 3%-ным раствором гидрокарбоната натрия и снова промывают водой. При ожогах щелочами после промывания водой кожу смачивают 3%-ным раствором уксусной кислоты и затем опять промывают водой. Попавшие на тело органические вещества, нерастворимые в воде, смывают большим количеством растворителя данного вещества, а затем промывают спиртом и смазывают кремом.

При ушибах для уменьшения боли и предотвращения подкожного кровоизлияния накладывают давящую повязку, а поверх нее лёд. При повреждении тканей, особенно при порезах осколками стеклянной лабораторной посуды, помощь необходимо оказать как можно быстрее. Для этого удаляют, насколько можно полно, осколки, останавливают кровотечение, очищают поверхность кожи вокруг раны от грязи и обрабатывают края раны антисептиком, не допуская попадания этих средств внутрь раны. При внезапном возобновлении кровотечения применяют 3%-ный раствор пероксида водорода, водный раствор хлорида железа (III), которые вносят непосредственно в рану. Затем накладывают стерильную салфетку или тампон и плотно прибинтовывают, после чего пострадавшего отправляют в медпункт.

При электротравмах до прихода врача пострадавшему обеспечивают полный покой и приток свежего воздуха. Пострадавший не должен делать лишних движений. Если нарушены дыхание и сердечная деятельность, то необходимо немедленно прибегнуть к искусственному дыханию и непрямому массажу сердца и не прекращать эти операции до полного восстановления функций или до прибытия медицинских работников. Искусственное дыхание делается только в том случае, если человек дышит неритмично или не дышит совсем.

## 2. Выделение и очистка органических соединений. Определение их физических констант, состава и строения

### 2.1. Разделение смесей органических веществ

В результате синтеза образуются сложные смеси продуктов реакции и исходных веществ. Поэтому разделение и очистка продуктов реакции часто более трудоемки, чем сам синтез. В ряде опытов, приведенных в пособии, эти процессы сокращены до минимума и продукты реакции часто обнаруживаются в смесях по их свойствам (цвету, запаху, форме кристаллов, выделению газов и т.п.), а также с помощью специфических для данного вещества качественных реакций.

**Разделение смесей твердых и жидких веществ.** Если твердое вещество образовало плотный осадок, находящуюся над ним жидкость можно отделить декантацией, т.е. сливанием с осадка. Взвешенные в жидкости твердые вещества отделяют фильтрованием. Для фильтрования значительных количеств веществ применяют воронку Бюхнера с колбой для отсасывания (рис.1а), а для фильтрования малых количеств – воронку с колбой для отсасывания (ри.1б); вакуум создается с помощью водоструйного насоса. Для фильтрования малых количеств веществ применяют также воронку с пробиркой для фильтрования (рис.2); вакуум создается с помощью груши.

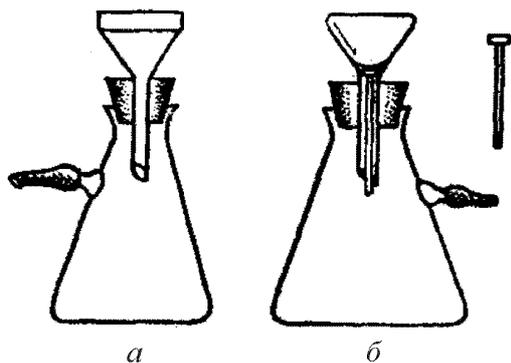


Рис.1. Приборы для фильтрования при пониженном давлении:  
а – для больших количеств веществ;  
б – для малых количеств веществ.

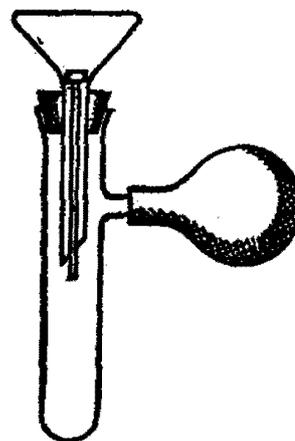


Рис.2. Прибор для фильтрования с отсасывающей грушей

**Разделение смесей твердых веществ и их очистка.** Смесь твердых веществ разделяют чаще всего перекристаллизацией. Для этого подбирают растворитель, в котором одно из веществ растворяется хорошо, а второе – плохо. После растворения очищаемого продукта нерастворимые примеси отфильтро-

ывают. Для очистки отделенного вещества применяют перекристаллизацию из растворителя, в котором это вещество при высокой температуре растворяется лучше, чем при низкой. При охлаждении насыщенного раствора из него выделяется избыток растворенного вещества, а примеси остаются в растворе (маточнике) и отделяются фильтрованием. Для обесцвечивания окрашенных растворов их нагревают или кипятят с небольшим количеством активированного угля и затем фильтруют. При этом смолистые и окрашенные примеси поглощаются углем и отделяются вместе с ним.

**Возгонку (сублимацию)** применяют для отделения и очистки твердых веществ, которые при нагревании из твердого состояния непосредственно переходят в газообразное. Для этого вещество помещают на дно пробирки и нагревают: возгоняющееся вещество оседает на холодной стенке пробирки, а нелетучее остается на дне. Еще удобней проводить возгонку на двух часовых стеклах, положенных краями друг на друга. На нижнее стекло помещают очищаемое вещество, накрывают вторым стеклом и медленно нагревают. При этом сублимат осаждается на верхнем стекле.

**Для разделения несмешивающихся жидкостей** пользуются делительными воронками и капиллярными пипетками (рис.3). Когда перелитая в делительную воронку жидкость расслоится, с воронки снимают пробку и осторожным поворотом крана сливают нижний слой так, чтобы поверхность раздела жидкостей оказалась в капилляре крана. Верхний слой жидкости сливают через верхнее отверстие воронки.

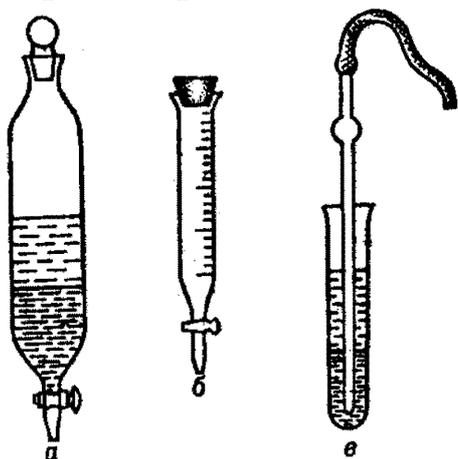


Рис.3. Сосуды для разделения несмешивающихся жидкостей: *а* – делительная воронка; *б* – делительная воронка из бюретки с краном; *в* – капиллярная пипетка.

**Для разделения смесей летучих взаиморастворимых жидкостей** применяют дробную (фракционную) перегонку, основанную на том, что при нагревании сначала испаряется жидкость с более низкой температурой кипения, пары которой после охлаждения в холодильнике стекают в приемник. При дальнейшем нагревании температура паров повышается и начинает отгоняться ве-

щество с более высокой температурой кипения. Жидкость, перегоняющаяся в определенном интервале температур, называется фракцией. Например, фракция бензина, перегоняющаяся в температурном интервале 40-70°C, называется петролевым эфиром.

Прибор для перегонки жидкостей показан на рис.4. Для перегонки малых количеств применяют приборы, собранные из пробирок. Перегонка также служит для определения температуры кипения жидкостей, подвергаемых очистке. Перегонка при пониженном давлении показана на рис.5. Вакуум достигается с помощью водоструйного или масляного вакуум-насоса.

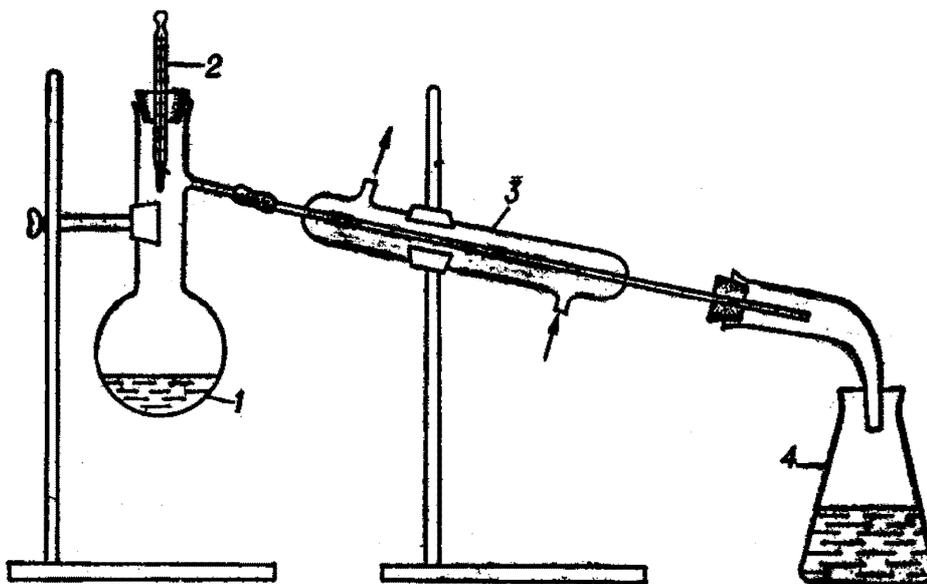


Рис.4. Прибор для фракционной перегонки:  
1 – колба; 2 – термометр; 3 – холодильник Либиха; 4 – приёмник

**Перегонка с водяным паром** применяется для выделения и очистки нерастворимых в воде твердых и жидких веществ, имеющих высокую температуру кипения. Они перегоняются совместно с водяным паром. При этом общая упругость перегоняющихся паров численно равна атмосферному давлению  $P$  и состоит из суммы упругостей паров воды  $P_1$  и перегоняемого вещества  $P_2$ , т.е.  $P = P_1 + P_2$ . Таким образом, перегоняемое с паром вещество испаряется при температуре более низкой, чем температура его кипения. Прибор для перегонки с водяным паром показан на рис.6. Малые количества веществ могут быть перегнаны на установке, собранной из пробирок.

Для разделения смесей веществ, близки по составу, которые с трудом разделяются другими методами, используют **хроматографический метод**, основанный на различной способности веществ смеси адсорбироваться теми или иными адсорбентами. Этот метод был разработан в 1903 г. А.М.Цветом. Широко используются описанные ниже его разновидности.

**Хроматография на колонках с адсорбентом.** Через колонку с адсорбентом (оксидом алюминия, мелом, силикагелем и др.) пропускают раствор смеси разделяемых веществ. Вначале они адсорбируются в верхней части колонки, а затем смываются (элюируются) растворителем и перемещаются по колонке с различной скоростью, образуя слои отдельных веществ, из которых они могут быть выделены.

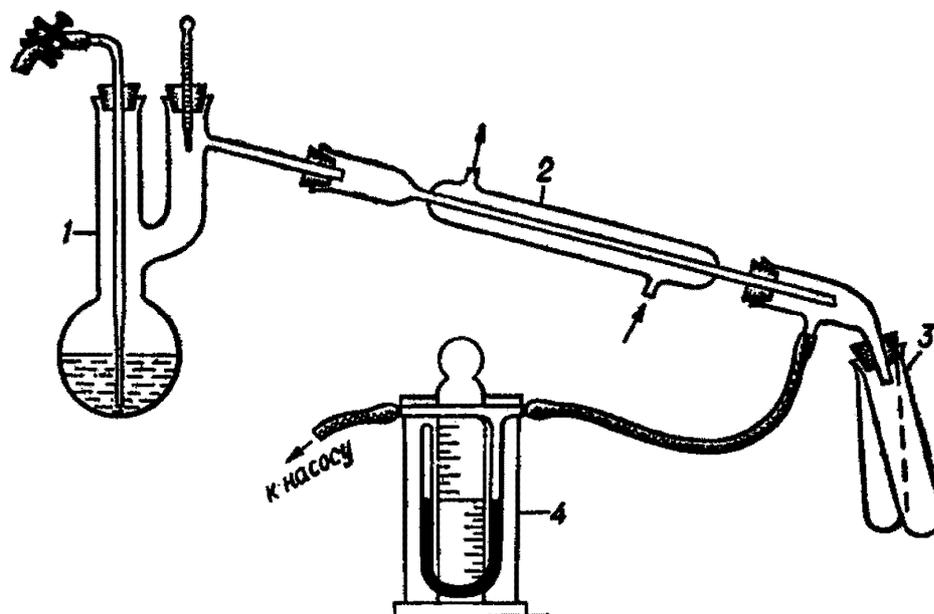


Рис.5. Прибор для перегонки в вакууме:

1 – колба Кляйзена для перегонки с капилляром и термометром;  
2 – холодильник; 3 – приёмник-«паук» с пробирками; 4 – ртутный манометр

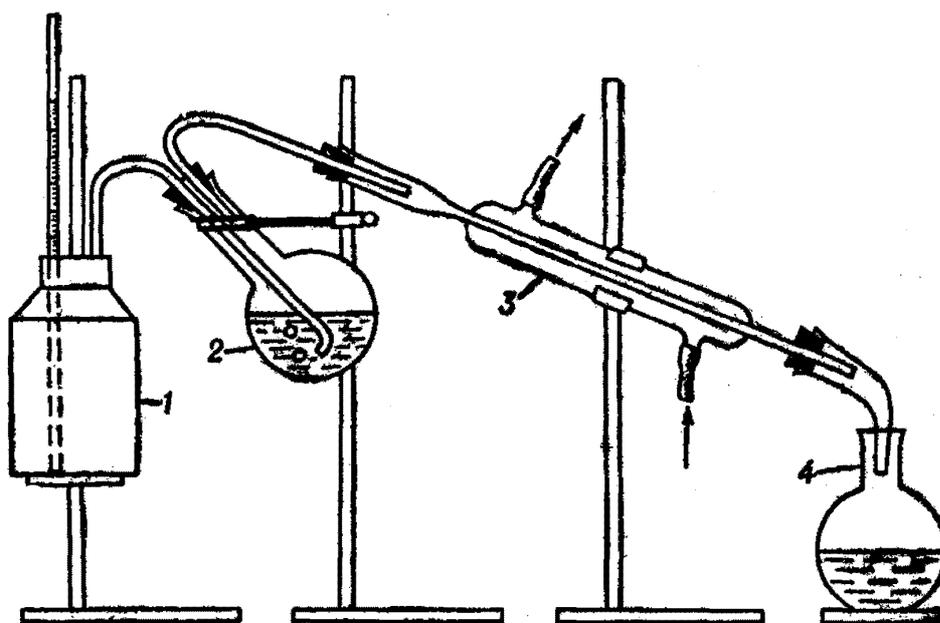


Рис.6. Прибор для перегонки с водяным паром:

1 – парообразователь; 2 – колба для перегонки с водяным паром;  
3 – холодильник; 4 – приёмник.

**Тонкослойная хроматография** отличается тем, что адсорбент наносят тонким слоем на пластинку из стекла, пластика или фольги. На край пластинки наносят капли растворов разделяемых веществ и чистые вещества, которые могут быть обнаружены в смеси, т.н. «свидетели». Затем край пластинки погружают в кювету с растворителем, помещенную в хроматографическую камеру (для этой цели может быть использован эксикатор) так, чтобы пятна располагались над жидкостью. Элюирование продолжают, пока фронт растворителя не достигнет верхнего края пластинки. Иногда для обнаружения пятен бесцветных веществ пластинку «проявляют».

Скорость перемещения фронта растворителя зависит от его природы, активности адсорбента и температуры среды. Скорость перемещения пятен зависит также от природы разделяемых веществ. Поэтому одной из констант, характеризующих индивидуальные вещества, является коэффициент распределения при хроматографировании в стандартных условиях  $R_f$ .

$$R_f = \frac{\text{Путь, пройденный пятном индивидуального вещества}}{\text{Путь, пройденный фронтом растворителя}}.$$

**Распределительная хроматография на бумаге** основана на использовании в качестве адсорбента фильтровальной бумаги однородной толщины. Как и при тонкослойной хроматографии, пятна разделяемых веществ вымываются растворителем – элюентом. Разная скорость хроматографирования веществ смеси обусловлена различным их распределением между водой, содержащейся в бумаге, и органическим растворителем. В зависимости от условий выполнения бумажная хроматография бывает восходящей, нисходящей, одно- и двухмерной и т.д.

**Газо-жидкостная хроматография** – частный случай распределительной хроматографии, при которой смеси веществ разделяются вследствие разного распределения их между стационарной и подвижной фазами. Стационарной фазой служат высококипящие, термостойкие и химически индифферентные жидкости, которыми пропитан кизельгур или силикатный кирпич, подвижной фазой – индифферентные газы, чаще всего азот. Концентрации разделяющихся при этом веществ определяются с помощью различных анализаторов и фиксируются автоматически. Чувствительность газо-жидкостной хроматографии очень велика.

## **2.2. Очистка и определение физических констант органических веществ**

Каждое вещество имеет определенные температуры плавления и кипения, плотность, растворимость, оптические свойства и др. Эти величины характеризуют вещество и по ним оно может быть определено (идентифицировано). Их

называют *физическими константами*. С помощью этих констант устанавливают также степень чистоты разделяемых веществ. Это обусловлено тем, что примеси снижают температуру плавления и повышают температуру кипения основного вещества.

### 2.2.1. Кристаллизация органических соединений

*Приборы и реактивы:* прибор для фильтрования, стакан, фильтровальная бумага, банки с загрязненными бензойной, салициловой и щавелевой кислотами.

*Выполнение опыта.* Пробирку наполнить на  $\frac{1}{4}$  ее объема водой, добавить 4 ложечки (около 0,5 г) очищаемого вещества и нагреть до кипения. Быстро, не допуская охлаждения раствора, отфильтровать его от нерастворимых примесей в стаканчик. После медленного остывания<sup>1</sup> выделяются кристаллы чистого продукта. Отфильтровать их и высушить между листами фильтровальной бумаги.

### 2.2.2. Определение температуры плавления органического вещества

*Приборы и реактивы:* прибор для определения температуры плавления (рис.7), стеклянная трубка длиной 40-50 см, стеклянные капилляры, запаянные с одной стороны, банки с чистыми, загрязненными (опыт 2.2.1) и неизвестными веществами.

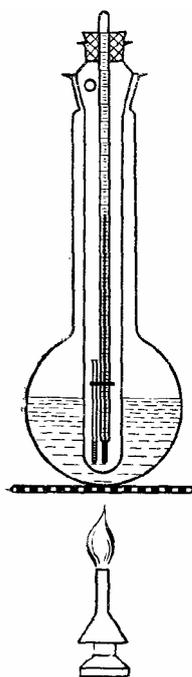


Рис.7. Прибор для определения температуры плавления.

*Выполнение опыта.* 1. Заполнение капилляра. На часовое стекло поместить немного испытываемого вещества и, прижимая к нему открытый конец капилляра, вдавить в него кристаллы. Чтобы вещество переместилось на дно капилляра, бросить его запаянным концом в стеклянную трубку, поставленную вертикально. Слой вещества в капилляре должен быть 5-8 мм.

2. Определение температуры плавления. Прикрепить капилляр к шартику термометра с помощью резинового колечка, вставить в прибор для определения температуры

плавления и проследить, чтобы термометр и капилляр не соприкасались

<sup>1</sup> При медленной кристаллизации образуются крупные кристаллы, а при быстром охлаждении – мелкие и менее чистые кристаллы. Медленная кристаллизация особенно важна для установления формы кристаллов.

со стенками пробирки. Нагревать медленно, со скоростью подъема температуры не более  $1-2^{\circ}\text{C}$  в минуту. При этом нужно следить за веществом в капилляре: появление в нем жидкой капли свидетельствует о начале плавления. Определяя температуру плавления неизвестного вещества, вначале лучше повышать температуру бани со скоростью  $5-6^{\circ}\text{C}$  в минуту и определить примерную точку плавления, а затем определение повторить при медленном повышении температуры.

### 2.2.3. Определение температуры кипения по Сиволобову

С помощью этого метода можно определить температуру кипения небольших количеств жидкости – нескольких капель.

*Приборы и реактивы:* прибор для определения температуры плавления, два запаянных с одного конца капилляра (узкий и широкий), оттянутая тонкая капиллярная трубка для заполнения капилляров, склянка с исследуемой жидкостью.

*Выполнение опыта.* С помощью оттянутой трубки внести в широкий капилляр несколько капель исследуемой жидкости, погрузить в него открытым концом вниз узкий капилляр и, закрепив на термометре (рис.8), внести в прибор для определения температуры плавления. Техника определения та же, что и в опыте 2.2.2. Температура кипения соответствует началу непрерывного выделения пузырьков газа из внутреннего капилляра.

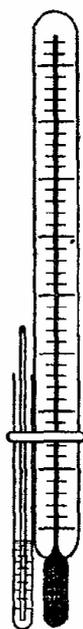


Рис.8. Прибор для определения т.пл. по Сиволобову

### 2.2.4. Определение показателей преломления и молекулярной рефракции

Показатель преломления – важная и легко определяемая физическая константа органических веществ, измеряемая с помощью рефрактометра. Величина показателя преломления определяется его химическим строением. Она зависит также от плотности вещества (следовательно, от температуры) и от длины волны света, преломляемого веществом. Поэтому при точных определениях показателя преломления применяют монохроматический свет (чаще всего линия натрия D,  $\lambda = 589,3$  нм), пропускаемый через исследуемую жидкость при постоянной температуре.



Рис.9. Рефрактометр ИРФ-454Б2М

Рефрактометры удобны в работе (определение длится 1-2 мин; требуется лишь одна капля вещества). Кроме того, прибор снабжен компенсатором, позволяющим работать при любом освещении. Температуру и длину света, при которых определяется показатель преломления  $n$ , указывают так:  $n_D^{20}$ . Соответствие экспериментально определенной величины показателя преломления табличным данным свидетельствует о чистоте вещества.

Характеристикой индивидуальности вещества является молекулярная рефракция  $MR$ , вычисляемая по формуле:

$$MR = \frac{(n^2 - 1)}{(n^2 + 1)} \cdot \frac{M}{d},$$

где  $M$  – молекулярная масса, а  $d$  – плотность вещества при температуре рефрактометрирования. Молекулярная рефракция – величина аддитивная и равна сумме атомных рефракций и инкрементов связи элементов молекулы (табл.1).

Таблица 1. Значения некоторых атомных рефракций и инкрементов связей

Элемент	R	Элемент	R
Углерод С	2,418	Азот первичных аминов	2,328
двойная связь	1,733	Азот вторичных аминов	2,499
тройная связь	2,336	Азот третичных аминов	2,840
Водород Н	1,100	Хлор	5,967
Кислород эфирной группы	1,643	Бром	8,865
Кислород гидроксильной группы	1,525	Иод	13,900
Кислород карбонильной группы	2,211		

Например, вещество, предположительно являющееся валериановым альдегидом, имеет  $M = 86,1$ ;  $n = 1,3882$  и  $d = 0,817$ . Определенная по формуле величина  $MR = 24,88$ . Вычисленная на основании табличных данных

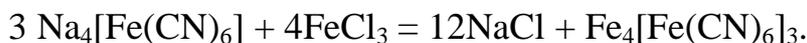
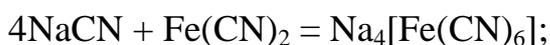
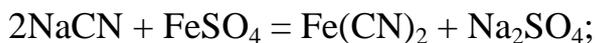
$$MR = 2,418 \cdot 5 + 1,100 \cdot 10 + 2,221 = 25,30.$$

Совпадение экспериментально определенной и вычисленной величин  $MR$  доказывает, что вещество является валериановым альдегидом, но недостаточно чистым.

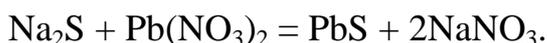
### **2.3. Качественный и количественный анализ органических веществ**

В состав органических соединений всегда входит углерод, очень часто – водород и кислород, реже – азот, сера и галогены. Исследование органического вещества начинается с качественного анализа, т.е. определения элементов (органогенов), составляющих данное вещество. Для этого органическое соединение разрушают (чаще всего окисляют) и легко определяют образовавшиеся при этом неорганические вещества.

При окислении органического соединения углерод сгорает до диоксида углерода, водород – до воды. Диоксид углерода обнаруживается по помутнению известковой воды, а вода – по посинению безводного сульфата меди. В качестве окислителя применяют оксид меди  $\text{CuO}$ . Чтобы обнаружить в органическом веществе серу и азот, его сплавляют с металлическим натрием – образуется цианид натрия, определяемый в виде берлинской лазури:



Сера органического вещества образует с натрием сульфид, который обнаруживают в виде сульфида свинца:



При окислении органических веществ, содержащих галогены, оксидом меди образуются летучие галогениды, окрашивающие пламя газовой горелки в зеленый цвет.

#### **2.3.1. Определение углерода и водорода в органических веществах**

*Приборы и реактивы:* прибор для определения углерода и водорода, оксид меди, безводный сульфат меди, исследуемое вещество, известковая вода.

*Выполнение опыта.* Тщательно перемешать ложечку исследуемого вещества с тремя ложечками оксида меди и поместить в пробирку 1. В пробирку 2 насыпать две ложечки безводного сульфата меди (он должен быть совершенно бесцветным!), а в пробирку 3 налить немного известковой воды. Собранный прибор, хорошо нагреть пробирку с испытуемым веществом (вначале нагревать осторожно!).

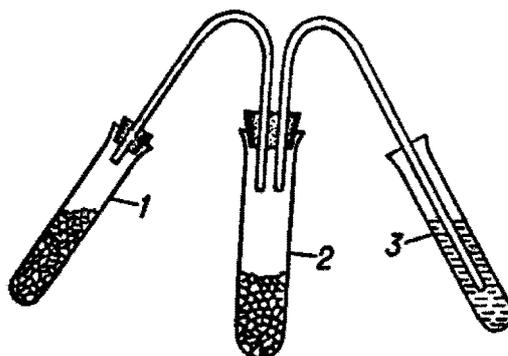


Рис.10. Прибор для определения углерода и водорода в органических соединениях: 1 – смесь сжигаемого вещества с  $\text{CuO}$ ; 2 – безводный сульфат меди; 3 – известковая вода.

### 2.3.2. Определение азота и серы в органических веществах

*Приборы и реактивы:* маленькие тонкостенные пробирки, свежеприготовленный насыщенный раствор сульфата железа (II), в который брошен кусочек металлического железа, 5%-ные растворы трихлорида железа и нитрата свинца (II), металлический натрий (в керосине), нож, пинцет, фильтровальная бумага, исследуемые вещества.

*Выполнение опыта.* В маленькой пробирке смешать немного исследуемого вещества с кусочком металлического натрия и нагреть в пламени газовой горелки: сначала осторожно, потом сильно – до воспламенения натрия. Затем раскаленную пробирку быстро погрузить в стаканчик с небольшим количеством дистиллированной воды. При этом пробирка лопнет, а ее содержимое – цианид и сульфид натрия – растворится в воде. Отфильтровав раствор, исследовать его на содержание азота и серы.

1. Определение азота. К 1 мл фильтрата долить 1 мл раствора сульфата железа (II), подкислить соляной кислотой и добавить 2-3 капли раствора трихлорида железа. Появление синей окраски берлинской лазури свидетельствует о наличии азота в исследуемом веществе.

2. Определение серы. На фильтровальную бумагу нанести каплю исследуемого раствора и в 3-4 мм от нее – каплю раствора нитрата свинца. На границе соприкосновения растворов при наличии в исследуемом веществе серы образуется коричневая полоска сульфида свинца.

### 2.3.3. Определение галогенов в органических веществах

*Приборы и реактивы:* медная проволока с петлей на конце, склянки с хлороформом и другими галогенопроизводными.

*Выполнение опыта.* В бесцветном пламени горелки прокалывать медную проволоку до тех пор, пока она не покроется слоем оксида меди и не переста-

нет окрашивать пламя. Затем раскаленную проволочку быстро погрузить в исследуемое вещество и внести в пламя газовой горелки.

**Количественный состав исследуемого вещества** определяют улавливанием продуктов окисления (углекислоту – раствором щелочи, воду – серной кислотой) и по их весу вычисляют процентное содержание углерода и водорода в веществе. Затем определяют процентное содержание всех остальных элементов, кроме кислорода, количество которого определяют по разности. По процентному составу вычисляют эмпирическую формулу исследуемого вещества.

Например, в веществе найдено 68,12% углерода и 13,68% водорода. Другие элементы в нем не обнаружены. Следовательно, в соединении содержится  $100 - (68,12 + 13,68) = 18,20\%$  кислорода. Для определения эмпирической формулы вещества по данным элементного анализа вычисляют атомные соотношения элементов:

$$C = 68,12 : 12 = 5,667;$$

$$H = 13,68 : 1 = 13,68;$$

$$O = 18,20 : 16 = 1,137.$$

Согласно закону кратных отношений количество атомов в молекулах выражается целыми кратными числами. В данном случае они равны:

$$C = \frac{5,677}{1,137} = 4,94; \quad H = \frac{13,68}{1,137} = 12,03; \quad O = \frac{1,137}{1,137} = 1.$$

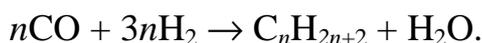
Округлив дробные числа (результат погрешностей опыта), получим соотношение числа атомов в молекуле – 5:12:1. Следовательно, простейшая эмпирическая формула исследуемого вещества будет  $C_5H_{12}O$ , а его вычисленная молекулярная масса равна 88. Далее с помощью методов физической химии определяют фактическую молекулярную массу – 172,2, т.е. она вдвое больше вычисленной. Следовательно, истинная формула вещества  $C_{10}H_{24}O_2$ .

### 3. Ациклические (алифатические) углеводороды и их галогенопроизводные

Углеводороды – это органические соединения, образованные из атомов углерода и водорода. По строению углеводороды делятся на: *углеводороды с открытой цепью* – алифатические, или жирные, - которые в зависимости от характера связей в углеводородной цепи делятся на алканы (с одинарными связями), алкены (с двойными связями) и алкины (с тройными связями); *карбоциклические углеводороды* – циклоалканы и ароматические (их кольца образованы только из атомов углерода).

#### 3.1. Алканы (предельные, или парафиновые углеводороды)

В предельных углеводородах атомы углерода соединены одинарными ковалентными связями и образуют цепи. Их состав выражается формулой  $C_nH_{2n+2}$ . Они содержатся в нефти, природном и коксовом газах, в продуктах переработки каменного угля. Смесь предельных углеводородов – синтин – образуется при каталитическом восстановлении водяного газа:



В лабораторных условиях парафины получают:

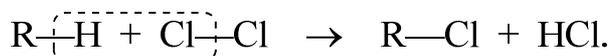
1. Нагреванием солей карбоновых кислот со щелочами:



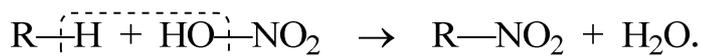
2. Из галогенопроизводных углеводородов (синтез Вюрца) по реакции



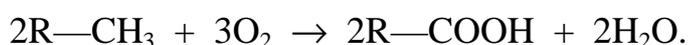
Предельные углеводороды – вещества химически малоактивные. В обычных условиях они не реагируют ни с кислотами, ни со щелочами и не окисляются. Сравнительно легко проходит лишь замещение атомов водорода галогенами (реакция металепсии), активируемое ультрафиолетовыми лучами:



При нагревании под давлением разбавленная азотная кислота нитрует предельные углеводороды (реакция Коновалова):



При повышенной температуре парафины сульфурются. В присутствии катализаторов пары парафинов окисляются до карбоновых кислот.



### 3.1.1. Получение метана из ацетата калия и его свойства

*Приборы и реактивы:* прибор (рис.11), смесь ацетата калия, натронной извести и гидроксида натрия.

*Выполнение опыта.* Пробирку прибора заполнить на  $\frac{1}{5}$  ее объема смесь ацетата калия<sup>1</sup> и щелочей, закрыть пробкой с газоотводной трубкой, закрепить на штативе и начать нагревание, перемещая газовую горелку, как показано стрелкой на рис.11. Когда начнется выделение газа, последовательно пропустить его через пробирки с раствором перманганата калия и бромной водой. В заключение газ поджечь.

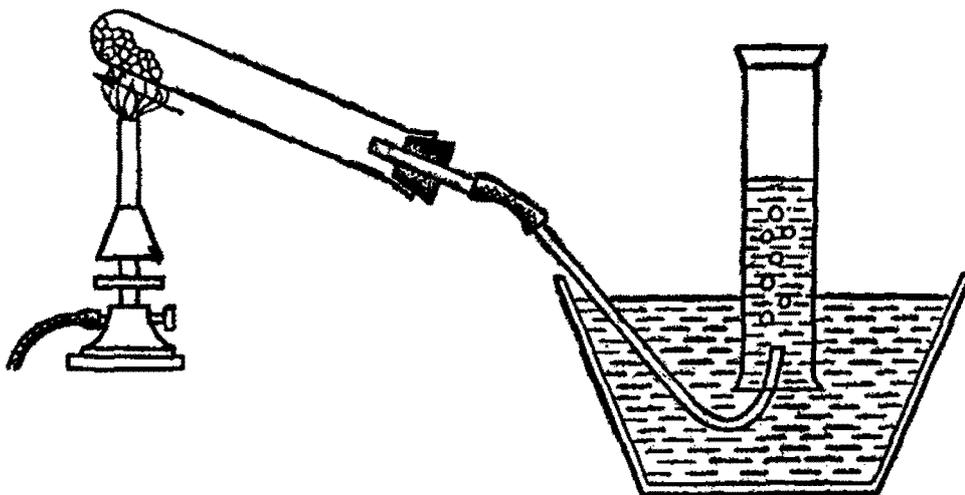


Рис.11. Прибор для получения метана. Стрелка указывает направление перемещения горелки по ходу опыта.

Реагирует ли метан с окислителем и бромной водой? Написать уравнения реакций получения и горения метана.

### 3.1.2. Химические свойства предельных углеводородов

*Приборы и реактивы:* гексан, гептан, октан или другие углеводороды, 5% раствор брома в четыреххлористом углероде, серная кислота, 25%-ный раствор аммиака, раствор перманганата калия.

*Выполнение опыта.* 1. В две маленькие пробирки налить по 1 мл парафиновых углеводородов и по 10 капель раствора брома. Одну пробирку выставить на свет или облучить кварцевой лампой, а вторую поместить в темное место. Когда окраска в одной из пробирок изменится, поднести к ней палочку, смоченную раствором аммиака.

Как влияет облучение на взаимодействие парафина с галогеном? Написать уравнение проведенной реакции.

<sup>1</sup> Из ацетата калия метан выделяется значительно легче, чем из натриевой соли, которую трудно обезвожить.

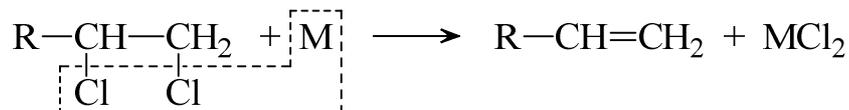
2. В три маленькие пробирки налить по 10 капель предельного углеводорода и, добавив к ним равные количества бромной воды, серной кислоты и перманганата калия, энергично встряхнуть.

Сравнить действие раствором брома в воде и в четыреххлористом углероде на предельные углеводороды. Как они реагируют с серной кислотой и окислителем при комнатной температуре?

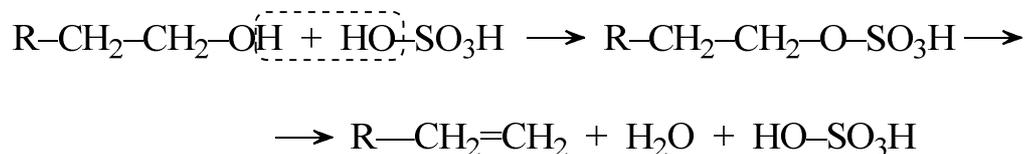
### 3.2. Алкены (олефины, или этиленовые углеводороды) и алкадиены. Каучуки

Этиленовые углеводороды (олефины  $C_nH_{2n}$  – это углеводороды с двойной связью.  $-CH=CH-$ . Изомерия олефинов обусловлена как структурой углеродного скелета и расположением в нем двойной связи, так и пространственным расположением заместителей относительно плоскости двойной связи. Такие изомеры называются *геометрическими* или *цис-, транс-*изомерами.

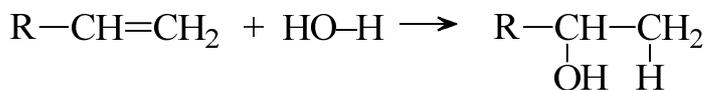
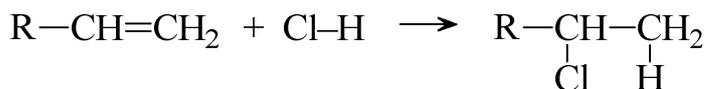
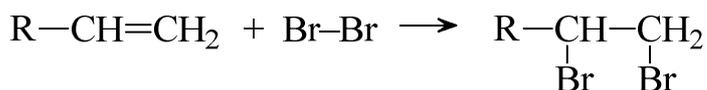
Олефины содержатся в нефти, продуктах крекинга и образуются в результате каталитической дегидрогенизации парафинов. Двойные связи замыкаются легче, если отщеплять не водород, а его заместители (галогены, гидроксилы и др.):



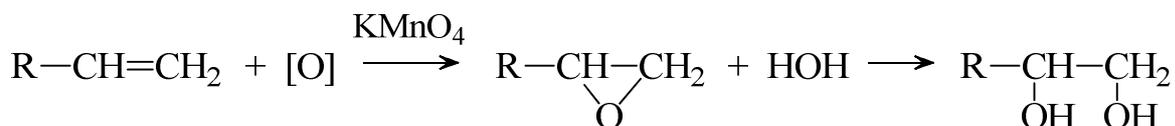
Спирты дегидратируются в присутствии катализаторов, например, серной кислоты, образующей с ними алкилсерные кислоты, распадающиеся при нагревании до олефинов:



Двойные связи олефинов легко разрываются и вступают в реакции присоединения, окисления и уплотнения, например:



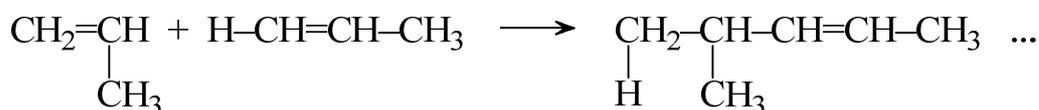
При этом несимметричные молекулы (HCl, H-OH и др.) присоединяются по правилу Марковникова: водород – к наиболее гидрогенизированному атому углерода. При окислении этиленовых углеводородов образуются окиси олефинов, дающие с водой гликоли, например:



Под воздействием катализаторов, легче при высоком давлении, олефины полимеризуются с образованием высокомолекулярных веществ – пластических масс. Так, из этилена образуется полиэтилен:

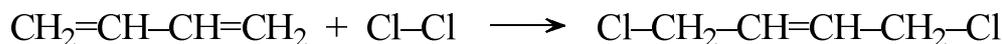


При ступенчатой полимеризации молекулы олефинов присоединяются друг к другу с образованием димеров, тримеров и т.д. Ступенчатая полимеризация протекает по правилу Марковникова:



В молекулах диеновых углеводородов имеются две двойные связи. Наибольшее значение имеют сопряженные диеновые углеводороды, в которых двойные связи разделены одной одинарной. Это – бутadiен-1,3  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ , 2-метилбутadiен 1,3 (изопрен)  $\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2$  и др.

Для сопряженных диеновых углеводородов характерны реакции, связанные с одновременным разрывом двойных связей и замыканием центральной двойной связи. При этом присоединение проходит к первому и четвертому атомам углерода:



Натуральный каучук представляет собой продукт полимеризации изопрена, а синтетический каучук, разработанный С.В.Лебедевым, получают в результате каталитической полимеризации бутadiена-1,3.

### 3.2.1. Получение пропилена из изопропилового спирта.

#### Свойства пропилена

*Приборы и реактивы:* прибор (рис.12), смесь изопропилового спирта<sup>1</sup>, серной кислоты и катализатора реакции – безводного сульфата алюминия.

*Выполнение опыта.* В сухую пробирку 1 внести 2 мл спиртово-кислотной смеси и, закрыв ее пробкой с газоотводной трубкой, нагреть. Образующийся газ пропустить сначала через бромную воду в пробирке 2, затем через раствор перманганата калия, а после обесцвечивания этих растворов – поджечь.

Описать ход опыта. Сравнить окраску пламени метана и пропилена. Чем обусловлено различие в окраске пламени? Написать уравнения реакций получения пропилена, его окисления, присоединения брома и горения.

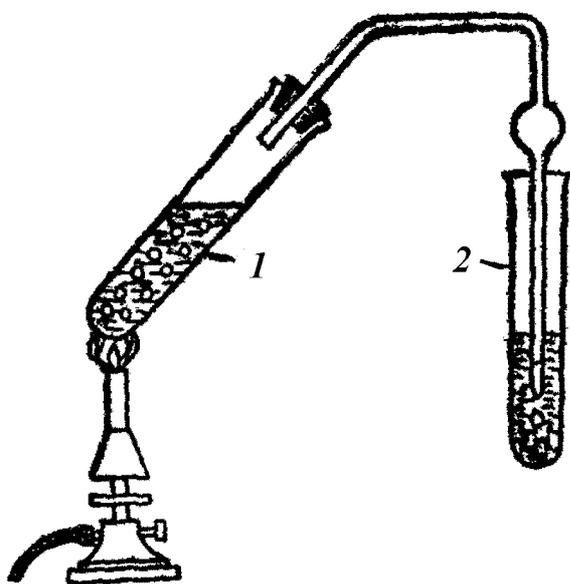


Рис.12. Прибор для получения пропилена из изопропилового спирта

### 3.2.2. Получение и свойства жидких олефинов

*Приборы и реактивы:* прибор (рис.12), мерный цилиндр на 25 мл, безводный хлорид цинка, капельницы с конц. серной кислотой, раствор брома в четыреххлористом углероде, раствор перманганата калия, изоамиловый, гексиловый, гептиловый или октиловый спирт, лед.

*Выполнение опыта.* 1. Получение олефинов. В перегонную пробирку с 3 мл одного из спиртов внести 4 г безводного хлорида цинка, собрать прибор и погрузить пробирку-приёмник в стакан со льдом. Сначала нагревать пробирку осторожно до полного растворения хлорида цинка в спирте. Затем, усилив нагрев, отогнать в приемник расслаивающуюся жидкость, состоящую из олефина (верхний слой) и воды. С помощью предварительно охлажденной пипетки пе-

<sup>1</sup> В этих же условиях из этилового спирта и серной кислоты в присутствии катализатора (песка) образуется этилен и немного побочного продукта – диэтилового эфира. Высшие олефины в этих условиях частично полимеризуются.

ренисти полученный олефин в заранее взвешенную и помещенную в лед пробирку, закрыть пробкой и взвесить.

2. Свойства олефинов. В три маленьких пробирки налить по 5 капель олефина и добавить в первую 5 капель раствора брома, во вторую – перманганата калия, в третью – серной кислоты и встряхнуть.

Написать уравнение реакции получения непредельного углеводорода. Описать его физические свойства. Определить выход олефина в граммах и в процентах от теоретического. Как реагирует олефин с растворами брома, перманганата и серной кислотой? Обратить внимание на тепловой эффект этих реакций. Написать уравнения проведенных реакций.

### 3.3. Алкины (ацетиленовые углеводороды)

В состав алкинов  $C_nH_{2n-2}$  входит тройная связь  $-C\equiv C-$ . Практическое значение имеет первый член ряда – ацетилен  $HC\equiv CH$ , который получают главным образом из карбида кальция:

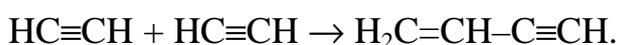


Как и все непредельные углеводороды, ацетилен вступает в реакции присоединения, окисления и уплотнения. При присоединении к ацетилену водорода, галогенов, галогеноводородов и других веществ вначале разрывается тройная связь, а затем двойная. Реакции протекают по правилу Марковникова, например:

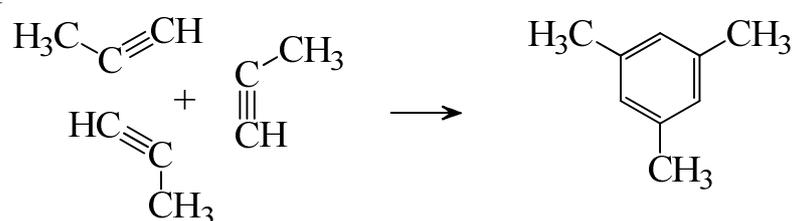


Окисление ацетилена и его гомологов также проходит ступенчато. Конечным продуктом окисления ацетилена является щавелевая кислота  $HOOC-COOH$ .

Ацетиленовые углеводороды легко вступают в реакцию полимеризации. В результате ступенчатой полимеризации ацетилена образуется винилацетилен:



Винилацетилен служит исходным веществом для синтеза хлоропренового каучука. В присутствии катализатора (меди) ацетилен полимеризуется с образованием высокополимерного материала купрена. Как показал Н.Д.Зелинский, в результате цепной полимеризации ацетилена и его гомологов над активированным углем образуются циклические тримеры – бензол и его гомологи, например:



В отличие от этиленовых углеводородов ацетилен и его гомологи, имеющие незамещенный водород при углероде с тройной связью, способны к замещению его металлами с образованием ацетиленидов, например:



### 3.3.1. Получение и свойства ацетилена

*Приборы и реактивы:* прибор для получения этилена (см рис.12), карбид кальция, 50%-ный раствор спирта в воде<sup>1</sup>, бромная вода, раствор перманганата калия, разб. серная кислота.

*Выполнение опыта* (работать под тягой!). В пробирку 1 прибора поместить несколько кусочков карбида кальция, закрыть пробкой с капельной воронкой, заполненной водой или водным раствором спирта, и, погрузив конец газоотводной трубки в пробирку 2 с бромной водой, прикапать жидкость из воронки в пробирку. Как только бромная вода обесцветится, перенести газоотводную трубку в пробирку с раствором перманганата калия, подкисленного раствором серной кислоты; после обесцвечивания поджечь выделяющийся газ.

Описать ход опыта. Сравнить окраску пламени ацетилена, этилена и метана. Чем обусловлено различие в окраске? Написать уравнение реакции полного окисления (горения) ацетилена. Написать уравнение реакции взаимодействия ацетилена с бромной водой и окислителем.

### 3.3.2. Получение ацетиленидов меди и серебра

*Приборы и реактивы:* прибор для получения пропилена (рис.12), карбид кальция, аммиачные растворы гидроксида серебра или монохлорида меди, конц. соляная кислота.

*Выполнение опыта.* Струю ацетилена, полученного действием воды на карбид кальция, пропустить в пробирку с аммиачным раствором гидроксида серебра  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ , а затем через аммиачный раствор монохлорида меди  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ . Что при этом происходит? Описать свойства полученных продуктов. Написать уравнения реакций.

В сухом виде ацетилениды металлов взрываются. Поэтому полученные в опыте вещества нужно тотчас же разложить, растворив их в концентрированной соляной кислоте.

Образование красного ацетиленида меди используется для обнаружения ацетилена в воздухе при санитарной экспертизе предприятий.

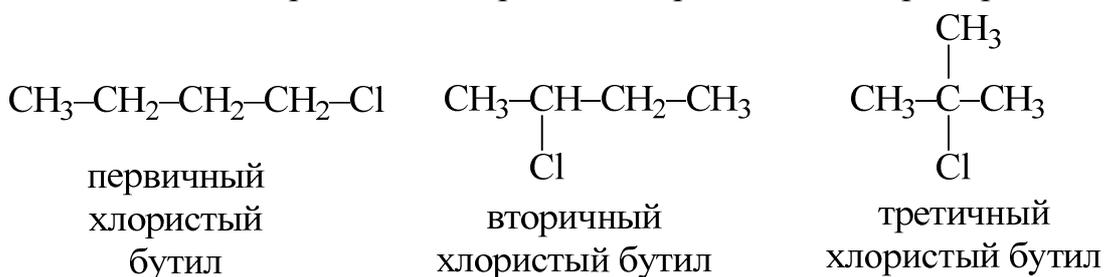
---

<sup>1</sup> С таким спиртово-водным раствором процесс проходит спокойней, чем с водой, без «перебросов».

#### 4. Галогенопроизводные алициклических углеводородов

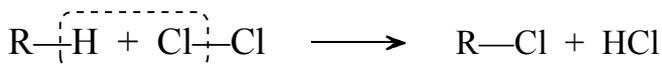
Галогенопроизводные – это углеводороды, в которых один или несколько атомов водорода замещены галогенами. В зависимости от природы галогенов различают хлор-, бром- и иодпроизводные углеводородов. По числу атомов галогенов они делятся на моно-, ди-, три- и полигалогенопроизводные углеводородов. По природе радикалов галогенопроизводные относят к предельному, непредельному, ароматическому и другим рядам. Моногалогенопроизводные жирного ряда называют *галогеналкилами*.

В зависимости от местоположения галогена в углеродной цепи галогенопроизводные делят на первичные, вторичные и третичные, например:



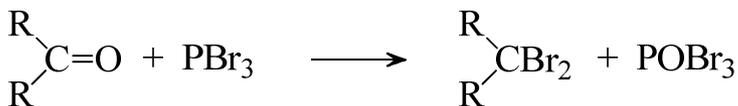
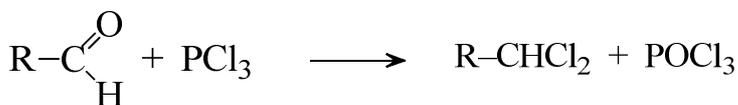
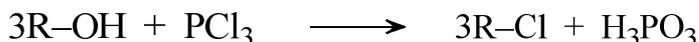
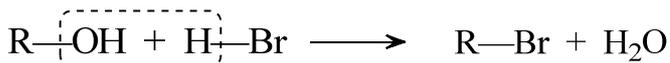
Галогенопроизводные углеводородов получают:

1. Действием галогенов на углеводороды (реакция металепсии):

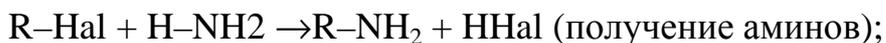
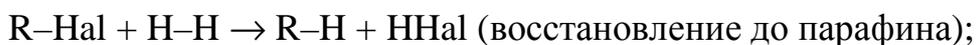


2. Присоединением галогенов и галогеноводородов к непредельным углеводородам.

3. Замещением спиртовой и карбонильной группы атомами галогенов:

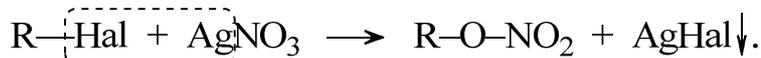


Вследствие полярности связей  $\text{>C—Hal}$ , атомы галогенов сравнительно подвижны и могут быть замещены. Поэтому галогеналкилы служат исходными веществами для синтеза органических веществ всех классов:





Подвижность атомов галогенов у галогенопроизводных зависит от природы галогена и радикала. Показателем подвижности галогенов служит скорость образования осадка (или помутнения) галогенидов серебра, образующихся при действии на галогенопроизводные спиртовым раствором нитрата серебра (с водным его раствором галогеналкилы не реагируют):

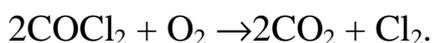
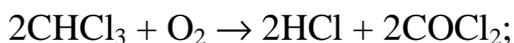


С металлами галогеналкилы вступают в реакции присоединения, например:



Еще более активны магниорганические соединения  $R-Mg-Hal$  – реактивы Гриньяра, широко используемые в органическом синтезе.

Галогеналкилы постепенно окисляются кислородом воздуха, например:



#### 4.1.1. Получение бромистого этила

*Приборы и реактивы:* прибор (рис.12), смесь равных объемов спирта и конц. серной кислоты, бромид натрия, лёд, гранулированный хлорид кальция, делительная воронка.

*Выполнение опыта.* В пробирку 1 прибора внести две ложечки (0,5 г) бромида натрия и 2 мл спиртово-кислотной смеси, закрыть пробкой с газоотводной трубкой, конец которой погрузить в пробирку 2 с измельченным льдом. При осторожном нагревании на дно пробирки под лёд осядут маслянистые капли бромистого этила. Когда реакция закончится, газоотводную трубку убрать и после этого прекратить нагревание. Бромистый этил отделить от воды с помощью делительной воронки, высушить и перегнать.

При какой температуре кипит бромистый этил? Доказать, что в полученном веществе содержится галоген. Написать уравнение реакции получения бромистого этила.

#### 4.1.2. Получение дибромэтана (бромистого этилена)

*Приборы и реактивы:* прибор, делительная воронка, пробирка с пробкой, смесь равных объемов этилового спирта и конц. серной кислоты, песок. Под тягой – бром и пипетки.

*Выполнение опыта* (работать под тягой!). В пробирку 1, до половины заполненную смесью спирта и серной кислоты, добавить ложечку катализатора (песка) и закрыть пробкой с газоотводной трубкой. Погрузив ее конец в про-

бирку 2, в которую налиты 1 мл брома и 2 мл воды, пропускать струю этилена до полного поглощения брома. Скорость реакции регулировать интенсивностью нагревания пробирки 1. Полученный бромистый этилен перелить в делительную воронку, отделить от воды, дважды промыть свежими порциями воды и сохранить в пробирке с пробкой для дальнейшей работы.

Написать уравнение реакции получения бромистого этилена. Чему равен выход дибромэтана в граммах и процентах от количества взятого брома?

#### 4.1.3. Получение иодоформа

*Приборы и реактивы:* раствор иода в иодиде калия, 10%-ный раствор этилового спирта, 10%-ный раствор гидроксида натрия.

*Выполнение опыта.* К смеси 10 капель раствора иода и 5 капель разбавленного спирта по каплям добавлять щелочь до обесцвечивания иода. Вскоре начнет выделяться иодоформ.

С помощью этой реакции можно обнаружить спирт в разбавленных растворах (до 0,05%).

#### 4.1.4. Образование спирта из бромистого этила

*Приборы и реактивы:* пробирка с обратным холодильником, бромистый этил, раствор иода в иодиде калия, 2 н. раствор гидроксида натрия, 2 н. раствор азотной кислоты.

*Выполнение опыта.* В пробирку с 10 мл раствора щелочи добавить 10 капель галогенопроизводного и закрыть пробкой к обратным холодильником. Пропустив через холодильник сильную струю воды и, энергично встряхивая пробирку, осторожно нагревать ее на водяной бане. Через несколько минут слой бромистого этила исчезнет. Далее, не отключая холодильник, остудить пробирку под краном, подкислить ее содержимое азотной кислотой и разделить жидкость на две части. С одной из них проделать качественную реакцию на спирт, а в другой установить присутствие галогенид-ионов.

Как было обнаружено наличие бромид-ионов? Написать уравнение реакции образования спирта из бромистого этила.

#### 4.1.5. Сравнение подвижности атомов галогенов в галогеноалкилах (образование алкилнитратов)

О степени подвижности атомов галогенов в галогенопроизводных можно судить по скорости образования осадка и взвеси галогенидов серебра.

*Приборы и реактивы:* 2%-ный спиртовой раствор нитрата серебра, хлористый, бромистый и иодистый *n*-бутил (или другие галогенопроизводные).

*Выполнение опыта.* В три маленькие пробирки внести по 10 капель раствора соли серебра и добавить в первую – 1-2 капли хлорпроизводного, во вторую – столько же бромпроизводного и в третью – иодпроизводного и встряхнуть. Обратить внимание, через какой отрезок времени появится помутнение или осадок галогенида серебра. Пробирки, в которых реакция на холоде не прошла, подогреть. Сравнить подвижность атомов галогенов в галогеналкилах в зависимости от природы имеющихся в них галогенов.

#### **4.1.6. Сравнение активности первичных, вторичных и третичных галогеналкилов**

*Приборы и реактивы:* 2%-ный спиртовой раствор нитрата серебра, первичный, вторичный и третичный хлористый бутил.

*Выполнение опыта.* Как и в предыдущем случае, смешать в маленьких пробирках спиртовой раствор нитрата серебра с первичным, вторичным и третичным галогенопроизводным и энергично встряхнуть.

Как зависит активность галогеналкилов от степени разветвленности и радикалов? Написать уравнения проведенных реакций.

#### **4.1.7. Сравнение активности галогенопроизводных различных углеводородов**

*Приборы и реактивы:* 2%-ный спиртовой раствор нитрата серебра, хлористый бутил, хлорбензол.

*Выполнение опыта.* Как и в предыдущих опытах, смешать раствор нитрата серебра с галогенопроизводными углеводородов. Если реакция при комнатной температуре не начнется, нагреть пробирку на водяной бане.

Сравнить подвижность атома хлора в галогенопроизводных различных углеводородов. Написать уравнения проведенных реакций.

#### **4.1.8. Образование и разложение магнийгалогеналкила**

*Приборы и реактивы:* пробирка с обратным холодильником, абсолютный эфир, бромистый этил (или другой галогеналкил), иод, порошок магния.

*Выполнение опыта* (посуда и реактивы должны быть совершенно сухими). В пробирку внести 2 мл сухого (абсолютного) эфира и 8 капель галогенопроизводного, добавить ложечку (0,05 г) магния и кристаллик катализатора (иода), закрыть пробкой с обратным холодильником и слегка подогреть до начала реакции на теплой водяной бане. Если реакция пойдет слишком энергично, охладить.

дить пробирку в стакане со льдом. Когда весь магний растворится, прибор разобрать и по каплям вливать в раствор магнийорганического соединения воду. Что при этом происходит? Написать уравнения реакций образования и разложения этилмагнийбромида.

#### **4.1.9. Взаимодействие галогеналкила со спиртовым раствором щелочи.**

*Приборы и реактивы:* пробирка с обратным пальцевидным холодильником и газоотводной трубкой, 50%-ный раствор гидроксида калия в спирте, бромная вода, 2 н. азотная кислота, иодистый этил, 0,5%-ный раствор нитрата серебра.

*Выполнение опыта.* В пробирку 1 налить 1 мл раствора щелочи и 10 капель иодистого этила, закрыть пробкой с обратным холодильником и погрузить газоотводную трубку в пробирку 2 с бромной водой. Когда выделение газа прекратится, прибор разобрать, подкислить жидкость раствором азотной кислоты и добавить каплю раствора нитрата серебра.

Какие продукты образуются при действии на галогеналкилы спиртовым раствором щелочи? Написать уравнение проведенной реакции. Сравнить действие спиртового и водного растворов щелочи на галогеналкилы.

#### **4.1.10. Характерная реакция на тригалогенопроизводные (хлороформ, бромформ, иодоформ)**

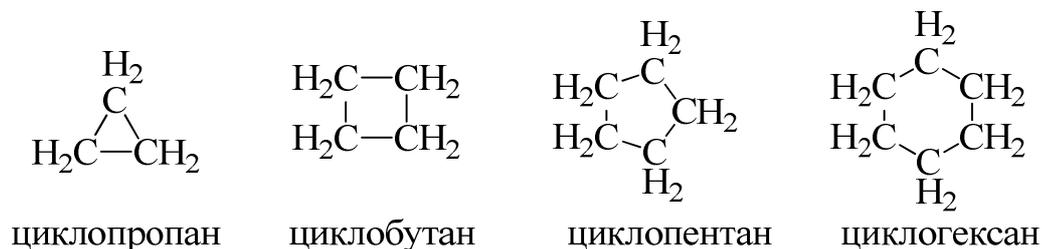
*Приборы и реактивы:* 10%-ный раствор резорцина, тригалогенопроизводные, 10%-ный раствор щелочи.

*Выполнение опыта.* В три маленькие пробирки внести по 10 капель раствора резорцина и по 2 капли раствора щелочи. В первую добавить 2 капли хлороформа, во вторую – столько же бромформа, в третью – как можно меньшее количество иодоформа. Что происходит при нагревании растворов?

## 5. Карбоциклические углеводороды и их галогено- и сульфопроизводные

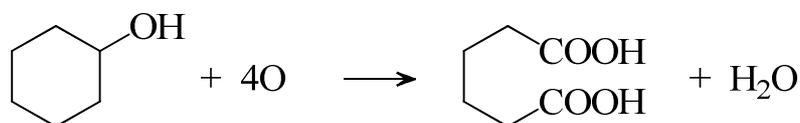
### 5.1. Циклоалканы (полиметиновые, циклопарафиновые, или алициклические углеводороды), циклоалкены и циклополиены

Углеводороды циклического строения, образованные из метиленовых групп  $-\text{CH}_2-$ , называются *полиметиновыми*. Строение и химические свойства большинства из них выражены в другом названии – *циклопарафины*. Важнейшие из них:



У гомологов алициклических углеводородов атомы водорода могут быть замещены по одну или по разные стороны плоскости молекулы с образованием *цис*- или *транс*-изомеров.

Циклоалканы, у которых валентности между углеродными атомами колец деформированы («напряжены»), ведут себя, как непредельные углеводороды: для них характерны реакции присоединения и окисления, связанные с разрывом колец. В отличие от них полиметиленовые углеводороды с ненапряженными кольцами обладают свойствами парафиновых углеводородов. Сильные окислители разрывают кольца кислородсодержащих полиметиленовых соединений с образованием дикарбоновых кислот, например:



#### 5.1.1. Химические свойства циклогексана

*Приборы и реактивы:* циклогексан, бромная вода, 1%-ный раствор перманганата калия.

*Выполнение опыта.* В две пробирки внести по 2 капли циклогексана и, добавив в одну 1 мл раствора перманганата и в другую 1 мл бромной воды, энергично встряхнуть. Охарактеризовать химические свойства циклогексана.

### 5.1.2. Окисление циклогексана до адипиновой кислоты

*Приборы и реактивы:* колбочка с обратным холодильником, капельная воронка, циклогексанол, концентрированная азотная кислота, лёд, воронка, фильтровальная бумага.

*Выполнение опыта.* Колбочку с 10 мл азотной кислоты закрыть пробкой с обратным холодильником и через верх холодильника из капельной воронки со скоростью 8-10 капель в минуту влить 3 мл циклогексанола. Для завершения реакции содержимое колбы прогреть на водяной бане в течение 10 мин и перелить в стакан, охлаждаемый во льду. Вскоре выделится адипиновая кислота. Отфильтровать ее и высушить на воздухе.

Какой газ выделяется во время реакции? Написать уравнение реакции получения адипиновой кислоты.

### 5.1.3. Получение и химические свойства циклогексена

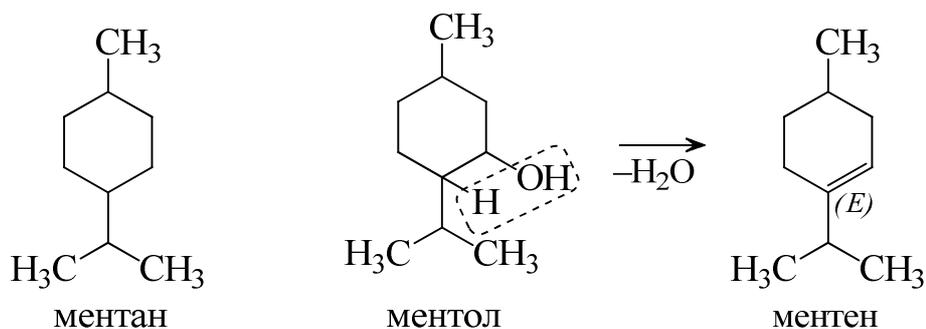
*Приборы и реактивы:* прибор, циклогексанол, конц. серная кислота, бромная вода, раствор перманганата калия, кусочки необожженного фарфора («бисквита»).

*Выполнение опыта.* В пробирку прибора налить 2 мл циклогексанола, 5 капель серной кислоты и поместить 2-3 кусочка «бисквита», опустить термометр до дна пробирки и при температуре 130°C отогнать циклогексен. Когда появится дымок, перегонку прекратить. Доказать наличие в полученном циклогексене двойной связи. Определить выход циклогексена в граммах и процентах от теоретического. Написать уравнения проведенных реакций.

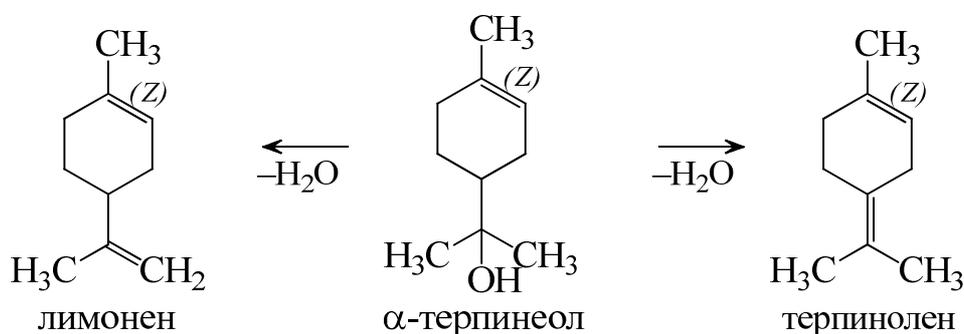
## 5.2. Циклические терпеновые углеводороды и их производные

Терпены – это углеводороды  $C_{10}H_{16}$  и их кислородсодержащие производные, извлекаемые из эфирных масел. Большинство терпенов имеют циклическое строение и делятся на моноциклические (с одним кольцом и двумя двойными связями) и бициклические (с двумя кольцами и одной двойной связью).

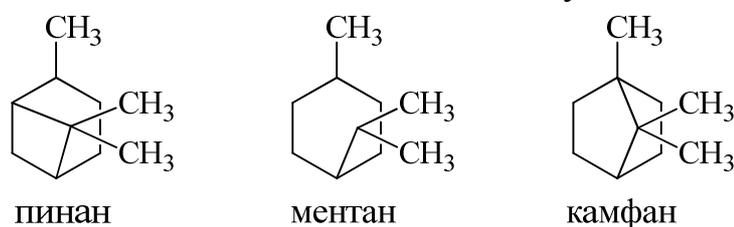
Моноциклические терпены являются производными 1,4-метилизопропилциклогексана – ментана. Непредельный моноциклический терпеновый углеводород ментен образуется при дегидратации спирта – производного ментана – ментола (основной составной части перечной мяты):



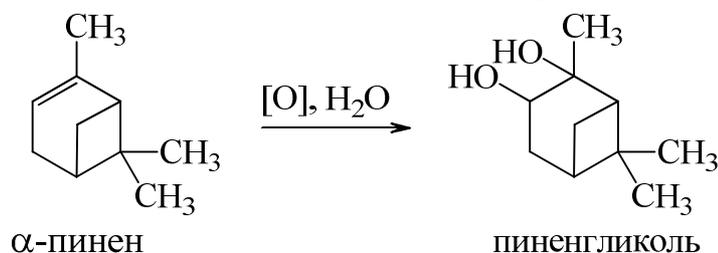
Теряя воду, терпингидрат превращается в  $\alpha$ -терпинеол – составную часть померанцевого масла. При последующей дегидратации терпинеол образует лимонен, входящий в состав кориандрового и тминного масел. В кислой среде терпинеол дегидратируется с образованием терпинолена – компонента кориандрового масла:



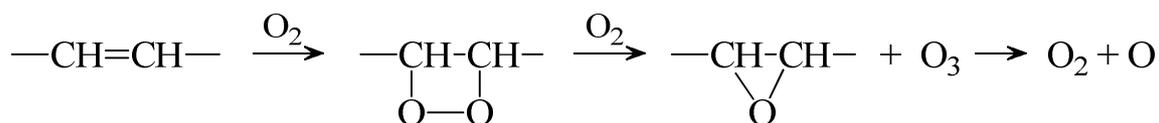
Большинство циклических терпенов – производные углеводородов пинана и камфана, генетически близких к ментану:



$\alpha$ -Пинен (главная составная часть скипидара) представляет собой бициклический углеводород – производное пинана. Как и все непредельные углеводороды,  $\alpha$ -пинен легко окисляется и вступает в реакции присоединения:



При окислении  $\alpha$ -пинена молекулярным кислородом образуется перекись, дающая при последующем окислении озон и атомарный кислород, которые обнаруживаются по окислению иодида калия до иода:



Гидроксильные производные терпеновых углеводородов рассмотрены в гл.7, карбонильные – в гл.8.

При энергичном окислении циклические скелеты терпеновых углеводородов и их кислородсодержащих производных разрушаются с образованием дикарбоновых кислот, подобно тому, как циклогексанол окисляется до адипиновой кислоты.

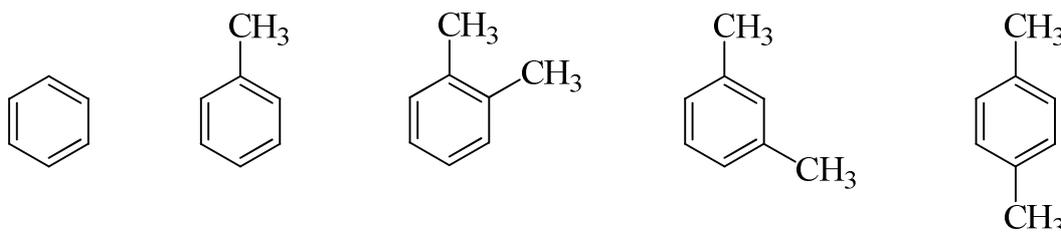
### 5.2.1. Свойства $\alpha$ -пинена скипидара

*Приборы и реактивы:*  $\alpha$ -пинен или скипидар, бромная вода, 5%-ный раствор перманганата калия.

*Выполнение опыта.* В две маленькие пробирки внести по 2 капли пинена или скипидара и добавить в одну из них 1 мл бромной воды, а в другую – 1 мл перманганата калия и встряхнуть. Написать уравнения реакций окисления  $\alpha$ -пинена и присоединения к нему брома. Будет ли продукт окисления реагировать с основаниями?

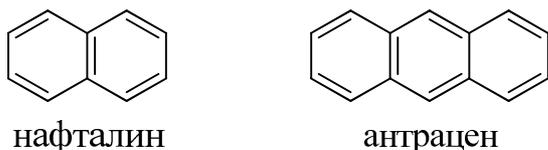
### 5.3. Ароматические углеводороды и их галогено- и сульфопроизводные

Соединения, в состав которых входят кольца бензола  $\text{C}_6\text{H}_6$ , называют ароматическими. Важнейшие из них:



бензол метилбензол *o*-диметилбензол *m*-диметилбензол *p*-диметилбензол  
(толуол) (*o*-ксилол) (*m*-ксилол) (*p*-ксилол)

Многоядерные ароматические углеводороды содержат изолированные бензольные кольца (например, дифенил  $\text{C}_6\text{H}_5\text{---C}_6\text{H}_5$ , трифенилметан) или конденсированные, например:

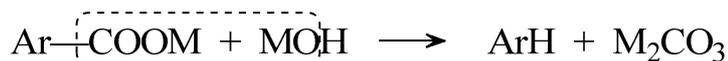


нафталин

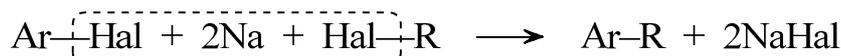
антрацен

Ароматические углеводороды получают описанными ниже методами (Ar – радикал ароматического углеводорода; R – радикал предельного углеводорода).

1. Из солей ароматических кислот:



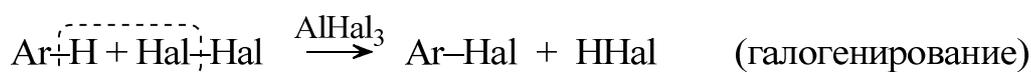
2. По методу Фиттига-Вюрца:



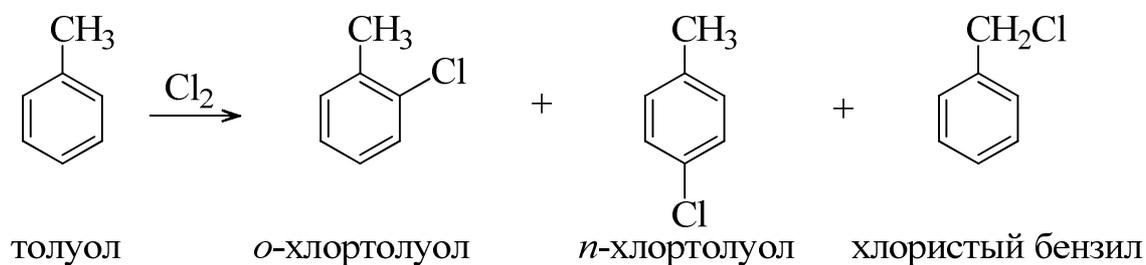
3. По методу Фриделя-Крафтса, с помощью катализатора хлорида алюминия:



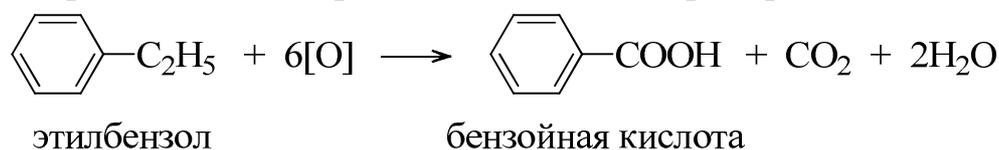
Ароматические свойства производных бензола проявляются в их устойчивости: несмотря на наличие двойных связей, они с трудом вступают в реакции присоединения и окисления и легче – в реакции замещения:



При нитровании и сульфировании гомологов бензола нитро- и сульфогруппы вступают в бензольное кольцо в *орто*- и *пара*-положения к боковой цепи. Галогенирование гомологов бензола, в зависимости от условий реакции, происходит в бензольном кольце и в боковой цепи:



В отличие от бензола боковые цепи его гомологов окисляют легко, с образованием ароматических карбоновых кислот, например:



В реакции присоединения ароматические углеводороды вступают с трудом, в особых условиях. Например, при облучении УФ лучами бензол присоединяет хлор с образованием гексахлорциклогексана. Присоединение водорода происходит при повышенных давлении и температуре в присутствии катализаторов (металлов VIII группы периодической системы), например:



### 5.3.1. Получение бензола из бензоата кальция

*Приборы и реактивы:* пробирка с газоотводной трубкой, стакан, капиллярная пипетка, часовое стекло, бензоат кальция, железные стружки, натронная известь.

*Выполнение опыта.* В пробирке для перегонки, встряхивая, смешать 1 г бензоата кальция с тремя ложечками (2 г) натронной извести и таким же количеством железных стружек (переносчик тепла!). Погрузив газоотводную трубку в пробирку, охлаждаемую в холодной воде, начать нагревание, сначала осторожно, потом как можно сильнее. Верхний слой отогнанной жидкости перенести пипеткой на часовое стекло, понюхать, а потом поджечь.

Описать свойства бензола: цвет, запах, плотность, горючесть и др. Написать уравнения реакций получения бензола и его горения.

Декарбоксилирование непредельной ароматической кислоты (коричной) и ароматической оксикислоты (салициловой) проходит значительно легче при непосредственном нагревании самих кислот.

Бензол может быть получен также при нагревании бензоата натрия с равным количеством натронной извести. Написать уравнение этой реакции.

### 5.3.2. Сравнение химических свойств предельных, непредельных, циклопарафиновых и ароматических углеводородов

*Приборы и реактивы:* гексан, гексен, циклогексан, бензол, раствор перманганата калия, бромная вода.

*Выполнение опыта.* 1. В четыре маленькие пробирки налить по 1 мл бромной воды и добавить в первую – 10 капель гексана, во вторую – столько же гексена-1, в третью – циклогексана, в четвертую – бензола и энергично встряхнуть. Как реагируют с бромной водой различные углеводороды? Написать уравнения протекающих реакций.

2. Повторить опыт с раствором перманганата. Что наблюдается? Как реагируют с перманганатом калия испытанные углеводороды? Написать уравнение проведенной реакции.

### 5.3.3. Свойства нафталина

*Приборы и реактивы:* прибор для фильтрования (см. рис.1, 2), нафталин, насыщенный раствор пикриновой кислоты в спирте, 2 н. раствор гидроксида калия, этиловый спирт.

*Выполнение опыта.* 1. Возгонка нафталина. На дно сухой пробирки насыпать ложечку нафталина и осторожно нагреть. Описать свойства и внешний вид кристаллов нафталина.

2. Получение и химические свойства пикрата нафталина. Ложечку (0,1 г) нафталина растворить в 1 мл спирта и долить 1 мл раствора пикриновой кислоты. Затем отфильтровать кристаллы пикрата, промыть их несколькими каплями спирта и растворить на фильтре в 1 мл воды. К раствору пикрата долить 1 мл раствора щелочи и нагреть на водяной бане. Описать свойства пикрата нафталина. Написать уравнения реакций его получения и разложения щелочью до исходных веществ. Почему после нагревания со щелочью раствор пикрата нафталина окрасился?

#### 5.3.4. Нитрование бензола

*Приборы и реактивы:* пробирка с обратным холодильником (стеклянная трубка длиной 30-40 см), небольшой стаканчик, нитрующая смесь (смесь равных объемов концентрированных азотной и серной кислот), капельница с бензолом, химический стакан на 100 мл.

*Выполнение опыта.* В пробирку с 2 мл нитрующей смеси внести 10 капель бензола, закрыть пробкой с обратным холодильником и энергично встряхивать до полного растворения бензола. Затем, обратив внимание на тепловой эффект реакции, охладить пробирку под краном и вылить ее содержимое в стакан с водой. Описать свойства нитробензола: цвет, запах, плотность и растворимость в воде. Написать уравнение реакции нитрования бензола.

При дальнейшем нитровании образуется *m*-динитробензол.

#### 5.3.5. Бромирование ароматических углеводородов

*Приборы и реактивы:* бензол, толуол, 3%-ный раствор брома в четыреххлористом углероде, нафталин.

*Выполнение опыта* (работать под тягой!). В маленькую пробирку налить 1 мл бензола, во вторую – такое же количество толуола, а в третью внести 3 ложечки (0,2 г) нафталина. Затем во все пробирки налить по 1 мл раствора брома, встряхнуть и, поставив в затемненное место, наблюдать за ходом реакции по обесцвечиванию брома и выделению бромоводорода.

Пробирки, в которых реакция не пошла, подогреть на водяной бане и отметить, сколько времени нужно для бромирования каждого из углеводородов. Пробирку с бромированным толуолом сохранить для последующего опыта.

Как доказать образование бромоводорода? Сравнить скорости бромирования бензола, толуола и нафталина. Написать уравнения проведенных реакций.

### 5.3.6. Сравнение подвижности атомов галогенов в ароматических галогенопроизводных

*Приборы и реактивы:* 2%-ный спиртовой раствор нитрата серебра, хлорбензол, хлористый бензил.

*Выполнение опыта* (работать под тягой!). В две пробирки налить по 10 капель раствора  $\text{AgNO}_3$  и добавить в первую – 2 капли хлорбензола, во вторую – столько же хлористого бензила и энергично встряхивать до начала выделения хлорида серебра. Сравнить подвижность хлора в ядре и в боковой цепи. Написать уравнения проведенных реакций.

### 5.3.7. Замещение атома хлора в хлористом бензиле иодом

*Приборы и реактивы:* 50%-ный раствор иодида калия, хлористый бензил.

*Выполнение опыта* (работать под тягой!). В маленькой пробирке смешать 1 мл раствора иодида калия с одной каплей хлористого бензила; перемешать и нагреть. Об образовании продукта замещения можно судить по возникшему резкому запаху и слезоточивому действию. Написать уравнение реакции образования иодистого бензила.

### 5.3.8. Окисление гомологов бензола

*Приборы и реактивы:* бензол, толуол, раствор перманганата калия.

*Выполнение опыта.* В две маленькие пробирки налить по 1 мл раствора перманганата калия, подкислить 10 каплями 2 н. раствора серной кислоты и, добавив в одну пробирку 2 капли бензола, а в другую столько же толуола, энергично встряхивать до изменения окраски растворов. Сравнить окисляемость бензола и толуола. Написать уравнение проведенной реакции.

## 6. Гидроксильные производные углеводов и их производные

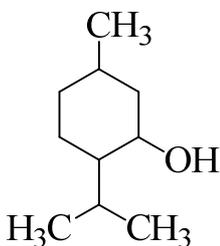
*Спирты* – это гидроксильные производные углеводов. В зависимости от природы углеводородных радикалов спирты относят к жирному, непредельному и циклопарафиновому рядам. *Фенолы* являются ароматическими соединениями, т.е. производными бензола, у которого водород замещен гидроксильной группой (гидроксильная группа непосредственно связана с ароматическим ядром). *Ароматическими спиртами* называются производные бензола, у которых гидроксильная группа находится в боковой цепи.



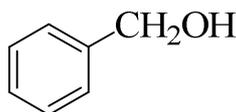
этиловый спирт  
(жирного ряда)



аллиловый спирт  
(непредельного ряда)

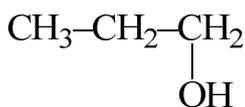


ментол (циклопарафинового ряда)

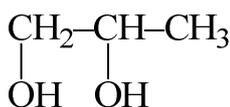


бензиловый спирт  
(ароматического ряда)

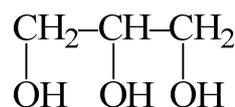
По числу гидроксильных групп спирты и фенолы делятся на одноатомные, двухатомные, трехатомные и многоатомные:



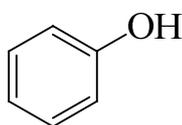
пропанол  
(одноатомный)



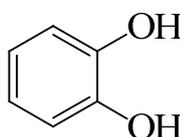
пропиленгликоль  
(двухатомный)



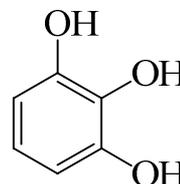
глицерин  
(трехатомный)



фенол  
(одноатомный)



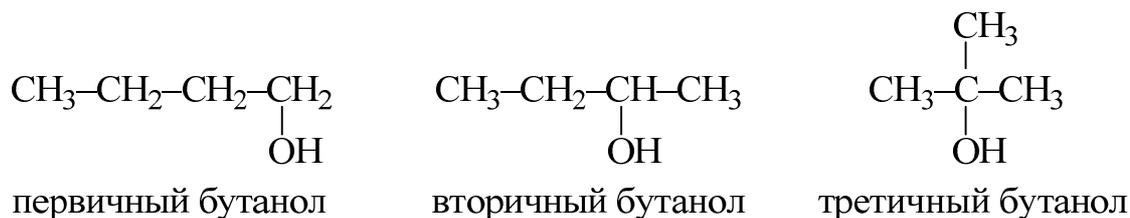
пирокатехин  
(двухатомный)



пирогаллол  
(трехатомный)

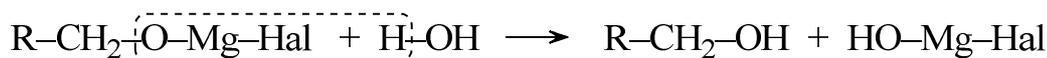
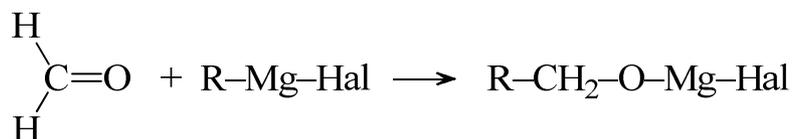
Примером шестиатомного спирта является 1,2,3,4,5,6-гексаоксициклогексан —инозит, существующий в виде восьми пространственных изомеров, отличающихся различным расположением гидроксильных групп по обе стороны плоскости кольца. Некоторые изомеры инозита, несмотря на отсутствие у них асимметричных атомов углерода, обладают оптической активностью.

Спирты могут отличаться друг от друга разветвленностью углеводородных радикалов. Гидроксильные группы у таких спиртов находятся при первичных, вторичных и третичных атомах углерода:

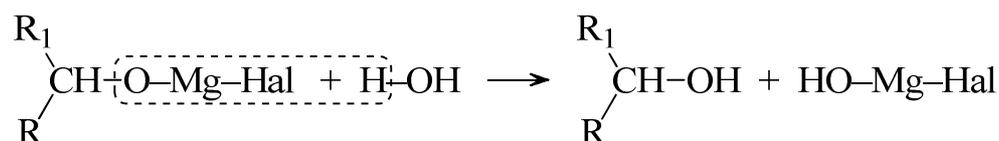
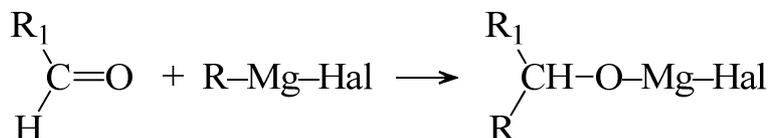


### 6.1. Спирты и простые эфиры

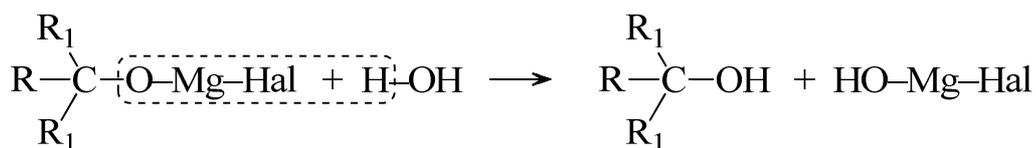
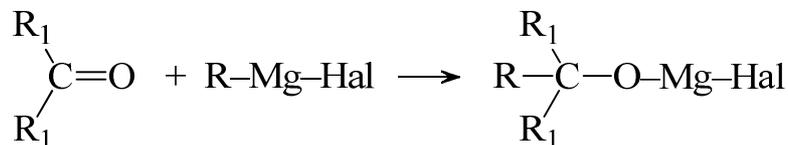
Спирты получают присоединением воды к непредельным углеводородам, из галогенопроизводных углеводородов и сбраживанием сахаристых веществ. Для получения первичных, вторичных и третичных спиртов используют магнийорганические соединения – реактив Гриньяра. С формальдегидом реактив Гриньяра образует первичные спирты:



С другими альдегидами реактив Гриньяра дает вторичные спирты:



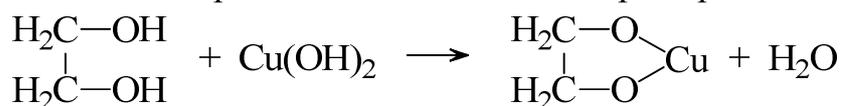
С кетонами магнийорганические соединения образуют третичные спирты:



Для спиртов характерны реакции замещения водорода гидроксильных групп и замещение всего гидроксила, реакции дегидратации и окисления, а также реакции, в которые вступают углеводородные радикалы спиртов.

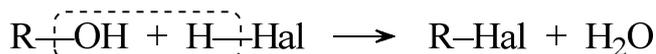
С активными металлами одноатомные спирты образуют продукты замещения водорода гидроксильной группы – алкоголяты ROM. Алкоголи - веще-

ства нейтральные. В отличие от них многоатомные спирты реагируют как с металлами, так и с гидроксидами металлов, например:



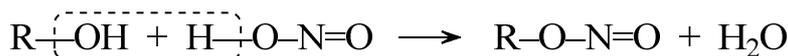
Металлические производные гликолей называют *гликолями*, а глицеринов – *глицератами*.

Гидроксильные группы спиртов могут замещаться кислотными остатками, галогенами и аминогруппами, например:

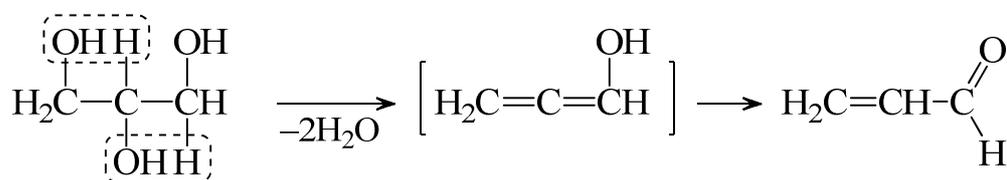


Этот процесс ускоряется хлоридом цинка. Скорость, с которой смесь соляной кислоты и хлорида цинка (реактив Лукаса) реагирует со спиртами, служит мерилем их реакционной способности.

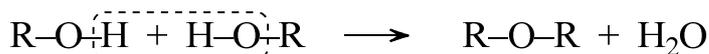
Спирты с кислотами образуют сложные эфиры (*реакция этерификации*). В реакцию этерификации вступают органические и минеральные кислоты, например:



*Дегидратация* спиртов проходит в двух направлениях: а) из одной молекулы спирта образуются этиленовые углеводороды. В частности, при дегидратации глицерина образуется акролеин:



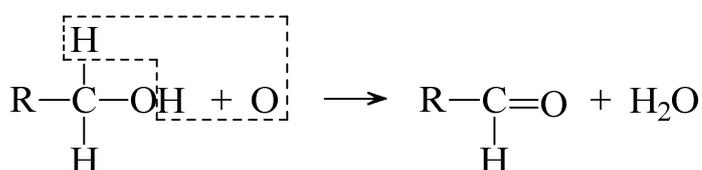
б) при отщеплении воды от двух молекул спирта образуются простые эфиры:

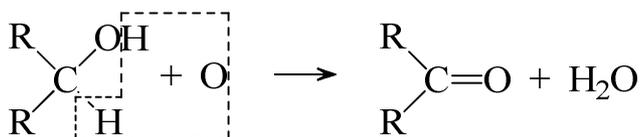


Их получают также из галогенопроизводных углеводородов и алкоголятов:



Отщепление водорода от спиртов (*реакция дегидрирования*) – процесс каталитический. Но с помощью окислителей, связывающих водород спиртов, реакция протекает намного легче. Так, при окислении первичных спиртов образуются альдегиды, а вторичных – кетоны. Третичные спирты в этих условиях не окисляются.





Ароматические спирты, в отличие от фенолов, окисляются так же, как и спирты жирного ряда.

Углеводородные радикалы спиртов проявляют присущие им свойства. Например, непредельный аллиловый спирт вступает в реакции присоединения и окисления, как и все непредельные углеводороды.

### 6.1.1. Получение и свойства алкоголята натрия

*Приборы и реактивы:* фарфоровая чашка, спирт, металлический натрий под керосином, пинцет, нож, фильтры, раствор фенолфталеина.

*Выполнение опыта.* В фарфоровую чашку с 3 мл спирта внести кусочек металлического натрия величиной с зерно, очищенного от оксида и отжатого от керосина фильтровальной бумагой. Когда натрий растворится, разбавить водой и добавить каплю раствора индикатора. Что при этом происходит? Написать уравнения реакций получения алкоголята и его разложения водой.

### 6.1.2. Реакция спиртов разной атомности с гидроксидом меди (II)

*Приборы и реактивы:* 5%-ные растворы гидроксида натрия и сульфата меди (II), этиловый спирт, этиленгликоль, глицерин.

*Выполнение опыта.* В три маленькие пробирки внести по 2 капли растворов сульфата меди (II) и гидроксида натрия. К первой из них добавить 10-12 капель спирта, ко второй – гликоля, к третьей – глицерина. Содержимое всех пробирок энергично взболтать. Как взаимодействуют с гидроксидом меди (II) спирты разной атомности? Написать уравнения проведенных реакций.

### 6.1.3. Замещение гидроксильных спиртов атомами галогенов

#### (сравнение подвижности гидроксильных различных спиртов)

*Приборы и реактивы:* раствор хлорида цинка в соляной кислоте (реактив Лукаса), капельницы с этиловым, изопропиловым, *трет*-бутиловым и аллиловым спиртами.

*Выполнение опыта.* В четыре маленькие пробирки налить по 1 мл реактива Лукаса, добавить по 2 капли различных спиртов и энергично встряхнуть. Поместив пробирки в штатив, отметить, когда начнется выделение галогенопроизводных. Если через 5 мин помутнение не наступит, содержимое пробирки нагреть на водяной бане. Некоторые спирты реагируют с реактивом Лукаса медленно, и за время опыта помутнение не проявляется. Сравнить подвижность

гидроксидов первичных, вторичных и третичных спиртов, а также предельных и непредельных. Написать уравнения проведенных реакций.

#### 6.1.4. Получение и свойства изоамилнитрита

*Приборы и реактивы:* капиллярная пипетка, 2 часовых стекла, изоамиловый спирт, 20%-ный раствор нитрита натрия, 2 н. растворы серной кислоты и гидроксида натрия, лёд.

*Выполнение опыта.* В пробирке смешать 1 мл изоамилового спирта с 2 мл раствора серной кислоты, охладить в стакане со льдом и при непрерывном встряхивании по каплям влить 1 мл раствора нитрита натрия. Отделившийся верхний слой изоамилнитрита отобрать капиллярной пипеткой и перенести на два стекла, на одно из которых заранее налить раствор щелочи. Обратит внимание на запах и летучесть изоамилнитрита. На втором стекле полученный эфир поджечь и обратит внимание на окраску пламени в первые секунды горения.

Почему под влиянием щелочи запах сложного эфира сменился запахом исходного спирта? Написать уравнения реакций образования изоамилнитрита и его омыления в щелочной среде.

#### 6.1.5. Образование и свойства диэтилового эфира

*Приборы и реактивы:* смесь равных объемов серной кислоты и этилового спирта, спирт, пробирка с газоотводной трубкой (см. рис.12).

*Выполнение опыта.* Пробирку с 1 мл кислотнo-спиртовой смеси нагреть до кипения и, погасив горелку, добавить 3-5 капель спирта. Образование эфира обнаруживается по запаху. Далее, добавив еще 10 капель спирта, закрыть пробирку пробкой с газоотводной трубкой и поджечь пары эфира.

Написать уравнение реакции образования диэтилового эфира. Описать его свойства. Почему его называют «серным» эфиром?

#### 6.1.6. Химические свойства простого эфира

*Приборы и реактивы:* эфир, металлический натрий (под керосином), бромная вода, раствор перманганата калия, нож, пинцет, фильтровальная бумага.

*Выполнение опыта* (работать под тягой!). В три маленькие пробирки налить по 1 мл эфира и добавить в первую – 2 капли бромной воды, во вторую – перманганата калия, в третью – металлического натрия. Что при этом происходит? Охарактеризовать химические свойства простого эфира. Сравнить его со свойствами сложного эфира.

### 6.1.7. Окисление первичных, вторичных и третичных спиртов

*Приборы и реактивы:* пропиловый, изопропиловый, *трет*-бутиловый спирты, насыщенный раствор перманганата калия, 2 н. раствор серной кислоты.

*Выполнение опыта.* В три пробирки налить по 1 мл раствора перманганата калия и по 5 капель кислоты. В первую из них добавить 5 капель первичного спирта, во вторую – столько же вторичного, в третью – третичного. После встряхивания содержимого всех пробирок нагреть их в пламени горелки. Что образуется при окислении спиртов? Написать уравнения проведенных реакций.

### 6.1.8. Ступенчатое окисление бензилового спирта

*Приборы и реактивы:* фарфоровый тигель, стеклянная палочка, бензиловый спирт, конц. азотная кислота.

*Выполнение опыта.* 1 мл азотной кислоты и 10 капель бензилового спирта перемешать стеклянной палочкой и прокипятить. При этом вначале запах резко изменится, а затем исчезнет. Что выделяется после охлаждения раствора? Какое пахнущее вещество образуется при ступенчатом окислении бензилового спирта? Написать уравнения проведенных реакций.

### 6.1.9. Характерная реакция алифатических спиртов

Продукты окисления спиртов – альдегиды и кетоны – образуют окрашенные вещества с *o*-нитробензальдегидом. На их образовании основан метод идентификации спиртов.

*Приборы и реактивы:* оттянутые стеклянные трубки, *o*-нитробензальдегид, метиловый, этиловый, пропиловый, изопропиловый, бутиловый, изобутиловый, изоамиловый спирты, 2 н. раствор гидроксида натрия.

*Выполнение опыта.* В маленькую пробирку внести 10 капель исследуемого спирта и 2-3 капли хромовой смеси, быстро нагреть до кипения, охладить и дать отстояться верхнему слою до просветления. В другую пробирку с 1-2 кристалликами *o*-нитробензальдегида перенести с помощью капилляра часть окисленного спирта (верхний слой) и двойной объем раствора щелочи. При встряхивании появляются следующие окраски: с метиловым спиртом – устойчивая зеленая; с этиловым – зеленая, переходящая в желтую, далее бурящая и становящаяся буро-красной; с пропиловым – фиолетовая, быстро сменяющаяся винно-красной, затем жидкость расслаивается (верхний слой темнеет и становится черно-красным, а нижний светлеет и становится красно-бурным); с изопропанолом – зеленая, желтеющая, потом бурящая жидкость, из которой выпадают синие хлопья, после чего раствор желтеет; с бутанолом – расслаивается через несколько часов (нижний слой – оранжевый, а верхний – светло-

зеленый); с изоамиловым спиртом – окраска та же, что и с изобутиловым, но желтая окраска нижнего слоя более интенсивная.

#### 6.1.10. Обнаружение сивушного масла в этиловом спирте

*Приборы и реактивы:* 0,01%-ный раствор фурфурола в этиловом спирте, спирт-сырец, спирт-ректификат, конц. серная кислота.

*Выполнение опыта.* В две маленькие пробирки внести по капле кислоты и добавить в одну – 10 капель спирта-ректификата, в другую – спирта-сырца. Затем в обе пробирки добавить по 5 капель раствора фурфурола. В зависимости от количества содержащегося в спирте сивушного масла раствор окрасится от розового до красного цвета.

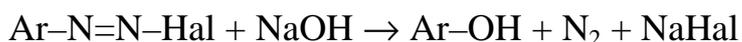
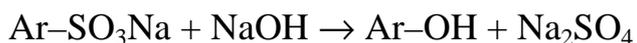
#### 6.1.11. Обнаружение воды в этиловом спирте

*Приборы и реактивы:* свежепрокаленный сульфат меди, 96%-ный и безводный (абсолютный) этиловый спирт.

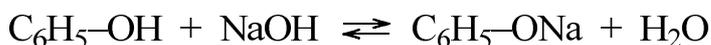
*Выполнение опыта.* В две пробирки внести по ложечке сульфата меди и добавить в одну – 10 капель 96%-ного этилового спирта, в другую - абсолютно-го этилового спирта. Что при этом происходит? Чем обусловлено посинение сульфата меди.

### 6.2. Фенолы и нафтолы

Фенолы содержатся в каменноугольной смоле. Из арилгалогенидов они образуются с трудом. Обычно их синтезируют щелочной плавкой солей сульфокислот, а также из ароматических аминов через диазосоединения:

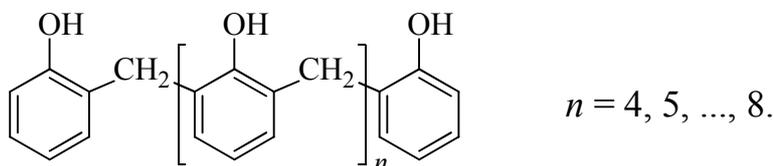


Фенолы и нафтолы обладают слабокислотными свойствами и образуют феноляты не только с активными металлами, но и с основаниями. Образование фенолятов – процесс обратимый:



В отличие от фенолов ароматические спирты со щелочами не реагируют. Они образуют алкоголяты с металлами, подобно алкоголям. Фенолы, как и спирты, с кислотами образуют сложные эфиры, а при дегидратации – простые эфиры. Одноатомные фенолы окисляются с трудом. В отличие от них многоатомные фенолы с гидроксильными группами в *орто*- и *пара*-положениях окисляются очень легко с образованием окрашенных хинонов. На этом основано их использование как фотопроявителей и в качественных цветных реакциях на фенолы.

Фенольный гидроксил как заместитель 1-го рода облегчает замещение атомов водорода в *орто*- и *пара*-положениях бензольного кольца. Поэтому фенолы легко бромруются, нитруются и сульфурятся, а также вступают в реакции конденсации с альдегидами с образованием высокополимерных продуктов. Например, при нагревании фенола с формальдегидом в кислой среде образуются линейные полимеры *новолаки*, растворимые в спирте:



При нагревании фенола с формалином в присутствии уротропина и щелочи сначала образуется термопластичный резол, который при последующем прогревании превращается в нерастворимый пространственный полимер – *бакелит* или *резит*.

### 6.2.1. Получение фенола

*Приборы и реактивы:* фарфоровый тигель, химический стакан, гидроксид натрия, растертая в порошок натриевая соль бензолсульфокислоты, конц. серная кислота.

*Выполнение опыта* (работать под тягой в защитных очках и резиновых перчатках!). В тигле осторожно, остерегаясь разбрызгивания, расплавить 2 г гидроксида натрия, увлажненного 2-3 каплями воды. Не прекращая нагревания, добавить 1 г натриевой соли бензолсульфокислоты и нагревать в течение нескольких минут. После охлаждения плав растворить в 2-3 мл воды и подкислить серой кислотой. При этом отделится слой фенола. Описать его свойства. Написать уравнение проведенной реакции.

### 6.2.2. Получение и свойства фенолятов и нафтолятов

*Приборы и реактивы:* фенол, гидрохинон,  $\beta$ -нафтол, 2 н. раствор гидроксида натрия, 2 н. раствор серной кислоты, универсальный индикатор.

*Выполнение опыта.* 1. Кислотные свойства фенолов и нафтолов. В три маленькие пробирки внести по кусочку (около 0,3 г) фенола, гидрохинона и  $\beta$ -нафтола, влить по 1 мл воды, нагреть до растворения и погрузить в них полоски универсальной индикаторной бумажки.

2. Получение и свойства фенолятов. Пробирки с растворами фенола, гидрохинона и  $\beta$ -нафтола охладить и по каплям влить в них 2 н. раствор щелочи до полного растворения образовавшихся осадков. Затем подкислить растворы фе-

нолятов 2 н. раствором серной кислоты. К выделившимся фенолам вновь добавить щелочь и кислоту.

Сравнить кислотные свойства исследованных фенолов. Написать уравнения реакций образования фенолятов и их разложения кислотой. Обратим ли этот процесс?

### 6.2.3. Цветные реакции фенолов с трихлоридом железа

*Приборы и реактивы:* раствор трихлорида железа, 2%-ный раствор фенола, 1%-ные растворы пирокатехина, резорцина, гидрохинона, пирогаллола, флороглюциина,  $\alpha$ - и  $\beta$ -нафтолов в 50%-ном метаноле, этиловый спирт, капиллярная пипетка, плотная фильтровальная бумага.

*Выполнение опыта.* В 8 пробирок внести по 5 капель растворов фенолов и нафтолов, добавить двойное количество воды и по 3 капли раствора трихлорида железа. Обратит внимание на изменение окрасок растворов в течение первых 3 мин после вливания раствора  $\text{FeCl}_3$ . Затем во все пробирки добавить немного этанола и перемешать. Сравнить окраски полученных растворов. Как влияет этанол на диссоциацию комплексных фенолятов железа, содержащих окрашенные анионы? Написать уравнение реакции образования и диссоциации комплексного фенолята.

### 6.2.4. Восстановительные свойства многоатомных фенолов

*Приборы и реактивы:* 1%-ные растворы гидрохинона, резорцина, пирокатехина, нитрата серебра, насыщенный раствор карбоната натрия, маленькие обезжиренные пробирки.

*Выполнение опыта.* В три маленькие пробирки налить по 10 капель растворов гидрохинона, резорцина и пирокатехина, добавить к ним по капле раствора соды и по 4-5 капель раствора нитрата серебра. Что при этом происходит? Какие из фенолов можно использовать в качестве проявителей? Написать уравнения проведенных реакций.

### 6.2.5. Получение 2,4,6-трибромфенола

*Приборы и реактивы:* насыщенная бромная вода, 5%-ный раствор фенола, бензол.

*Выполнение опыта.* В пробирку с 1 мл бромной воды по каплям влить равный объем раствора фенола. Повторить опыт с бензолом. Описать свойства 2,4,6-трибромфенола. Написать уравнение реакции бромирования фенола по стадиям. Чем обусловлено различие в ходе реакции с фенолом и бензолом?

### 6.2.6. Нитрование фенола

*Приборы и реактивы:* фенол, раствор азотной кислоты (1:1).

*Выполнение опыта.* 0,2 г фенола смочить в пробирке 2-3 каплями воды и, непрерывно встряхивая и охлаждая ее, влить 1 мл раствора азотной кислоты. Полученную смесь перенести в стакан с 5 мл холодной воды. При этом оседают темные маслянистые вязкие капли смеси *орто*- и *пара*-нитрофенолов. Их можно разделить перегонкой с водяным паром. Написать уравнение реакции нитрования фенола.

### 6.2.7. Получение 2,4,6-тринитрофенола (пикриновой кислоты) и его свойства

*Приборы и реактивы:* фенол, пикриновая кислота, конц. серная и азотная кислоты, конц. раствор аммиака, раствор трихлорида железа, белые шерстяные или натуральные шелковые нити.

*Выполнение опыта* (работать под тягой!). 1. Получение пикриновой кислоты. При слабом подогревании растворить 0,5 г фенола в 1,5 мл концентрированной серной кислоты. После охлаждения по каплям перелить раствор в пробирку с 1 мл воды, помещенную в стакан со льдом. Затем к смеси долить 2 мл азотной кислоты и нагреть на кипящей водяной бане в течение 15 мин. Полученный продукт вылить в двойной объем холодной воды.

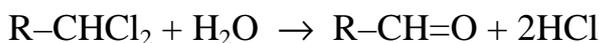
2. Изучение свойств пикриновой кислоты. Раствор пикриновой кислоты разлить в три пробирки. В первую добавить немного раствора аммиака, во вторую 1-2 капли раствора трихлорида железа, в третью погрузить несколько шелковых и шерстяных нитей. Пробирку с окрашиваемой пряжей слегка нагреть, промыть нити водой и высушить.

## 7. Оксосоединения (альдегиды и кетоны)

В состав молекул альдегидов и кетонов водит карбонильная группа  $>C=O$ . В альдегидах она соединена с углеводородным радикалом и атомом водорода  $R-C\begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow H \end{smallmatrix}$ , а в кетонах – с двумя радикалами  $\begin{smallmatrix} R_1 \\ R_2 \end{smallmatrix} >C=O$ . Низшие гомологи алифатических альдегидов – это формальдегид  $H_2C=O$  и уксусный альдегид  $CH_3-CH=O$ . Важнейшими ароматическими альдегидами и кетонами являются бензальдегид  $C_6H_5CH=O$ , ацетофенон  $C_6H_5-CO-CH_3$ , бензофенон  $(C_6H_5)_2CO$ .

Альдегиды и кетоны получают:

1. Окислением спиртов.
2. Из дигалогенопроизводных:



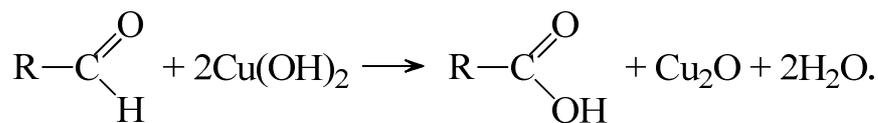
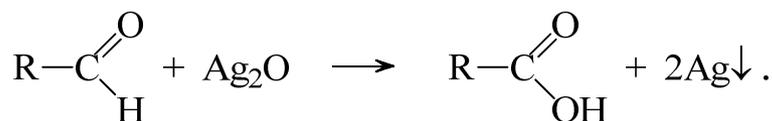
3. Из солей карбоновых кислот:



4. Гидратацией алкинов (реакция Кучерова).

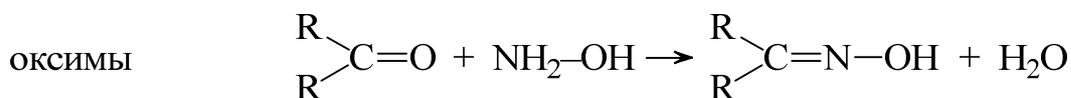
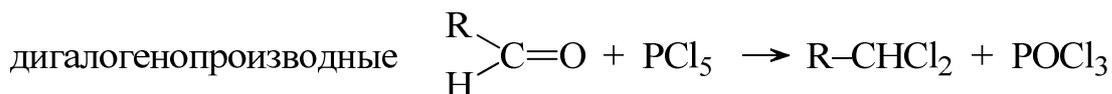
Химические свойства альдегидов и кетонов обусловлены их способностью к реакциям замещения и присоединения (в том числе к реакциям полимеризации и конденсации). Кроме того, альдегиды легко окисляются.

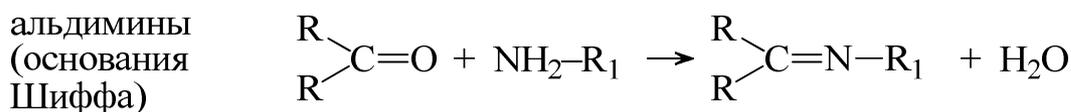
**Реакции окисления.** Различия в свойствах альдегидов и кетонов определяются наличием атома водорода в альдегидной группе, легко окисляющегося даже такими слабыми окислителями, как оксиды серебра, меди и др.:



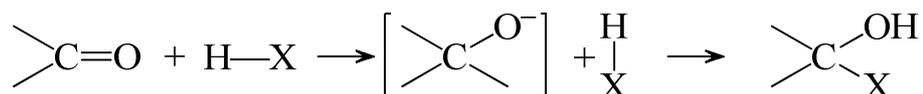
Ароматические альдегиды окисляются также кислородом воздуха. Кетоны окисляются только сильными окислителями с расщеплением углеродного скелета.

**Реакции замещения.** При замещении кислорода карбонильных групп неметаллами или их производными образуются:





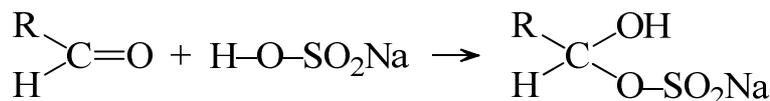
**Реакции присоединения.** К карбонильным группам альдегидов и кетонов легко присоединяются водород (реакция восстановления) и полярные молекулы:



При этом водород присоединяется к кислороду карбонильной группы, а оставшаяся часть присоединяющейся молекулы – к углеродному атому.

При восстановлении альдегидов образуются первичные спирты, а при восстановлении кетонов – вторичные. Продукты присоединения воды к альдегидам и кетонам обычно нестойки, но в отдельных случаях альдегиды образуют кристаллические гидраты, например, хлоральгидрат  $\text{CCl}_3\text{-C(OH)}_2\text{H}$ .

С гидросульфитом натрия альдегиды и кетоны дают гидросульфитные производные:



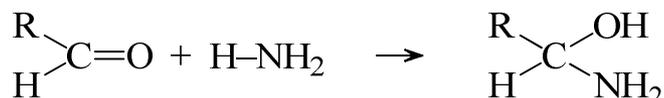
С синильной кислотой альдегиды и кетоны образуют оксинитрилы:



Со спиртами образуются полуацетали и полные ацетали:

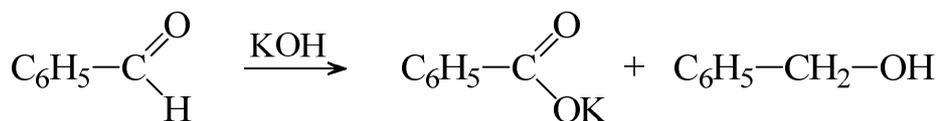


В отличие от кетонов альдегиды, присоединяя аммиак, дают альдегидаммиаки:



Отщепляя воду, альдегидаммиаки образуют альдимины  $\text{R-CH=NH}$ . Муравьиный альдегид с аммиаком дает гексаметиленetetрамин (уротропин)  $(\text{CH}_2)_6\text{N}_4$ . Как и все альдегидаммиаки, уротропин при нагревании с кислотами разлагается на альдегид и аммиак, образующий при этом аммонийную соль. Кетоны с аммиаком дают сложные смолообразные продукты.





### 7.1.1. Получение ацетальдегида окислением этанола

*Приборы и реактивы:* пробирка с газоотводной трубкой, пробирка с пробкой, стакан со льдом, измельченный бихромат калия, этиловый спирт, 20%-ная серная кислота, кусочки необожженного фарфора («кипятильники»).

*Выполнение опыта.* В пробирку поместить ложечку (0,2 г) бихромата калия, «кипятильники» и 1 мл раствора серной кислоты. Быстро добавить 1 мл спирта и, закрыв пробкой с газоотводной трубкой, погрузить ее конец в пробирку с 2 мл воды, охлаждаемой во льду. Осторожно нагревая, отогнать уксусный альдегид в приемник и закрыть его пробкой.

Почему изменилась окраска бихромата калия? Что напоминает запах уксусного альдегида? Написать уравнение проведенной реакции.

### 7.1.2. Получение ацетона окислением изопропилового спирта

*Приборы и реактивы:* изопропиловый спирт, хромовая смесь, 5%-ный раствор катализатора – сульфата хрома (III).

*Выполнение опыта.* Налить в пробирку для перегонки 1 мл изопропанола, 3 мл воды и 5 капель раствора сульфата хрома (III), встряхнуть и закрыть пробкой с капельной воронкой, в которую налито 7 мл хромовой смеси. После того, как нагретая на водяной бане жидкость закипит, каплями добавить хромовую смесь. Когда в приемник отгонится 1,5-2 мл раствора ацетона, перегонку прекратить и перелить кетон в пробирку с пробкой. Описать ход опыта. Написать уравнение реакции получения ацетона окислением изопропилового спирта.

### 7.1.3. Получение ацетона из ацетата калия

*Приборы и реактивы:* пробирка с газоотводной трубкой, безводный ацетат кальция, пробирка с пробкой.

*Выполнение опыта.* Сухую пробирку заполнить на  $\frac{1}{5}$  ее объема ацетатом кальция, закрыть пробкой с газоотводной трубкой и, погрузив ее в пробирку с 2 мл воды, сильно нагреть в пламени газовой горелки. Образующийся в результате реакции ацетон растворится в воде. Сохранить его для дальнейшей работы. Остывший сухой остаток в пробирке смочить соляной кислотой. Что при этом происходит? Каков состав сухого остатка? Написать уравнение реакции получения ацетона из ацетата кальция.

#### **7.1.4. Окисление альдегида оксидом серебра (реакция серебряного зеркала)**

*Приборы и реактивы:* тщательно обезжиренные маленькие пробирки, аммиачный раствор оксида серебра, формальдегид, ацетон.

*Выполнение опыта.* В две обезжиренные пробирки налить по 5 капель раствора оксида серебра и добавить в одну 5 капель альдегида, а в другую - столько же кетона. Затем, не встряхивая, нагреть их на водяной бане. Что произошло в пробирках с альдегидом и кетоном? Написать уравнение проведенной реакции.

#### **7.1.5. Окисление бензальдегида оксидом серебра (реакция серебряного зеркала)**

*Приборы и реактивы:* бензальдегид, аммиачный раствор оксида серебра, обезжиренные пробирки.

*Выполнение опыта.* Пробирку со смесью 1 мл аммиачного раствора оксида серебра и 2 капель бензальдегида нагреть на кипящей водяной бане. Написать уравнение проведенной реакции.

#### **7.1.6. Окисление альдегида гидроксидом меди (II) (реакция Троммера)**

*Приборы и реактивы:* формальдегид (или другой альдегид), 5%-ный раствор сульфата меди (II), 2 н. раствор щелочи.

*Выполнение опыта.* В пробирку внести 10 капель раствора альдегида, 5 капель раствора щелочи и каплями до появления осадка раствор сульфата меди (II). Содержимое пробирки нагреть на водяной бане и обратить внимание на изменение цвета осадка. Учесть, что  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  – зеленовато-голубого цвета,  $\text{CuO}$  – черного,  $\text{CuOH}$  – желтого,  $\text{Cu}_2\text{O}$  и металлическая медь – красного. По окраске осадка установить последовательность восстановления соединений меди альдегидами. Написать уравнение реакции окисления альдегида гидроксидом меди (II).

#### **7.1.7. Окисление бензальдегида кислородом воздуха**

*Приборы и реактивы:* часовое стекло, бензальдегид, синяя лакмусовая бумажка.

*Выполнение опыта.* Размазать по стеклу каплю бензальдегида. К концу занятия стекло покроется кристаллами бензойной кислоты. Растворить их в теплой воде и испытать раствор лакмусовой бумажкой. Написать уравнение проведенной реакции.

### 7.1.8. Дисмутация бензальдегида (реакция Канницаро)

*Приборы и реактивы:* фарфоровая чашка, часовое стекло, бензальдегид, этанол, 50%-ный раствор гидроксида калия, эфир.

*Выполнение опыта.* В фарфоровой чашке растворить 0,5 мл бензальдегида в таком же количестве этанола, добавить такой же объем раствора щелочи и хорошо перемешать стеклянной палочкой. Вскоре из раствора выделится бензоат калия и масса затвердеет. Нагреть ее для испарения спирта и, добавив 2-3 капли воды, растворить бензоат калия. Бензиловый спирт всплывает в виде маслянистого слоя. Если он плохо виден, экстрагировать его 3 мл эфира, перенести на стекло и испарить растворитель. Описать свойства бензинового спирта, оставшегося на стекле. Написать уравнение проведенной реакции.

### 7.1.9. Получение оксима ацетона

*Приборы и реактивы:* ацетон, 30%-ный раствор гидроксида натрия, 50%-ный раствор гидрохлорида гидроксиламина, стакан со льдом.

*Выполнение опыта.* В маленькой пробирке смешать 10 капель раствора гидрохлорида гидроксиламина с 5 каплями раствора щелочи и 10 каплями ацетона. При встряхивании оксим выделится в виде масла, кристаллизующегося при охлаждении на льду. Описать свойства оксима ацетона. Написать уравнение реакции его получения.

### 7.1.10. Получение оксимов циклических кетонов

*Приборы и реактивы:* насыщенный раствор гидрохлорида гидроксиламина, циклопентанон, циклогексанон, этанол, 50%-ный раствор гидроксида натрия, фарфоровая чашка.

*Выполнение опыта.* В фарфоровой чашке смешать по 10 капель кетона, раствора гидрохлорида гидроксиламина и этилового спирта, нейтрализовать по лакмусу раствором щелочи и выпарить на водяной бане до появления на поверхности смеси пленки. После охлаждения из раствора выделяются кристаллы оксима. Опыт проделать с обоими кетонами. Описать свойства полученных продуктов. Для чего в раствор добавляется щелочь? Написать уравнения проведенных реакций.

### 7.1.11. Получение фенилгидразонов ароматических альдегидов и кетонов

*Приборы и реактивы:* смесь гидрохлорида фенилгидразина и безводного ацетата натрия (1:2), ацетофенон (или бензофенон), бензальдегид, этанол.

*Выполнение опыта.* В маленькой пробирке растворить ложечку (0,1 г) ароматического кетона в как можно меньшем количестве этанола. В другую

пробирку внести 5 капель бензальдегида. Затем в обе пробирки долить по 1 мл предварительно приготовленного раствора 0,3 г смеси соли фенилгидразина с ацетатом натрия в 3 мл воды. При энергичном встряхивании образуются фенилгидразоны. Описать свойства полученных фенилгидразонов. Написать уравнения реакций их получения.

#### **7.1.12. Получение *n*-нитрофенилгидразона ацетона**

*Приборы и реактивы:* раствор ацетона, 10%-ный раствор *n*-нитрофенилгидразина в 30%-ной уксусной кислоте.

*Выполнение опыта.* К 10 каплям раствора *n*-нитрофенилгидразина добавить 2-3 капли раствора ацетона и рассмотреть кристаллы полученного *n*-нитрофенилгидразона. Описать свойства *n*-нитрофенилгидразона ацетона. Написать уравнение проведенной реакции.

#### **7.1.13. Получение гидросульфитных производных ароматических альдегидов и кетонов**

*Приборы и реактивы:* бензальдегид, насыщенный раствор гидросульфита натрия, ацетофенон (или бензофенон), разб. серная кислота.

*Выполнение опыта.* При встряхивании равных объемов (по 5-6 капель) бензальдегида и раствора гидросульфита натрия тотчас же образуется гидросульфитное производное. Опыт повторить с небольшим количеством кетона. Обратит внимание на тепловые эффекты проведенных реакций. Разделив полученный продукт поровну, добавить к одной половине немного раствора щелочи, а к другому – разбавленной кислоты. Описать свойства полученных гидросульфитных производных. Написать уравнения реакций их образования и разложения кислотой и щелочью

#### **7.1.14. Реакция альдегидов с фуксинсернистой кислотой**

*Приборы и реактивы:* растворы альдегидов и ацетона, раствор фуксинсернистой кислоты, 2 н. раствор серной кислоты.

*Выполнение опыта.* В три маленькие пробирки налить по 1 мл раствора фуксинсернистой кислоты и добавить в одну – 2-3 капли муравьиного альдегида, в другую – столько же уксусного альдегида, в третью – столько же ацетона. В пробирки, в которых появилась окраска, добавить по 10 капель раствора серной кислоты. Опыт повторить с другими альдегидами и кетонами.

Какие карбонильные соединения реагируют с фуксинсернистой кислотой? Как они окрашены в нейтральной и кислой средах?

### **7.1.15. Взаимодействие формальдегида с аммиаком (получение уротропина)**

*Приборы и реактивы:* фарфоровая чашка, 40%-ный раствор формальдегида, 25%-ный раствор аммиака.

*Выполнение опыта.* В фарфоровой чашке слить равные объемы растворов формальдегида и аммиака и упарить на водяной бане. Полученный продукт исследовать на растворимость и запах. Описать физические свойства уротропина. Написать уравнение реакции получения уротропина.

### **7.1.16. Альдольная и кротоновая конденсация ацетальдегида**

*Приборы и реактивы:* ацетальдегид, 30%-ный раствор гидроксида натрия, 25%-ный раствор уксусной кислоты.

*Выполнение опыта.* В охлажденную во льду пробирку налить 1 мл уксусного альдегида и осторожно, по одной капле, энергично встряхивая, добавить 5-6 капель раствора щелочи. Обратит внимание на то, что специфический запах ацетальдегида постепенно ослабевает и жидкость становится вязкой. Осторожно понюхать продукт альдольной конденсации. Чтобы остановить конденсацию на стадии димера и создать условия, благоприятные для кротонизации, нужно подкислить содержимое пробирки 4-5 каплями раствора уксусной кислоты, осторожно нагреть и понюхать. Что происходит при нагревании подкисленного раствора? Написать уравнения реакций альдольной и кротоновой конденсаций ацетальдегида.

### **7.1.17. Обнаружение метилкетонов с помощью нитропруссиды натрия**

*Приборы и реактивы:* свежеприготовленный раствор нитропруссиды натрия, ацетон, метилэтилкетон, спирт, формалин, уксусная кислота.

*Выполнение опыта.* В маленькие пробирки внести по две капли кетонов и смешать с равным объемом нитропруссиды натрия. Тотчас же появится характерное для кетонов окрашивание. Окрашенные растворы подкислить уксусной кислотой. Для сравнения повторить опыт с формальдегидом. Специфична ли реакция с нитропруссидом натрия для кетонов? Дают ли ее альдегиды?

## 8. Карбоновые кислоты и их производные

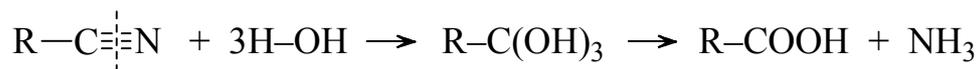
Карбоновые кислоты – это производные углеводородов, в которых один или несколько атомов водорода замещены карбоксильными группами –COOH. По числу карбоксилосов кислоты делятся на одно-, двух-, трех- и многоосновные. В зависимости от углеводородных радикалов кислоты относятся к предельному (жирному), непредельному, ароматическому и другим рядам.

### 8.1. Монокарбоновые кислоты и их производные

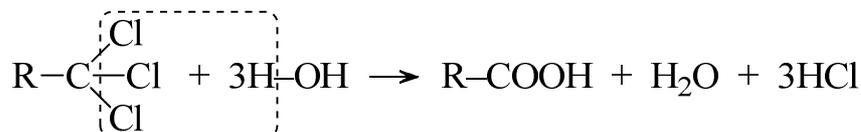
Первые представители гомологического ряда предельных монокарбоновых кислот  $C_nH_{2n+2}COOH$ : муравьиная  $HCOOH$ , уксусная  $CH_3COOH$ , пропионовая  $CH_3CH_2COOH$  кислоты. В ароматических карбоновых кислотах, например, в бензойной  $C_6H_5COOH$ , карбоксил соединен с бензольным кольцом, а в жирноароматических кислотах он расположен в боковой цепи, например, в фенилуксусной  $C_6H_5CH_2COOH$  и коричной  $C_6H_5CH=CHCOOH$  кислотах.

Карбоновые кислоты получают описанными ниже методами.

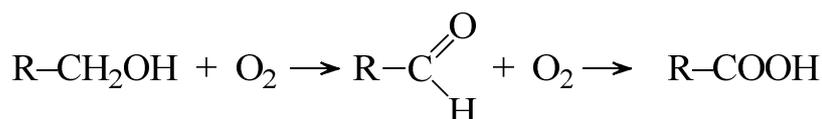
1. Омылением нитрилов:



2. Из трихлоренопроизводных:



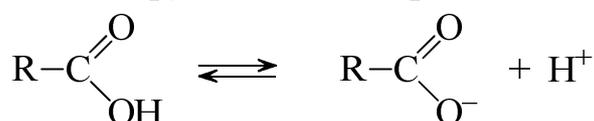
3. Окислением альдегидов или первичных спиртов:



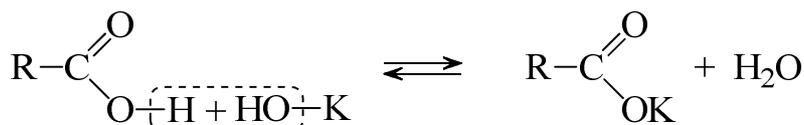
4. Каталитическим окислением предельных углеводородов и гомологов бензола.

Так получают синтетические жирные кислоты – заменители кислот, выделяемых из жиров. Кроме того, карбоновые кислоты могут быть получены из их солей и омылением производных карбоновых кислот: сложных эфиров, ангидридов, галогенангидридов и др.

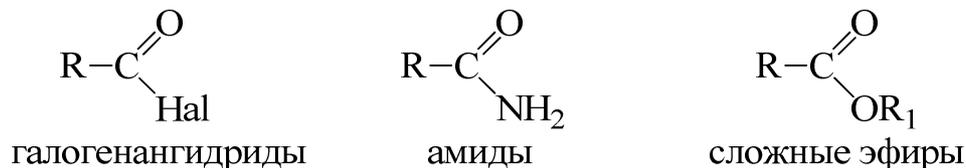
Химические свойства карбоновых кислот обусловлены карбоксильными группами и углеводородными радикалами. В водных растворах карбоновые кислоты диссоциируют на ионы, проявляя кислотные свойства:



С активными металлами и основаниями карбоновые кислоты образуют соли. При этом соли слабых карбоновых кислот легко гидролизуются.



В результате замещения групп  $-\text{OH}$  в карбоксилах другими атомами или группами атомов образуются производные карбоновых кислот:



Кислоты, у которых карбоксила непосредственно соединены с ароматическими радикалами, в отличие от жирных кислот, легко декарбоксилируются:



Соли карбоновых кислот декарбоксилируются легче, чем свободные кислоты.

Углеводородные радикалы кислот вступают также в характерные для них реакции – замещения (у жирных кислот), присоединения и окисления (у непредельных кислот), и реакции, характерные для ароматических углеводородов (у ароматических кислот). Двойные связи непредельных карбоновых кислот обуславливают существование их *цис*- и *транс*-изомеров.

### 8.1.1. Получение муравьиной кислоты из хлороформа

*Приборы и реактивы:* хлороформ, аммиачный раствор оксида серебра, 10%-ный раствор гидроксида натрия.

*Выполнение опыта.* В пробирке смешать 1 мл хлороформа с 2 мл раствора щелочи и, встряхивая, нагреть на теплой водяной бане до исчезновения запаха хлороформа и получения однородного раствора. Проверить, обладает ли полученный раствор альдегидными свойствами. Какие продукты образуются в результате омыления хлороформа щелочью? Написать уравнение проведенной реакции.

### 8.1.2. Получение изовалериановой кислоты окислением изоамилового спирта

*Приборы и реактивы:* асбестированная сетка, маленький тигель, стеклянная палочка, изоамиловый спирт, конц. серная кислота, бихромат калия.

*Выполнение опыта.* В тигель поместить ложечку (0,2 г) бихромата калия, смочить 5-6 каплями серной кислоты и, добавив 3-4 капли изоамилового спирта, тщательно перемешать палочкой и разбавить 10 каплями воды. Затем при

осторожном нагревании на асбестированной сетке взамен резкого запаха изоамилового спирта появляется сладковатый запах изовалерианового альдегида, который сменяется запахом изовалериановой кислоты, напоминающим испорченный сыр. О чем свидетельствует последовательное изменение окраски реагирующих веществ? Написать по стадиям уравнения реакций окисления изоамилового спирта до альдегида и кислоты.

### 8.1.3. Выделение смеси высших жирных кислот из мыла

*Приборы и реактивы:* раствор мыла, 2 н. раствор гидроксида натрия, 2 н. раствор серной кислоты, ацетон, воронка, стеклянная палочка, фильтровальная бумага.

*Выполнение опыта.* В пробирку с 2 мл раствора мыла добавить по каплям раствор серной кислоты. Всплывшую массу, состоящую из смеси высших жирных кислот, отфильтровать, промыть на фильтре водой и, разделив на четыре части, перенести в маленькие пробирки. Определить, растворяются ли жирные кислоты в воде, ацетоне, кислоте и щелочи.

Описать свойства высших жирных кислот. Написать уравнение реакции вытеснения их из мыла, состоящего из солей стеариновой и олеиновой кислот. В чем различие между растворением жирных кислот в ацетоне и щелочи?

### 8.1.4. Выделение уксусной кислоты из ацетата натрия

*Приборы и реактивы:* часовое стекло, плавленый ацетат натрия, серная кислота (1:1).

*Выполнение опыта.* На часовом стекле смочить крупинку ацетата натрия каплей кислоты. По запаху определить, что при этом образовалось. Написать уравнение проведенной реакции.

### 8.1.5. Сравнение силы карбоновых и минеральных кислот

*Приборы и реактивы:* универсальный индикатор со шкалой рН, 0,1 н. раствор муравьиной, масляной и соляной кислот, олеиновая кислота, металлический цинк.

*Выполнение опыта.* 1. Определение рН растворов кислот. На полоску индикаторной бумаги нанести по капле растворов органических кислот и соляной кислоты; с помощью шкалы определить рН этих растворов.

2. Взаимодействие растворов кислот с цинком. На стеклянную пластинку нанести по 2 капли различных карбоновых кислот и соляной кислоты и в каждую из них поместить по маленькому кусочку металлического цинка. Сравнить силу этих кислот по интенсивности выделения водорода.

Сравнить величины рН растворов кислот и силу кислот в зависимости от величины их радикалов. Каков характер связи в карбоксильной группе и в соляной кислоте?

#### 8.1.6. Получение и свойства солей карбоновых кислот

*Приборы и реактивы:* четыре пробирки с пробками, стеклянная палочка, насыщенные растворы сульфата кальция (гипса) и мыла, 2 н. растворы гидроксида натрия, карбоната натрия, хлорида кальция, уксусной кислоты, 0,5%-ный раствор нитрата серебра, 5%-ные растворы нитрата свинца и сульфата меди, спиртовой раствор фенолфталеина.

*Выполнение опыта.* 1. Получение натриевой соли. В одну пробирку налить 1 мл раствора щелочи, в другую карбоната натрия и в третью - дистиллированной воды. Добавив к ним по капле раствора фенолфталеина, долить по 1 мл раствора уксусной кислоты.

2. Получение кальциевых солей (проба на жесткость воды). Наполнить одну пробирку на  $\frac{1}{3}$  ее объема раствором хлорида кальция, другую – раствором гипса, третью – жесткой водой и четвертую – дистиллированной водой. Затем во все пробирки добавить по 1 мл раствора мыла, закрыть пробками и встряхивать в течение 3 мин. Сравнить высоту и устойчивость пены над водой с различной жесткостью.

#### 8.1.7. Гидролиз мыла

*Приборы и реактивы:* нейтральный раствор мыла, спиртовой раствор фенолфталеина.

*Выполнение опыта.* В пробирку с 2 мл нейтрального раствора мыла добавить каплю раствора индикатора и убедиться в нейтральности раствора. В другую пробирку налить 5 мл воды и с помощью фенолфталеина доказать ее нейтральность. Затем осторожно по стенке влить раствор мыла в пробирку с водой. На границе водного и спиртового растворов появится окраска. Что происходит на границе соприкосновения воды и раствора мыла? Написать уравнение реакции гидролиза мыла.

#### 8.1.8. Восстановление муравьиной кислоты до альдегида

*Приборы и реактивы:* 50%-ный раствор муравьиной кислоты, раствор соляной кислоты (1:1), раствор фуксинсернистой кислоты, порошок магния.

*Выполнения опыта.* В пробирку с 1 мл раствора муравьиной кислоты внести ложечку металлического магния и, погрузив пробирку в стакан с холодной водой, каплями в течение 3 мин вливать 2 мл раствора соляной кислоты. Когда

магний растворится, определить, содержится ли в растворе муравьиный альдегид. Написать уравнение реакции восстановления муравьиной кислоты до альдегида.

### 8.1.9. Окисление муравьиной кислоты

В отличие от других предельных монокарбоновых кислот, муравьиная кислота легко окисляется с образованием газообразных продуктов.

*Приборы и реактивы:* пробирка с газоотводной трубкой, обезжиренные пробирки, кипящая водяная баня, аммиачный раствор оксида серебра, раствор перманганата калия, известковая вода, 2 н. раствор серной кислоты, 50%-ный раствор муравьиной кислоты.

*Выполнение опыта.* 1. Окисление перманганатом калия. В пробирку с 10 каплями раствора муравьиной кислоты влить 1 мл раствора перманганата калия и 10 капель раствора серной кислоты. Закрыть пробирку пробкой с газоотводной трубкой и, погрузив конец трубки в пробирку с известковой водой, нагреть до кипения.

2. Окисление оксидом серебра. В пробирку с 1 мл аммиачного раствора оксида серебра добавить 5 капель раствора муравьиной кислоты и нагреть на кипящей водяной бане.

Что происходит при окислении муравьиной кислоты перманганатом калия и оксидом серебра? Какие продукты при том образуются? Написать уравнения реакций окисления муравьиной кислоты указанными окислителями.

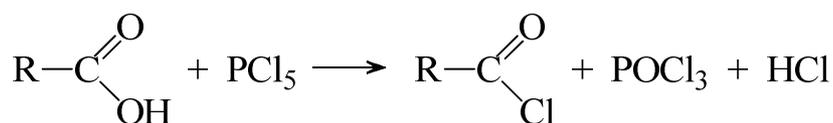
### 8.1.10. Нитрование бензойной кислоты

*Приборы и реактивы:* азотная кислота, нитрат натрия, конц. серная кислота, стеклянная палочка.

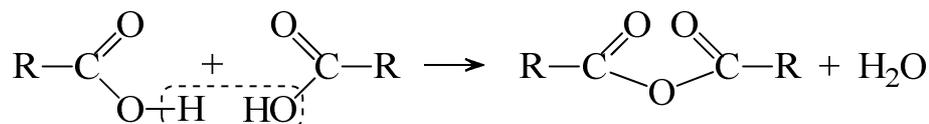
*Выполнение опыта.* В пробирку со смесью 0,1 г бензойной кислоты и 0,2 г нитрата натрия долить 2 мл серной кислоты и, перемешивая стеклянной палочкой, нагревать на кипящей водяной бане в течение 10-15 мин. После охлаждения из реакционной смеси выделяются кристаллы *m*-нитробензойной кислоты. Описать свойства полученного продукта. Написать уравнение реакции нитрования бензойной кислоты.

## 8.2. Производные монокарбоновых кислот

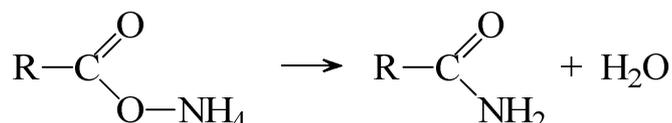
При замещении ОН-группы в карбоксилах кислот другими атомами или группами атомов образуются производные карбоновых кислот: галогенангидриды, амиды, сложные эфиры. Галогенангидриды получают с помощью галогенидов фосфора:



Ангидриды кислот получают из галогенангидридов или кислот:

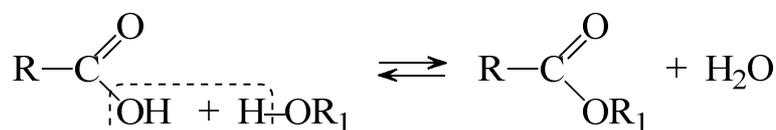


Амиды получают дегидратацией аммонийных солей карбоновых кислот:



а также из галогенангидридов и ангидридов кислот.

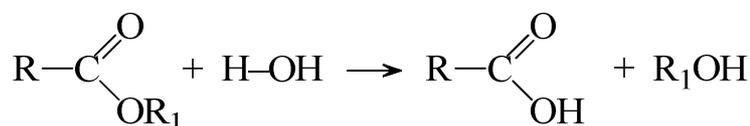
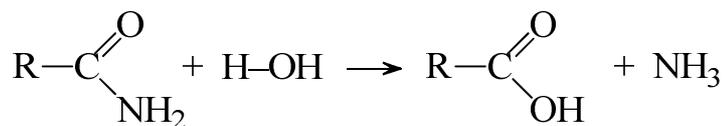
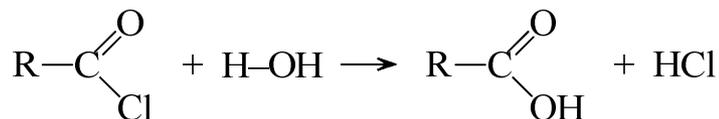
Образование сложных эфиров – *этерификация* – процесс обратимый, равновесный:



Он катализируется ионами водорода  $\text{H}^+$ . Наиболее эффективна в этом процессе концентрированная серная кислота, играющая одновременно роль водоотнимающего вещества, способствующего смещению равновесия в сторону образования сложного эфира.

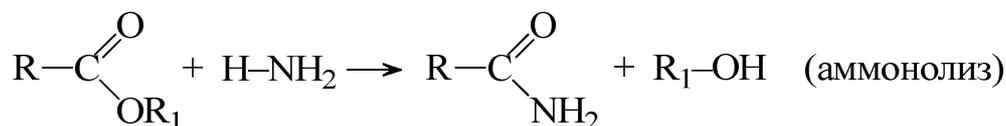
Для производных карбоновых кислот характерны следующие реакции.

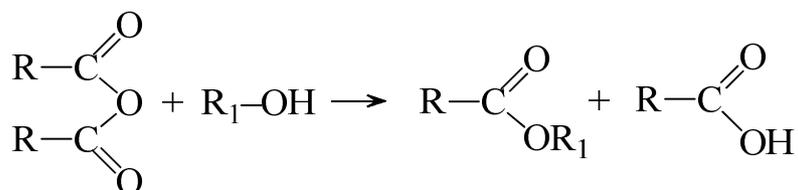
1. Гидролиз (омыление) с образованием исходных кислот



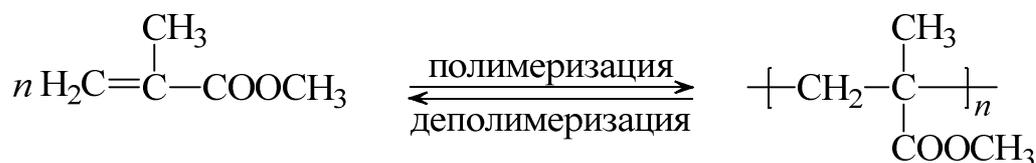
При этом гидролиз ускоряется в щелочной среде вследствие нейтрализации образующихся кислот.

2. Реакции обмена, в результате которых из одних производных кислот образуются другие, например:



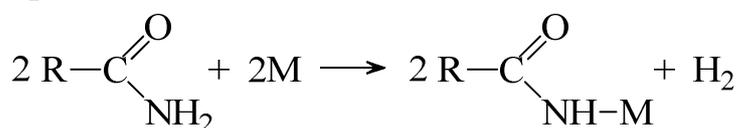


У производных карбоновых кислот возможно также замещение кислотного остатка (ацидолиз) или радикала спирта (алкоголиз). Производные карбоновых кислот вступают в реакцию с солями гидроксиламина с образованием солей гидроксамовых кислот и проявляют также свойства, обусловленные углеводородными радикалами. Например, при полимеризации метилового эфира метакриловой кислоты (метилметакрилата) образуется прозрачная пластмасса – «органическое стекло» или плексиглас:

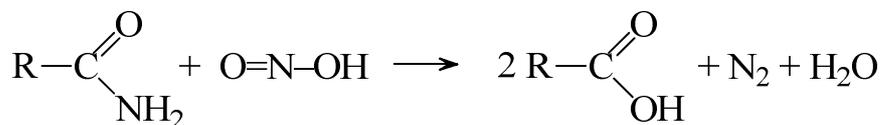


Полимеризация метилметакрилата ускоряется перекисью бензоила, а деполимеризация протекает при нагревании полимера с гидрохиноном.

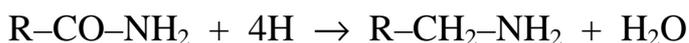
Для отдельных производных кислот характерны также специфические реакции. Так, амиды кислот – вещества нейтральные – могут проявлять кислотные и основные свойства, с кислотами образуя соли, а с металлами – металлические производные.



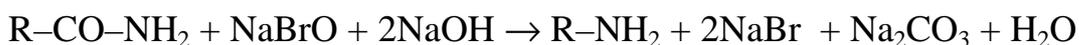
В отличие от аминокислот амиды кислот гидролизуются в кислой и щелочной среде с образованием исходной кислоты и аммиака. Азотистая кислота разрушает амиды кислот:



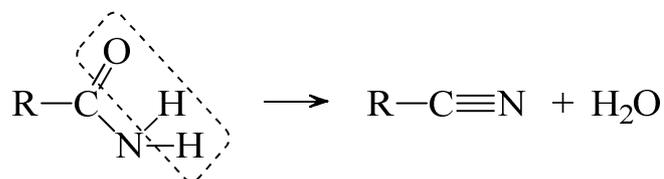
При восстановлении амидов кислот образуются амины:



При окислении амидов кислот образуются амины с более короткой цепью:



В результате дегидратации амидов образуются нитрилы кислот:



### 8.2.1. Синтез ацетилхлорида

*Приборы и реактивы:* пробирка для перегонки, пальцевидный холодильник, пробирка-приемник, термометр, капиллярная пипетка, две градуированные пипетки емкостью по 5 мл, ледяная уксусная кислота ( $d = 1,049$ ), трихлорид фосфора ( $d = 1,574$ ), кусочки пемзы.

*Выполнение опыта* (работать под тягой!). В пробирке для перегонки смешать 3 г (0,05 моля) ледяной уксусной кислоты с 2,5 г трихлорида фосфора, закрыть пробкой с обратным холодильником, нагреть на водяной бане при температуре не выше  $45^{\circ}\text{C}$  до прекращения газообразования и расслоения жидкости. Через 10-15 мин, когда реакция закончится, охладить пробирку прибора под краном, убрать обратный холодильник и с помощью капиллярной пипетки удалить из пробирки нижний слой фосфористой кислоты. К оставшемуся в пробирке ацетилхлориду добавить кусочек пемзы, собрать прибор для перегонки и на кипящей водяной бане отогнать фракцию, кипящую до  $53^{\circ}\text{C}$ , состоящую из довольно чистого ацетилхлорида (т.кип. чистого продукта  $51^{\circ}\text{C}$ ). Пробирку-приемник взвесить до и после опыта и вычислить выход ацетилхлорида в граммах и в процентах от теоретического (в пересчете на уксусную кислоту). Описать свойства ацетилхлорида. Написать уравнение реакции его получения.

### 8.2.2. Гидролиз ацетилхлорида

*Приборы и реактивы:* ацетилхлорид, раствор нитрата серебра, лёд, синяя лакмусовая бумажка.

*Выполнение опыта.* В пробирку с 1 мл холодной воды и кусочком льда внести три капли ацетиллорида и встряхнуть. С помощью индикаторной бумаги и раствора нитрата серебра определить, какие вещества образовались в результате гидролиза ацетилхлорида. Написать уравнение проведенной реакции.

### 8.2.3. Гидролиз уксусного ангидрида

*Приборы и реактивы:* пипетка, уксусный ангидрид.

*Выполнение опыта.* В маленькой пробирке смешать 10 капель уксусного ангидрида с 1 мл холодной воды, взболтать, а затем нагреть содержимое пробирки на водяной бане. Растворяется ли уксусный ангидрид в воде на холоде? Что происходит при нагревании смеси? Изменяется ли запах исходных веществ и какое вещество образуется в результате гидролиза ангидрида? Сравните условия гидролиза уксусного ангидрида и ацетилхлорида. Определите, какое из этих веществ химически более активно.

### 8.2.4. Получение сложных эфиров из карбоновых кислот и спиртов

*Приборы и реактивы:* пробирка с обратным холодильником, карбоновые кислоты, спирты.

*Выполнение опыта.* Смесь спирта, карбоновой кислоты и серной кислоты нагревать с обратным холодильником при непрерывном взбалтывании в течение нескольких минут. После охлаждения пробирки вылить ее содержимое в стакан с водой.

Таблица 2. Количества исходных веществ и свойства полученных сложных эфиров

Название эфира	Свойства эфиров		Кол-ва исходных веществ, мл		
	т.кип.	запах	карб. к-ты	спирта	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Бутилформиат	100	вишен	2	1	0,5
Этилацетат	77,1	фруктов	2	2	1,0
Бутилацетат	126,5	фруктов	2	1	0,5
Изоамилацетат	142,0	груш	2	1	0,5
<i>втор</i> -Октилацетат	210,0	рома	3	1	0,5
Метилбутират	102,3	фруктов	1	2	0,5
Этилбутират	121,3	абрикосов	1	2	1,0
Бутилбутират	166,4	ананасов	2	2	0,5
<i>n</i> -Амилбутират	179,0	бананов	2	2	0,5
Этилизовалерат	134,0	яблок	2	2	0,5

Отделив сложный эфир от слоя воды, высушить его хлоридом кальция. Для окончательной очистки сложный эфир нужно перегнать. Написать уравнение реакции получения сложного эфира.

### 8.2.5. Получение сложных эфиров из уксусного ангидрида и спиртов

*Приборы и реактивы:* прибор (рис.12), уксусный ангидрид, спирты (этиловый, бутиловый, изоамиловый и др.).

*Выполнение опыта).* Смесь 10 капель уксусного ангидрида и такого же количества спирта нагреть на водяной бане в течение 3-5 мин. Для удаления избытка ангидрида добавить 10 капель насыщенного раствора соды и снова нагреть. Об образовании сложного эфира судить по появлению характерного запаха. Что напоминает запах изоамилацетата? Написать уравнение реакции его образования.

### 8.2.6. Омыление сложного эфира

*Приборы и реактивы:* прибор (рис.12), сложные эфиры, 10%-ный раствор щелочи, фенолфталеин, пипетки на 1 мл.

*Выполнение опыта.* Смешать 1 мл сложного эфира с 2 каплями раствора фенолфталеина и по каплям добавлять щелочь до образования устойчивого окрашивания, не исчезающего при встряхивании. Присоединив обратный холодильник, нагреть смесь на кипящей водяной бане до обесцвечивания. На что затрачена щелочь, добавленная к эфиру? Написать уравнение реакции омыления сложного эфира щелочью.

### 8.2.7. Получение ацетамида из уксусной кислоты

*Приборы и реактивы:* пробирка для перегонки, обратный холодильник, термометр на 250°C, пробирка с пробкой, безводный ацетат аммония, ледяная уксусная кислота.

*Выполнение опыта.* В пробирку для перегонки насыпать ацетат аммония (слой толщиной 2 см), долить 2 мл уксусной кислоты и, собрав прибор (см. рис.12), кипятить в течение 10 мин. Когда пробирка остынет, заменить обратный холодильник термометром и начать перегонку. Из фракции, кипящей при 190-225°C, после охлаждения выкристаллизовывается ацетамид. Отфильтровать его, высушить в эксикаторе над серной кислотой. Описать свойства ацетамида. Написать уравнение реакции его получения.

### 8.2.8. Гидролиз ацетамида

*Приборы и реактивы:* 6%-ный раствор ацетамида, 2 н. растворы щелочи и серной кислоты, красная и синяя лакмусовые бумажки.

*Выполнение опыта.* 1. Гидролиз в щелочной среде. Смешать равные объемы растворов ацетамида и щелочи и слегка подогреть. С помощью увлажненной красной лакмусовой бумажки и по запаху определить, что при этом выделяется.

2. Гидролиз в кислой среде. Прокипятить смесь 1 мл раствора серной кислоты и 10 капель раствора ацетамида. По запаху и с помощью синей лакмусовой бумажки определить, какое вещество при этом выделяется.

Какие продукты образуются при гидролизе ацетамида в щелочной и в кислой средах? Написать уравнение реакций гидролиза ацетамида.

### 8.2.9. Полимеризация метилметакрилата

*Приборы и реактивы:* метилметакрилат, перекись бензоила.

*Выполнение опыта.* К 1 мл метилметакрилата добавить крупинку перекиси бензоила и нагревать на водяной бане при 70-80°C до получения твердой массы. Описать свойства метилметакрилата и его полимера. Написать уравнение реакции полимеризации метилметакрилата.

### **8.3. Жиры и масла. Липиды**

Жиры и масла – это природные смеси сложных эфиров глицерина и высших жирных кислот (триглицеридов), в которых  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  – радикалы карбоновых кислот.

#### **8.3.1. Обнаружение свободных жирных кислот в жире**

*Приборы и реактивы:* спирт, растительное масло, 0,1 н. раствор щелочи, раствор фенолфталеина.

*Выполнение опыта.* В 1 мл спирта растворить 1 каплю масла, 1 каплю фенолфталеина и по каплям добавлять раствор щелочи до тех пор, пока раствор не перестанет обесцвечиваться при встряхивании. Чем вызвано обесцвечивание щелочного раствора фенолфталеина? От чего зависит количество раствора щелочи, необходимое для нейтрализации масла?

#### **8.3.2. Омыление молочного жира (сливочного масла)**

*Приборы и реактивы:* фарфоровая чашка, топленое сливочное масло, раствор щелочи.

*Выполнение опыта.* В фарфоровой чашке смешать 3 г молочного жира с 10 мл спиртового раствора щелочи и нагревать на водяной бане до полного растворения жира при непрерывном перемешивании стеклянной палочкой. Признаком готовности образующегося мыла является его полное растворение в воде – проба мыла на стеклянной палочке погружается в пробирку с водой. Полученное мыло сохранить для следующих опытов. Описать физические свойства калиевого мыла. Написать уравнение реакции омыления жира на примере олеопальмостеарина.

#### **8.3.3. Выделение жирных кислот из омыленного молочного жира**

*Приборы и реактивы:* калиевое мыло (полученное в предыдущем опыте), пробирка для перегонки с водяным паром, стеклянная палочка, 25%-ный раствор серной кислоты.

*Выполнение опыта.* Калиевое мыло из предыдущего опыта перенести в пробирку для перегонки с водяным паром и, перемешивая, небольшими порциями долить серную кислоту до кислой реакции по лакмусу (около 5-7 мл рас-

твора кислоты). Когда слой свободных жирных кислот всплывет, придержать его стеклянной палочкой, слить нижний водный слой и опустить слой жирных кислот на дно пробирки. Написать уравнение реакции вытеснения жирных кислот из мыла.

#### **8.3.4. Отгонка летучих жирных кислот молочного жира**

*Приборы и реактивы:* жирные кислоты (полученные в предыдущем опыте), колба-парообразователь, пробирка-приемник.

*Выполнение опыта.* Соединить парообразователь с пробиркой для перегонки с водяным паром, присоединить приемник и начать отгонку. Как только приемник наполнится на  $\frac{1}{3}$  его объема раствором летучих жирных кислот, отгонку прекратить, отсоединить приемник. При помощи индикаторной бумаги доказать, что в дистилляте содержатся летучие жирные кислоты. С помощью реакций, характерных для непредельных жирных кислот, определить, содержатся ли они в летучих жирных кислотах молочного жира. Какие кислоты называются летучими? Содержатся ли среди летучих жирных кислот молочного жира непредельные кислоты?

#### **8.3.5. Обнаружение непредельных жирных кислот в жирах и маслах**

*Приборы и реактивы:* бюретка с 3%-ным раствором брома в хлороформе, молочный, растительный, бараний жир, хлороформ, пипетки на 1 мл.

*Выполнение опыта.* Вначале приготовить растворы всех жиров: растворить по 2-3 г каждого жира в 30 мл хлороформа. Затем отобрать в сухие пробирки по 1 мл раствора жира и по каплям при непрерывном встряхивании в каждую пробирку добавлять раствор брома, пока бром не перестанет обесцвечиваться, а хлороформный раствор не станет лимонно-желтым. Сравнить количество брома, необходимое для насыщения двойных связей различных жиров. Какие из жиров обладают наибольшей и наименьшей ненасыщенностью? Написать уравнения реакций присоединения брома к триолеину и иода – к линоленолеопальмитину.

## 9. Азотсодержащие органические соединения

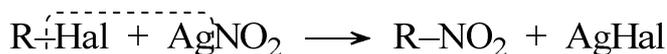
К азотсодержащим органическим соединениям относятся нитро-, нитрозо- и аминопроизводные углеводородов, диазо- и азосоединения и др.

### 9.1. Нитропроизводные углеводов

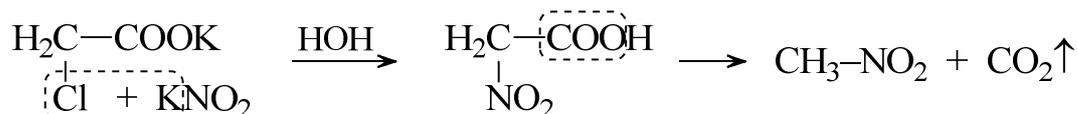
В нитропроизводных углеводородов, в отличие от эфиров азотистой кислоты, азот нитрогруппы  $-\text{NO}_2$  соединен непосредственно с углеводородным радикалом. Важнейшие нитропарафины: нитрометан  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ , нитроэтан  $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$  и их гомологи. В ароматических нитросоединениях нитрогруппа соединена с бензольным кольцом:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ .

Непосредственное нитрование предельных углеводородов происходит с трудом (реакция Коновалова). В лабораторных условиях их получают по приведенным ниже реакциям:

1. Из галогенопроизводных углеводородов и нитрита серебра:

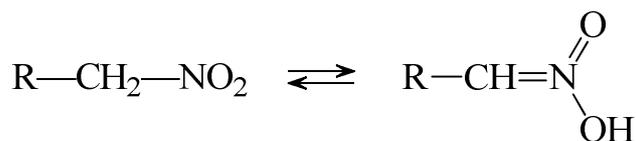


2. Из солей галогенозамещенных кислот, например:



Ароматические углеводороды нитруются довольно легко, чаще всего действием нитрующей смеси, состоящей из концентрированных азотной и серной кислот. При этом вначале образуются моонитропроизводные, а при последующем нитровании под влиянием первой нитрогруппы<sup>1</sup> образуются динитропроизводные, например, *мета*-динитробензол. Третья нитрогруппа вводится с трудом. Гомологи бензола нитруются легче. Под влиянием их алкильных радикалов нитрогруппа направляется в *орто*- и *пара*-положения. Так, из толуола получают смесь *о*- и *п*-нитротолуолов. Еще легче нитруются нафталин и другие конденсированные ароматические углеводороды.

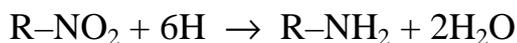
Нитропроизводные жирного ряда существуют в двух легко переходящих друг в друга таутомерных формах. При переходе нитропарафинов в изонитро («псевдокислотную») форму проявляются их кислотные свойства:



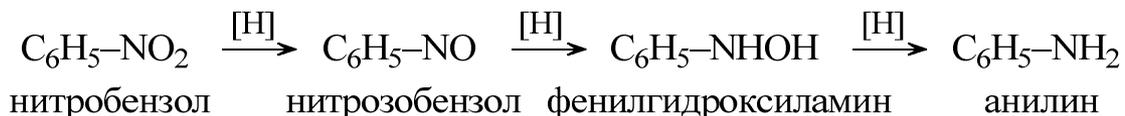
<sup>1</sup> Заместители первого рода (алкилы, галогены, группы  $-\text{OH}$ ,  $-\text{NO}_2$ ) направляют в *о*- и *п*-положения одновременно; заместители второго рода ( $-\text{COOH}$ ,  $-\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{NO}_2$  и д.) ориентируют только в *м*-положение.

Со щелочами они дают соли изонитроокислот, образующие с трихлоридом железа окрашенные растворимые в эфире комплексные железные соли.

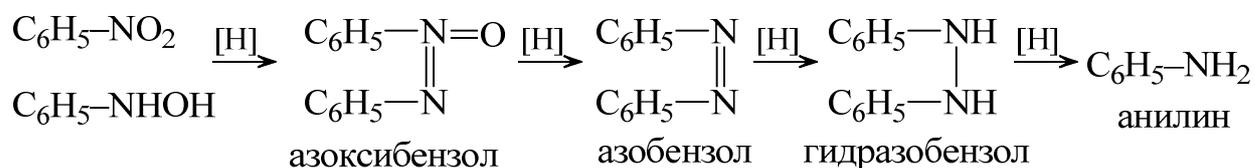
Нитропарафины и особенно нитропроизводные ароматических углеводов легко восстанавливаются до аминов (реакция Зинина):



Восстановление ароматических нитропроизводных протекает ступенчато, с образованием ряда промежуточных продуктов. Например, в кислой среде:



В щелочной среде из нитробензола и фенилгидроксиламина образуются азоксибензол и продукты его восстановления:



Кроме того, в кислой среде гидразобензол подвергается бензидиновой перегруппировке:



### 9.1.1. Получение нитроэтана

*Приборы и реактивы:* прибор (рис.12), нитрит серебра, иодистый этил, прокаленный песок.

*Выполнение опыта.* В пробирку для перегонки насыпать слой песка (~1 см), а сверху такой же слой нитрита серебра. Перемешать оба слоя встряхиванием, пропитать их иодистым этилом так, чтобы жидкость была на уровне твердых веществ, закрыть пробкой с газоотводной трубкой. Реакция начнется самопроизвольно. В конце опыта пробирку слегка подогреть. Описать свойства нитроэтана. Написать уравнение реакции его получения.

### 9.1.2. Получение о- и л-нитротолуолов

*Приборы и реактивы:* колба на 100 мл, электрическая мешалка, делительная воронка, нитрующая смесь (1:2), толуол, поваренная соль, лёд, стакан.

*Выполнение опыта.* В колбу с 1 мл нитрующей смеси при перемешивании небольшими порциями долить 8 мл толуола. При этом температура реакции не должна превышать 60°C. Для завершения реакции смесь перемешивать еще в течение 30 мин, после чего отделить верхний маслянистый слой нитросоединений, промыть его в делительной воронке водой, перелить в сухую пробирку, охладить в стакане со льдом и солью. Когда л-нитротолуол выкристаллизуется,

отделить его от масла, в котором содержится *o*-изомер. Оба изомера могут быть очищены перегонкой.

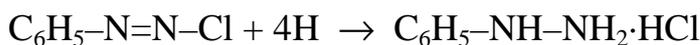
Описать свойства *o*- и *n*-нитротолуолов. Написать уравнения реакций нитрования толуола до моно-, ди- и тринитротолуолов.

## 9.2. Диазо- и азосоединения. Азокрасители

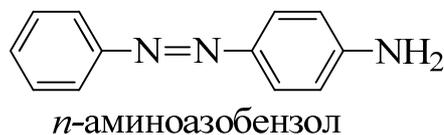
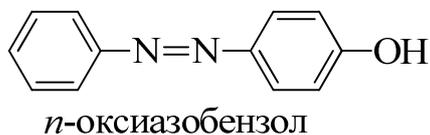
В ароматических диазосоединениях (солях диазония)  $\text{Ar-N}_2\text{-X}$  азогруппа  $-\text{N}=\text{N}-$  соединена с одним ароматическим радикалом и играет роль «хромофорной группы», обуславливающей способность этих соединений избирательно поглощать световые лучи различной длины волны. Поэтому диазосоединения – вещества окрашенные. Их получают диазотированием ариламинов в кислой среде, например:



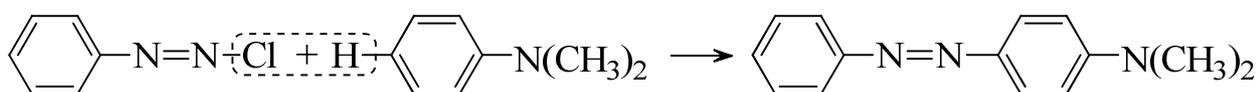
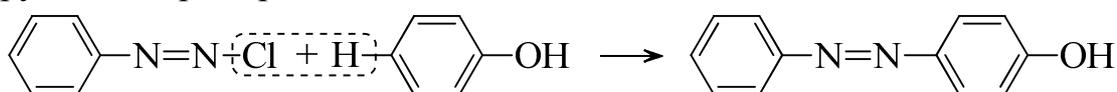
В отличие от диазосоединений жирного ряда соли арилдиазония в водных растворах при 0°С сравнительно устойчивы и используются для получения азосоединений – азокрасителей. При восстановлении солей фенилдиазония образуются соли фенилгидразина:



В азосоединениях  $\text{Ar-N}=\text{N-Ar}$  азогруппа соединена с двумя ароматическими радикалами. Простейшее из них азобензол – вещество окрашенное, но не способное закрепляться на поверхности тканей. Его получают при восстановлении нитробензола. Чтобы превратить окрашенное вещество в краситель, в него вводят ауксохромные группы (ауксоромы), способные закреплять краситель на ткани. Ауксохромами, сообщающими красителям кислотные свойства, служат фенольные гидроксилы, карбоксильные группы, сульфогруппы. Первичные, вторичные и третичные аминогруппы сообщают красителям основные свойства. Примерами кислотных и основных азокрасителей могут служить:

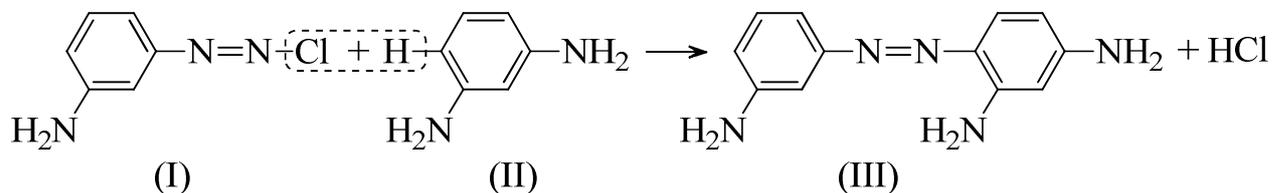


Азокрасители получают азосочетанием (т.е. конденсацией) диазосоединений с фенолами и ариламинами, в составе которых уже есть ауксохромные группы, например:



Участвующие в реакции азосочетания соли диазония называются *диазосоставляющими*, а фенолы и амины – *азосоставляющими*.

Основной коричневым краситель везувин (III) образуется при азосочетании наполовину диазотированного *m*-фенилендиамина (I) со второй молекулой *m*-фенилендиамина (II):



Одновременно образуется и продукт двукратного азосочетания.

### 9.2.1. Получение метилового оранжевого (гелиантина)

*Приборы и реактивы:* сульфаниловая кислота, диметиланилин, 16%-ный раствор нитрита натрия, 2 н. растворы соляной кислоты и гидроксида натрия, лёд, лакмусовая бумажка.

*Выполнение опыта.* 1. Диазотирование сульфаниловой кислоты. В пробирку с 0,3 г сульфаниловой кислоты налить 2 мл раствора щелочи и 3 мл раствора нитрита натрия, охладить в стакане со льдом, а затем, постепенно перемешивая раствор стеклянной палочкой, добавить 2 мл раствора соляной кислоты.

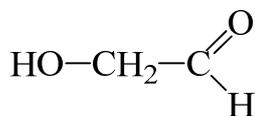
2. Азосочетание. 10 капель диметиланилина растворить в 2 мл 2 н. раствора соляной кислоты, охладить и долить охлаждаемый во льду раствор диазосоставляющей. К смеси, перемешивая ее палочкой, долить раствор щелочи до щелочной реакции по лакмусовой бумажке. Тотчас же начнет выделяться краситель.

Описать свойства кристаллического красителя. Написать уравнение реакций получения метилового оранжевого.

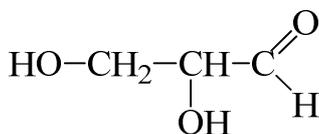
3. Изучение свойств метилового оранжевого. Несколько кристаллов метилового оранжевого растворить в воде. Полученный раствор разделить на две части. К одной из них долить раствор щелочи, а к другой – кислоты. Что при этом наблюдается? Можно ли применять метиловый оранжевый как краситель для тканей? Для каких целей его можно использовать?

## 10. Оксигальдегиды и оксикетоны. Углеводы (сахара)

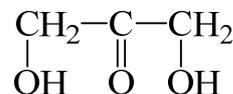
Оксигальдегиды и оксикетоны содержат гидроксильные и карбонильные группы. Простейшими из них являются:



гликолевый альдегид



глицериновый альдегид



диоксиацетон

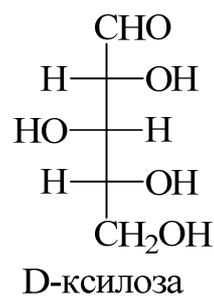
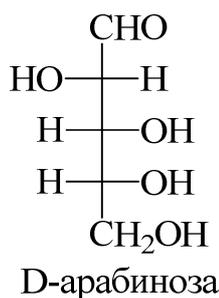
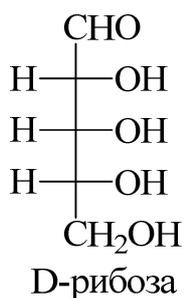
Смесь глицеринового альдегида и диоксиацетона, образуемая при окислении глицерина, называется *глицерозой*.

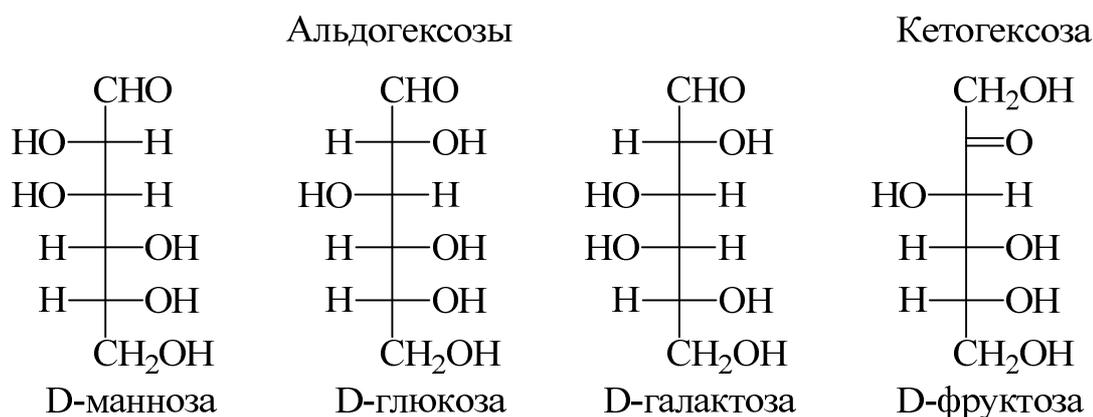
К оксигальдегидам и оксикетонам относятся широко распространенные в природе вещества *углеводы* – важнейшая составная часть организма растений и животных. По степени сложности углеводы делятся на простые сахара (моносахариды или монозы), не способные к гидролизу; сложные сахара (полисахариды), при гидролизе которых образуются две молекулы моносахаридов (из дисахаридов – биоз), три молекулы моносахаридов (из трисахаридов – триоз) и т.д. Полисахариды, молекулы которых состоят из десятков тысяч остатков моносахаридов, гидролизуются постепенно, образуя все более простые полисахариды и, наконец, дисахариды и моносахариды.

### 10.1. Моносахариды (монозы)

Моносахариды – это многоатомные оксигальдегиды и оксикетоны, содержащие в нормальной углеродной цепи одну карбонильную группу и несколько гидроксильных. По числу атомов углерода моносахариды делятся на *пентозы*  $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$  и *гексозы*  $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ , а в зависимости от природы карбонильной группы на *альдозы* и *кетозы*. Кроме того, некоторые моносахариды отличаются друг от друга различным расположением –H и –OH относительно асимметрических атомов углерода и являются *оптическими изомерами*. В альдопентозах содержится три асимметрических углеродных атома, а в альдогексозах – четыре. Следовательно, существует 8 стереоизомерных пентоз и 16 гексоз. Важнейшие из них:

#### Альдопентозы

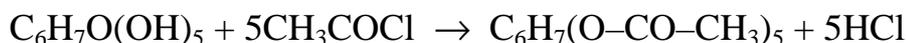




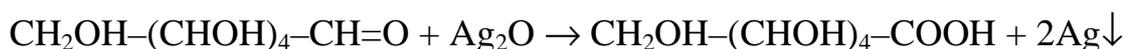
Из восьми возможных кетогексоз в природе распространена лишь D-фруктоза (левулеза).

Химические свойства моносахаридов обусловлены реакциями спиртовых и карбонильных групп. Кроме того, для них характерны специфические реакции, в которых участвуют гидроксильные и карбонильные группы.

Как многоатомные спирты, моносахариды с гидроксидами металлов образуют алкоголяты – *сахараты*. С кислотами, как и все спирты, они дают сложные эфиры, например, с фосфорной кислотой глюкоза образует б-глюкозо-монофосфат. Ангидриды и галогенангидриды кислот полностью этерифицируют гидроксильные группы моносахаридов. Так, из глюкозы образуется пента-ацетилглюкоза:

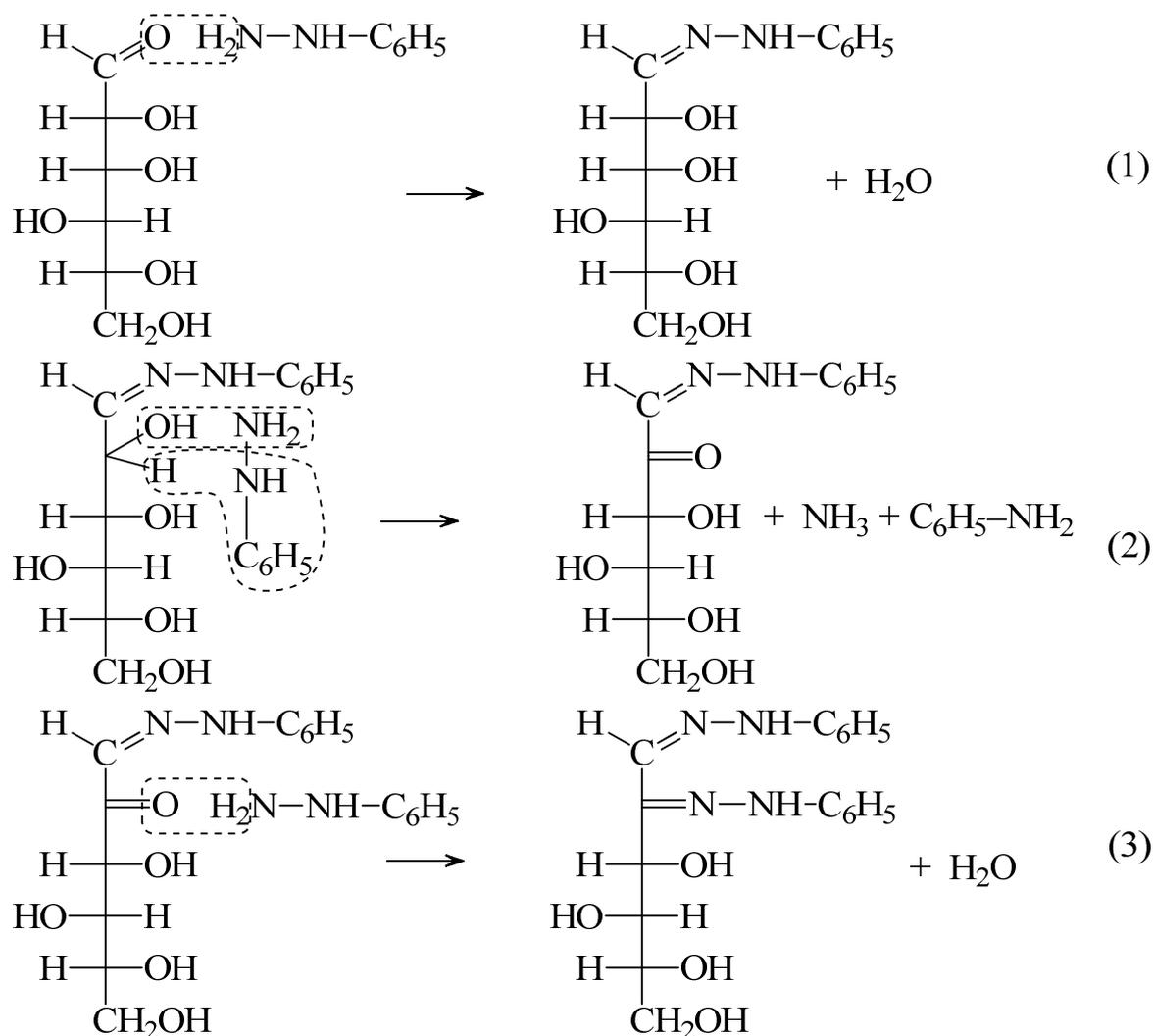


Альдегидные свойства моносахаридов проявляются в их легкой окисляемости. Даже такие слабые окислители, как соединения серебра, меди, висмута, окисляют моносахариды до основных оксикислот:



Альдозы также окисляются реактивом Фелинга, который при нагревании гидролизует до гидроксида меди (II), быстро окисляющего углеводы. Поэтому реактив Фелинга используют для количественного определения восстанавливающих сахаров. Сильные окислители, например, азотная кислота, окисляют моносахариды до двухосновных оксикислот  $\text{HOOC}-(\text{CHOH})_4-\text{COOH}$  – сахарной или слизевой.

Для углеводов характерны многие реакции альдегидов и кетонов. Например, присоединяя синильную кислоту, они дают оксинитрилы, с гидроксиламином они образуют оксимы и т.д. С фенилгидразином монозы образуют двойные фенилгидразоны – *озазоны*. В этом процессе фенилгидразин замещает кислород карбонильных групп – реакции (1) и (3) – и выступает как окислитель – реакция (2):



По формам кристаллов (рис.13) и температурам плавления озонов моносахаридов можно судить о том, из каких углеводов они получены.

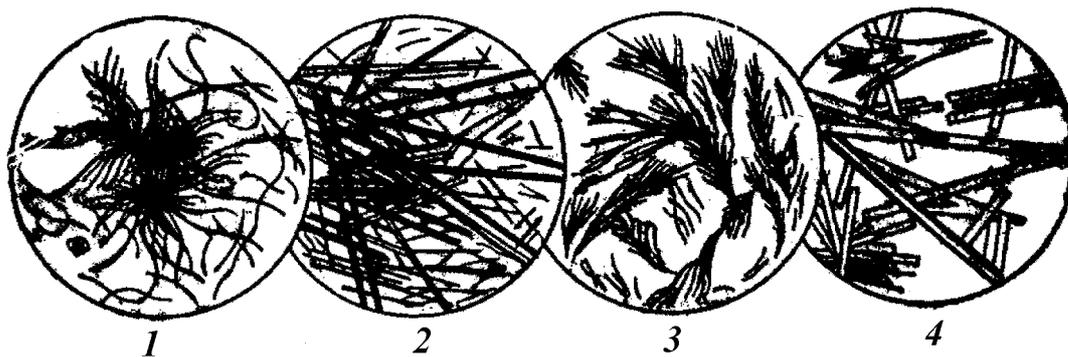
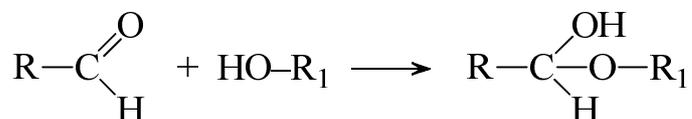


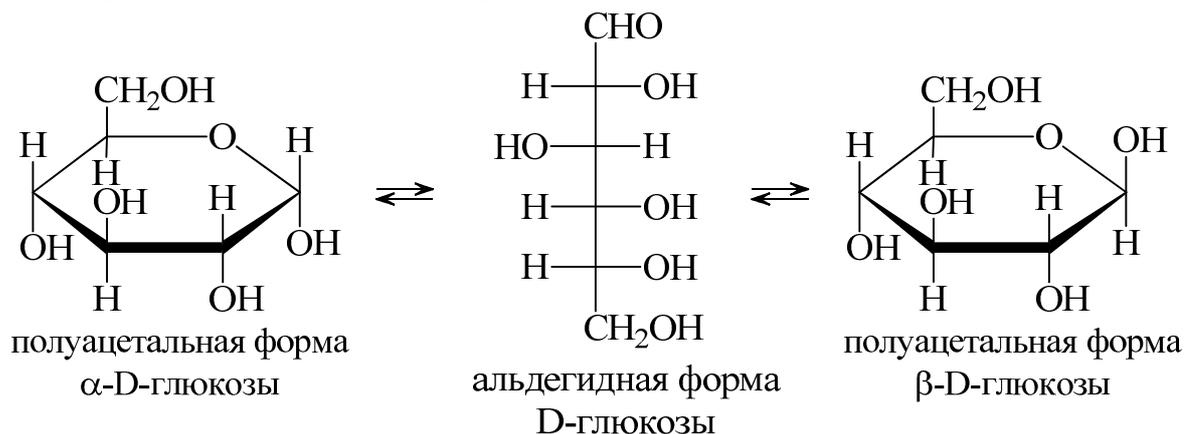
Рис.13. Кристаллы озонов моносахаридов:

1 – арабинозы; 2 – ксилозы; 3 – глюкозы, фруктозы и маннозы; 4 – галактозы.

Известно, что спирты с альдегидами и кетонами дают полуацетали:

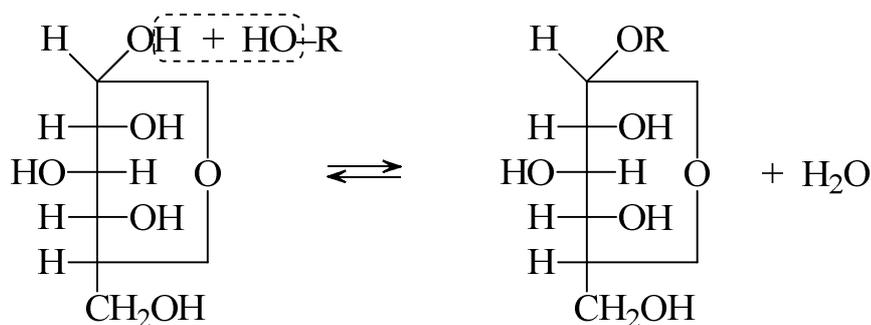


Так как в монозах имеются и карбонильные и спиртовые группы, они образуют внутренние полуацетали циклического строения. Полуацетали - вещества малоустойчивые; они разлагаются на исходный альдегид и спирт. При этом внутренний циклический полуацеталь из полуацетальной формы вновь переходит в исходную альдегидную форму. Фактически монозы представляют собой равновесные смеси таутомерных форм – полуацетальной и альдегидной, - легко превращающихся одна в другую в водных растворах, а в твердом состоянии существующих индивидуально.

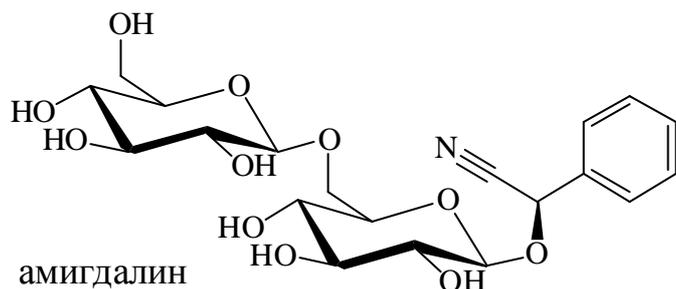


В циклических полуацеталях первый атом углерода является асимметрическим. Поэтому они существуют в двух формах ( $\alpha$ - и  $\beta$ -), отличающихся оптической активностью и физиологическими свойствами. По мере стояния растворов моносахаридов, способных переходить в циклическую форму, состояние равновесия между карбонильной и полуацетальными формами изменяется до тех пор, пока не наступит определенное равновесие между  $\alpha$ - и  $\beta$ -формами. Вследствие этого изменяется и оптическая активность до тех пор, пока не достигнет определенной (индивидуальной для каждого моносахарида) величины. Это явление изменения оптической активности свежеприготовленного раствора моносахарида называется *мутаротацией*.

Полуацетальные гидроксилы сахаров со спиртами образуют полные ацетали – гликозиды:

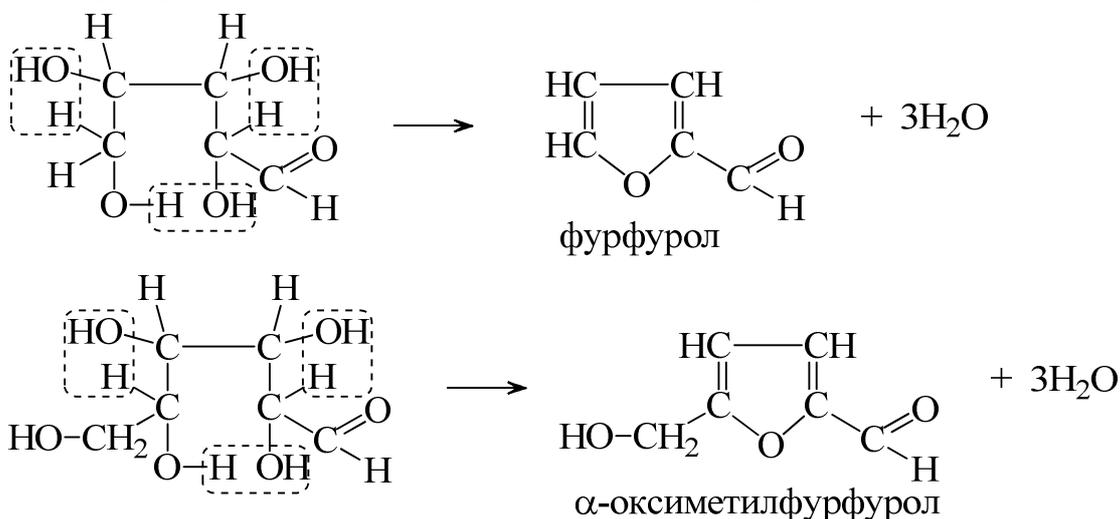


Так как в гликозидах полуацетальные гидроксилы замещены, они не могут изомеризоваться в альдегидную форму и не дают альдегидных реакций (напр.,



серебряного зеркала). При гидролизе гликозидов полуацетальные группы освобождаются и вновь появляются альдегидные свойства. Типичным гликозидом является амигдалин, который содержится в косточках абрикос, вишен и др.

При нагревании моносахариды дегидратируются. При этом из нескольких молекул моносахаридов образуются ангидриды – карамели. Под влиянием кислот моносахариды превращаются в гетероциклические альдегиды: из пентоз образуется фурфурол, а из гексоз –  $\alpha$ -оксиметилфурфурол:



Качественные реакции на моносахариды основаны на способности образующихся из них фурфурола и  $\alpha$ -оксиметилфурфуrolа давать с фенолами и аминами окрашенные соединения. Например, малочувствительный реактив резорцин дает окраску только с большими количествами  $\alpha$ -оксиметилфурфуrolа, образующимися из фруктозы, и не улавливает малых количеств альдегида, образующихся за то же время из альдоз. Поэтому реакция Селиванова характерна только для фруктозы. Более чувствительные реактивы, например,  $\alpha$ -нафтол в реакции Подобедова-Молиша, реагируют с продуктами дегидратации кетоз и альдоз, являясь реактивами на все моносахариды.

### 10.1.1. Определение удельного вращения оптически активных веществ

Вещества, имеющие асимметрические атомы углерода, вращают на определенный угол плоскость колебаний поляризованного света, т.е. обладают *оптической активностью*. Она определяется с помощью поляриметров. Зная угол

$\alpha$ , на который повернулась плоскость колебаний поляризованного света, прошедшего сквозь слой раствора толщиной  $l$  (см) с концентрацией оптически активного вещества  $C$ , можно вычислить *удельное вращение*  $[\alpha]$ . Оно соответствует вращению плоскости колебаний поляризованного света, прошедшего сквозь слой раствора толщиной 10 см, в 1 мл которого содержится 1 г оптически активного вещества. Его вычисляют по формуле

$$[\alpha] = \frac{\alpha \cdot 100}{C \cdot l}.$$

*Приборы и реактивы:* портативный поляриметр П-161-М (рис.14), мерная колба на 1000 мл, глюкоза, сахароза и другие оптически активные вещества.



Рис.14. Поляриметр П-161М.

Трубку 3 так, чтобы поле зрения в окуляре 6 было ярко и равномерно освещено. Затем, вращая головку анализатора 4, установить его так, чтобы освещение тройного поля стало равномерным. На градусной шкале с нониусом для воды показатель должен быть равен 0 или близок к нему. Этот показатель определяют как среднее 5-10 измерений.

4. Определение угла вращения плоскости поляризации раствора глюкозы. Вылить из трубки 3 воду, дважды промыть ее раствором глюкозы, а затем, заполнив этим раствором, как сказано в п.2, провести измерение угла  $\alpha$ , как в п.3.

*Выполнение опыта.* 1. Приготовление раствора исследуемого вещества. 10 г глюкозы или другого оптически активного вещества растворить в воде, перенести в мерную колбу и долить до метки дистиллированной водой при 20°C.

2. Заполнение трубки раствором. Трубку 3 поляриметра установить вертикально и залить доверху дистиллированной водой, надвинув торцовое стекло и «сняв» им лишнюю жидкость так, чтобы в трубке не осталось воздуха. Наложить резиновую прокладку и осторожно завинтить крышку трубки.

3. Установление нулевой точки. Трубку 3 поляриметра вставить в прибор и зеркалом 1 направить луч света в поляризатор 2 так, чтобы поле зрения в окуляре 6 было ярко и равномерно освещено.

На какой угол отклонилась плоскость поляризации света, пропущенного через свежеприготовленный раствор глюкозы? Как изменился этот угол на следующий день и чем то объяснить? Чему равно удельное вращение глюкозы?

### 10.1.2. Получение кальциевого сахарата глюкозы

*Приборы и реактивы:* аппарат Кипа для получения диоксида углерода с газоотводной трубкой, 10%-ный раствор хлорида кальция, 50%-ный раствор глюкозы, 10%-ный раствор щелочи.

*Выполнение опыта.* Из 1 мл раствора хлорида кальция и нескольких капель раствора щелочи получить осадок гидроксида кальция. Встряхивая, добавить к нему по каплям раствор глюкозы до получения однородного раствора сахарата кальция. Для выделения из сахарата кальция глюкозы пропустить через раствор диоксид углерода. Что при этом образуется? Написать уравнения реакций получения сахарата кальция и выделения из него глюкозы.

### 10.1.3. Получение медного сахарата глюкозы

*Приборы и реактивы:* 50%-ный раствор глюкозы, 30%-ный раствор гидроксида натрия, насыщенный раствор сульфата меди (II).

*Выполнение опыта.* В маленькой пробирке смешать 10 капель раствора глюкозы с равным количеством щелочи и добавить каплю раствора сульфата меди (II). Для сравнения повторить опыт без глюкозы. Почему в первой пробирке не выделился осадок гидроксида меди (II)? Описать свойства медного сахарата глюкозы. Написать уравнение реакции его образования.

### 10.1.4. Окисление моносахаридов оксидом серебра (реакция серебряного зеркала)

*Приборы и реактивы:* тщательно обезжиренные маленькие пробирки, свежеприготовленные 5%-ные растворы глюкозы, галактозы, ксилозы, фруктозы, аммиачный раствор оксида серебра.

*Выполнение опыта.* В четыре пробирки внести по 10 капель аммиачного раствора оксида серебра и добавить в первую – 15 капель раствора глюкозы, во вторую – галактозы, в третью ксилозы, в четвертую – фруктозы. Не перемешивая, нагреть пробирки на кипящей водяной бане.

Какие моносахариды окисляются оксидом серебра? Написать уравнения проведенных реакций.

### 10.1.5. Окисление глюкозы гидроксидом меди (II) (реакция Троммера)

*Приборы и реактивы:* 10%-ный раствор гидроксида натрия, 2%-ный раствор сульфата меди (II), 5%-ные растворы глюкозы и других сахаров.

*Выполнение опыта.* К 10 каплям раствор сахара добавить 5 капель раствора щелочи и по каплям до появления не исчезающего осадка раствор сульфата меди (II). При непрерывном встряхивании нагреть верхний слой жидкости до кипения. Образующийся при этом желтый осадок  $\text{CuOH}$  при последующем нагревании восстанавливается до красного оксида меди (I)  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Написать уравнение реакции окисления глюкозы гидроксидом меди (II).

#### 10.1.6. Окисление глюкозы реактивом Фелинга

Значительно легче и количественно альдозы окисляются реактивом Фелинга, в котором гидроксид меди (II) находится в растворе в виде комплекса. Реакция проходит в гомогенной среде.

*Приборы и реактивы:* свежеприготовленный реактив Фелинга, 5%-ный раствор глюкозы.

*Выполнение опыта.* Осторожно нагреть смесь 10 капель раствора глюкозы и 5 капель реактива Фелинга. Описать ход опыта. Написать уравнение проведенной реакции.

#### 10.1.7. Получение и свойства сахарной кислоты и ее солей

*Приборы и реактивы:* фарфоровая чашка, глюкоза, насыщенный раствор ацетата кальция, известковая вода, соляная кислота, раствор азотной кислоты ( $d = 1,3 \text{ г/см}^3$ ).

*Выполнение опыта* (работать под тягой!). В фарфоровой чашке смешать 1 г глюкозы с 10 мл раствора азотной кислоты и упарить на водяной бане досуха<sup>1</sup>. Растворив сухой остаток в 1 мл воды, добавить 5 мл раствора ацетата кальция. Вскоре начинается осаждение кислого сахарата кальция. Разделив остаток на три части, добавить к первой части 1 мл воды, ко второй – равный объем соляной кислоты и к третьей – известковой воды, а затем нагреть.

Сравнить растворимость в воде сахарной кислоты и ее кислой и средней солей. Сопоставить результаты опыта с растворимостью солей оксикислот. Сравнить силу сахарной и уксусной кислот. Написать уравнение реакций получения сахарной кислоты и ее солей.

#### 10.1.8. Получение озазонов моносахаридов

*Приборы и реактивы:* 5%-ные растворы различных моносахаридов, смесь гидрохлорида фенилгидразина и безводного ацетата натрия (2:3).

---

<sup>1</sup> В аналогичных условиях галактоза и содержащая ее лактоза окисляются до плохо растворимой в воде слизиной кислоты.

*Выполнение опыта.* В маленькую пробирку налить 1 мл раствора моносахарида, добавить ложечку (0,2 г) смеси гидрохлорида фенилгидразина и ацетата натрия, перемешать и нагреть на кипящей водяной бане<sup>1</sup>. При медленном охлаждении из раствора выпадают кристаллы озона. Описать свойства полученных озона. Написать уравнения проведенных реакций.

#### 10.1.9. Действие фуксинсернистой кислоты на моносахариды

Реакция с фуксинсернистой кислотой показывает, в какой из форм – полуацетальной или альдегидной – находится в растворе основная масса молекул моносахаридов.

*Приборы и реактивы:* 5%-ные растворы разных моносахаридов, раствор фуксинсернистой кислоты.

*Выполнение опыта.* В маленькие пробирки внести по 10 капель различных альдоз и фруктозы и добавить в каждую по 3 капли раствора фуксинсернистой кислоты. Отметив окраску растворов при комнатной температуре, нагреть до кипения и охладить.

Что наблюдается при комнатной температуре, после нагревания и охлаждения растворов? Почему на растворы сахаров действует фуксинсернистая кислота не так, как на глицериновый альдегид? Какая из таутомерных форм сахаров преобладает в растворах при комнатной температуре и при нагревании? Написать уравнения таутомерных превращений всех испытанных моносахаридов. Сравнить действие фуксинсернистой кислоты на альдозу и кетозу.

#### 10.1.10. Осмоление сахаров в щелочной среде

*Приборы и реактивы:* 5%-ные растворы глюкозы, галактозы, ксилозы, 30%-ный раствор щелочи.

*Выполнение опыта.* В три маленькие пробирки налить по 1 мл растворов моносахаридов, добавить в каждую по 10 капель раствора щелочи и прокипятить. Что при этом наблюдается? Чем вызвано это явление?

#### 10.1.11. Карамелизация глюкозы

*Приборы и реактивы:* кристаллическая глюкоза.

*Выполнение опыта.* В пробирку насыпать немного глюкозы и нагревать до тех пор, пока сахар не расплавится и не побуреет. Описать свойства карамели:

<sup>1</sup> Продолжительность нагревания при получении озона: с маннозой 2-1 мин, фруктозой – 2 мин, глюкозой – 5 мин, ксилозой – 7 мин, арабинозой – 10 мин, галактозой – до 15-20 мин.

ее цвет, прозрачность, запах. Какова химическая природа процесса карамелизации моносахаридов?

#### **10.1.12. Качественная реакция на углеводы (реакция Подобедова-Молиша)**

*Приборы и реактивы:* 15%-ный спиртовой раствор  $\alpha$ -нафтола, 5%-ные растворы глюкозы, фруктозы, ксилозы, сахарозы (дисахарид) и крахмала (полисахарид), конц. серная кислота, пипетка на 1 мл.

*Выполнение опыта.* В маленьких пробирках смешать по 10 капель растворов моносахаридов с 1 каплей раствора  $\alpha$ -нафтола. После встряхивания в каждую пробирку осторожно, по стенкам пробирки, добавить по 1 мл серной кислоты. Что образуется на поверхности раздела жидкостей? Является ли реакция Подобедова-Молиша общей для всех углеводов?

#### **10.1.13. Качественная реакция на кетозы и альдозы**

*Приборы и реактивы:* два тигелька, растворы мочевины, дихлорида олова в соляной кислоте, 5%-ные растворы глюкозы и фруктозы.

*Выполнение опыта.* В два тигелька внести по 10 капель раствора реактива и добавить в один каплю раствора фруктозы, в другой – глюкозы. После нагревания содержимое тиглей охладить. Кетозы сразу же дают окрашивание, а альдозы – после длительного нагревания. В какие цвета окрашивается реактив с кетогексозой и с альдогексозой?

#### **10.1.14. Качественная реакция на кетогексозы (реакция Селиванова)**

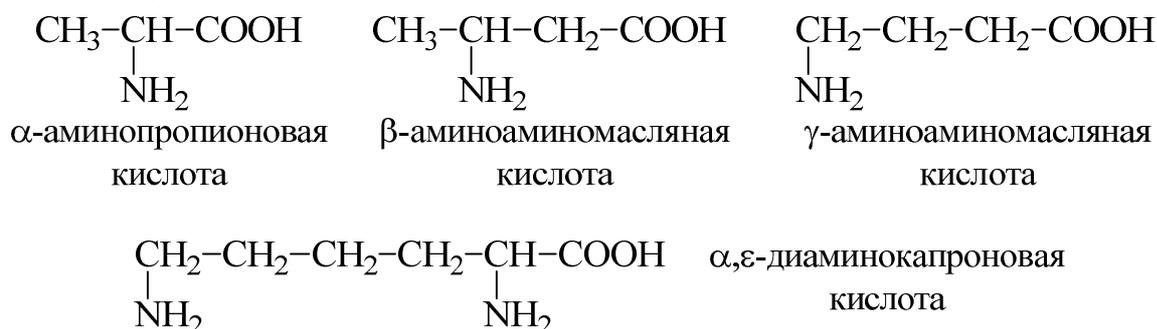
*Приборы и реактивы:* свежеприготовленный раствор резорцина в соляной кислоте, 1%-ный раствор фруктозы, 5%-ный раствор мёда.

*Выполнение опыта.* На водяной бане нагреть смесь 1 мл реактива Селиванова с 2-3 каплями раствора фруктозы. Опыт повторить с раствором мёда. Что при этом наблюдается? Какие сахара входят в состав мёда?

## 11. Аминокислоты. Белки. Полиамидные смолы

### 11.1. Аминокислоты

Аминокислоты – это карбоновые кислоты, в которых один или несколько атомов водорода замещены аминогруппами. В зависимости от числа карбоксильных и аминных групп различают моноаминомонокарбоновые, моноаминодикарбоновые, диаминомонокарбоновые и т.п. кислоты. По радикалам аминокислоты относят к жирному, ароматическому, гетероциклическому рядам. В зависимости от положения аминогрупп в цепи различают  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -аминокислоты и т.д.



В состав белков входят только  $\alpha$ -аминокислоты L-ряда; важнейшие из них приведены в табл.4.

Таблица 4. Некоторые аминокислоты и их свойства

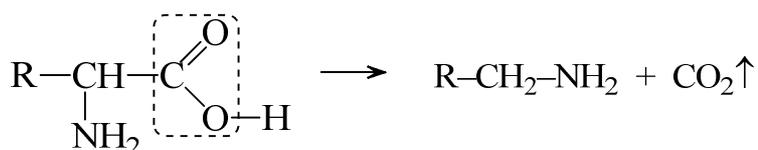
Названия аминокислот		Т.пл., °С	Изоэлек- трич. точка	Р-римость при комн. т-ре, %
тривиальные	рациональные			
Глицин, глико- коль	Аминоуксусная	232,0	5,98	23
$\alpha$ -Аланин	$\alpha$ -Аминопропионовая	295	6,00	20
Валин	$\alpha$ -Аминоизовалериановая	315,0	5,96	8,89
Лейцин	$\alpha$ -Аминоизокапроновая	295,0	5,98	25,19
<i>изо</i> -Лейцин	$\alpha$ -Амино- $\beta$ -метилвалериановая	293,0	6,02	4,12
Серин	$\alpha$ -Амино- $\beta$ -оксипропионовая	228,0	5,68	52,0
Треонин	$\alpha$ -Амино- $\beta$ -оксимасляная	225,0	5,80	1,59
Цистеин	$\alpha$ -Амино- $\beta$ -тиопропионовая	—	5,05	хорошая
Цистин	Ди( $\alpha$ -амино- $\beta$ - тиопропионовая)	258	5,0	0,011
Метионин	$\alpha$ -Амино- $\beta$ -метилтиомасляная	283	5,74	3,38
Фенилаланин	$\alpha$ -Амино- $\beta$ -фенилпропионовая	283	5,48	2,96
Тирозин	<i>n</i> -Оксифенилаланин	244	5,66	0,045

Названия аминокислот		Т.пл., °С	Изоэлек- трич. точка	Р-римость при комн. т-ре, %
тривиальные	рациональные			
Аргинин	$\alpha$ -Амино- $\beta$ - гуанидиновалериановая	207	—	15,0
Аспарагиновая	Аминоянтранная	251	2,77	очень хорошая
Глутаминовая	$\alpha$ -Аминоглутаровая	248	3,22	0,84
Орнитин	$\alpha, \delta$ -Диаминовалериановая	140	9,80	хорошая
Лизин	$\alpha, \epsilon$ -Диаминокапроновая	224	9,74	очень хорошая

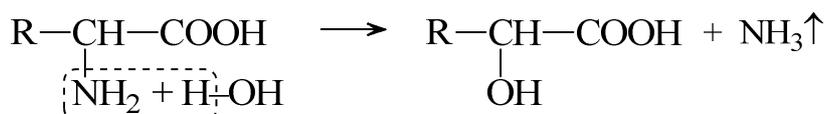
Химические свойства аминокислот обусловлены количеством и взаимным расположением входящих в их состав функциональных групп. Например, в результате взаимного влияния свойств карбоксильных и аминогрупп моноамино-монокарбоновые кислоты – вещества практически нейтральные. Но поскольку в реакциях эти кислоты могут проявлять и кислотные и основные свойства, они являются амфотерными электролитами.

Среда растворов аминокислот определяется тем, какая из функциональных групп в аминокислоте преобладает. Например, диаминокарбоновые кислоты характеризуются преобладанием основных свойств, а аминодикарбоновые кислоты в растворе создают кислую среду. Аминокислоты обладают буферными свойствами. Со щелочами они образуют соли.

Как кислоты аминокислоты образуют сложные эфиры, галогенангидриды, амиды и другие производные кислот. Они также легко декарбоксилируются:

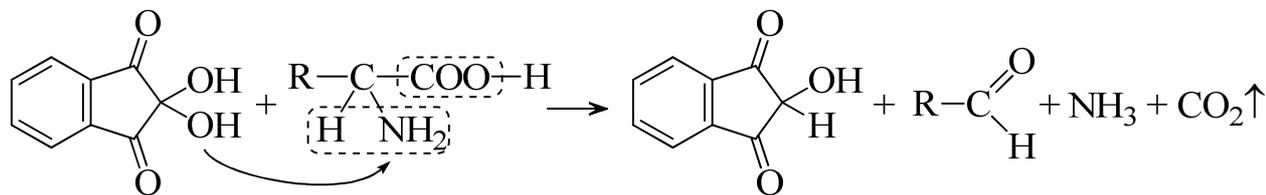


Аминогруппы аминокислот реагируют с азотистой кислотой, с минеральными кислотами они образуют соли, с органическими кислотами – ацильные производные, а с альдегидами – основания Шиффа. При гидролизе аминогруппы аминокислот дезаминируются:



Для  $\alpha$ -аминокислот специфична реакция с нингидрином, которая основана на одновременно протекающих процессах окислительного дезаминирования и декарбоксилирования аминокислот под влиянием нингидрида. При этом нин-

гидрин восстанавливается, а образующееся вещество при дальнейшем изменении приобретает окраску. Эта реакция позволяет обнаружить не только свободные  $\alpha$ -аминокислоты, но и связанные в полипептиды и белки. Процесс восстановления протекает по следующей схеме:



### 11.1.1. Амфотерные свойства $\alpha$ -аминокислот

*Приборы и реактивы:* маленькие пробирки, глицин, насыщенный раствор соды, конц. соляная кислота, лёд.

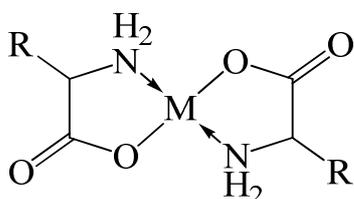
*Выполнение опыта.* 1. Получение натриевой соли глицина. В маленькую пробирку поместить щепотку глицина и долить 1 мл раствора соды. Что происходит при этом? Сравнить силу аминокислотной и угольной кислот. Написать уравнение реакции получения натриевой соли глицина.

2. Получение глицина. Небольшое количество кристаллического глицина смочить несколькими каплями концентрированной соляной кислоты и нагреть на водяной бане до полного растворения кристаллов. Каплю горячего раствора гидрохлорида глицина нанести на предметное стекло и оставить для охлаждения. Первые же кристаллы соли глицина, выпавшие из раствора рассмотреть. Написать уравнение реакции получения гидрохлорида глицина.

### 11.1.2. Получение комплексной медной соли $\alpha$ -аминокислоты

*Приборы и реактивы:*  $\alpha$ -аминокислота (например, глицин), оксид меди (II).

*Выполнение опыта.* В маленькую пробирку поместить 0,1 г аминокислотной кислоты, растворить в 1 мл воды, добавить как можно меньшее количество порошка оксида меди (II), энергично встряхнуть и подогреть. Какого цвета раствор над осевшим оксидом меди (II)? Написать уравнение проведенной реакции, учитывая, что внутренние комплексные соли  $\alpha$ -аминокислот имеют следующее строение:



### 11.1.3. Реакция аминокислот с азотистой кислотой

*Приборы и реактивы:* раствор  $\alpha$ -аминокислоты (например, глицина), насыщенный раствор нитрита натрия, ледяная уксусная кислота, лучинка.

*Выполнение опыта.* К смеси равных объемов (по 1 мл) растворов аминокислоты и уксусной кислоты по каплям добавить такое же количество раствора нитрита натрия, поднести к отверстию пробирки тлеющую лучинку. Что при этом происходит? Написать уравнение проведенной реакции.

### 11.1.4. Нингидриновая реакция на $\alpha$ -аминокислоты

*Приборы и реактивы:* полоски плотной «хроматографической» фильтровальной бумаги, 0,1% растворы разных  $\alpha$ -аминокислот, 0,1%-ный раствор нингидрина в ацетоне (хранить на холоде!), электроплитка.

*Выполнение опыта.* На полоску фильтровальной бумаги нанести по капле растворов разных  $\alpha$ -аминокислот, просушить их над электроплиткой и на высохшие места поместить по капле раствора нингидрина. После повторного нагревания пятен над плиткой появляется характерное окрашивание<sup>1</sup>. Как реагирует нингидрин с различными  $\alpha$ -аминокислотами?

### 11.1.5. Разделение аминокислот с помощью бумажной хроматографии

*Приборы и реактивы:* большая («сахарная») пробирка с пробкой, капилляр, фарфоровая чашка, термостат (35°C), полоски хроматографической бумаги (15×150 мм) с петлей из нитки с одной стороны и нарисованными карандашом кружочками – с другой, 0,1%-ный раствор нингидрина в ацетоне, смесь растворителей, растворы смесей аминокислот («задачи»), хроматограммы отдельных аминокислот.

*Выполнение опыта.* На кружочек, нарисованный на полоске бумаги, капилляром нанести каплю «задачи», высушить ее и внести в пробирку с 2 мл смеси растворителей пятном книзу, но так, чтобы конец полоски бумаги был погружен в растворитель, а пятно «задачи» находилось над ним. Закрепить полоску в пробирке с помощью прикрепленной к ней нитяной петли. Пробирку с хроматограммой нагревать в термостате при 35°C (или на батарее водяного отопления) до тех пор, пока фронт растворителя не поднимется на 9-10 см. Затем извлечь полоску из пробирки, высушить, смочить раствором нингидрина и вновь высушить. При этом появятся пятна отдельных аминокислот из разделенной смеси («задачи»). Их расположение на хроматограмме такое же, как у

<sup>1</sup> Так как свободные карбоксильные и аминокгруппы есть и в белках, в нингидриновую реакцию вступают все белки.

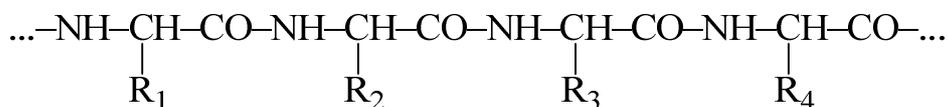
пятен контрольных аминокислот. Сравнить хроматограмму «задачи» с хроматограммами отдельных аминокислот («контролей»). Какие аминокислоты найдены в изученной смеси?

Этот метод пригоден для количественного определения аминокислот в смеси: пятна, соответствующие отдельным аминокислотам, экстрагируют растворителем и колориметрируют. Еще более точно и удобно тонкослойное хроматографирование смеси аминокислот на пластинках с закрепленным слоем.

## 11.2. Белки

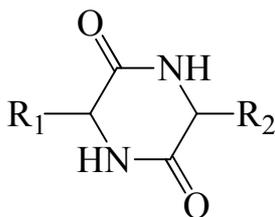
Белки являются главной составной частью растительных и животных организмов. Разнообразие белков обусловлено многочисленными  $\alpha$ -аминокислотами, входящими в их состав, различной последовательностью соединения их друг с другом, а также размерами и коллоидальным строением высокомолекулярных белковых молекул.

При гидролизе белки распадаются на осколки белковых молекул – полипептиды, превращающиеся при дальнейшем гидролизе в смесь  $\alpha$ -аминокислот. В белках и полипептидах остатки аминокислот соединены пептидными связями  $-\text{CO}-\text{NH}-$ :

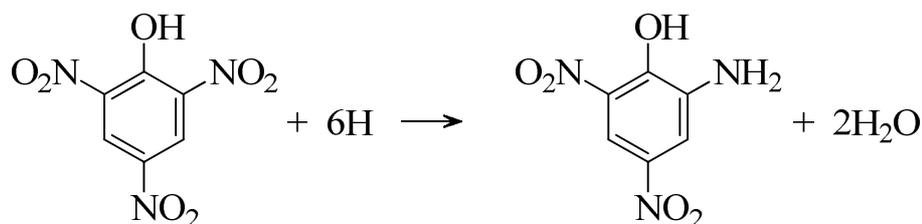


Цветные реакции на белки основаны на специфических свойствах входящих в их состав аминокислот. Например, ароматические аминокислоты белков обнаруживают по способности бензольных колец нитроваться (ксантопротеиновая реакция). Реакция Милона на тирозин в белке основана на способности фенольных гидроксильных групп образовывать окрашенные ртутные алкоголяты.

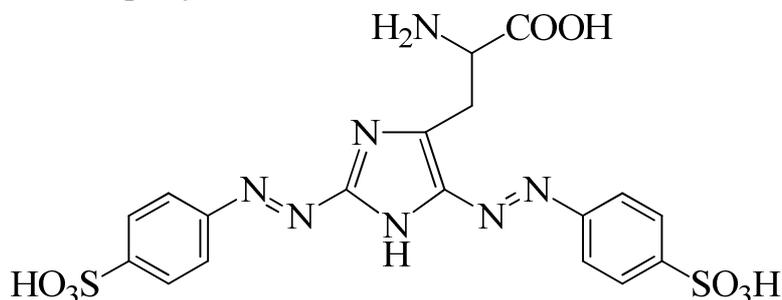
Пептидные связи в молекулах полипептидов и белков можно обнаружить с помощью биуретовой реакции. При распаде белков часто образуются циклические ангидриды  $\alpha$ -аминокислот – дикетопиперазины:



Они восстанавливают пикриновую кислоту до окрашенной в красный цвет пикраминовой кислоты:



Радикал индола в свободном триптофане и содержащих его белках обнаруживают по образованию окрашенного соединения с гликозиловой кислотой, содержащейся в небольших количествах в уксусной кислоте. Имидазольный радикал гистидина и его остатки в белковых молекулах вступают в реакцию азосочетания с диазотированной сульфаниловой кислотой, образуя при этом окрашенный продукт:



В растворах белки претерпевают два типа превращений:

1. Высаливание, или осаждение, при котором белковые вещества выпадают из раствора под влиянием дегидратирующих веществ. Это изменение обратимо: при удалении осаждающего реактива белок вновь растворяется.

2. Денатурация – это необратимое выпадение белков в осадок в результате коренного изменения их строения и свойств.

### 11.2.1. Биуретовая реакция на белки

*Приборы и реактивы:* раствор белка, 1%-ный раствор сульфата меди (II), 30%-ный раствор гидроксида натрия, пробирки с контрольными растворами.

*Выполнение опыта.* К 1 мл раствора белка добавить 10 капль раствора щелочи и одну каплю раствора сульфата меди (II). Что наблюдается при взбалтывании раствора?

### 11.2.2. Нингидриновая реакция на белки

*Приборы и реактивы:* раствор белка, 0,1%-ный раствор нингидрина в ацетоне, фильтровальная бумага.

*Выполнение опыта.* На полоску фильтровальной бумаги нанести каплю раствора белка, высушить, смочить пятно раствором нингидрина и вновь высушить. Сравнить окраски нингидрина с белком и аминокислотами.

### 11.2.3. Ксантопротеиновая реакция на белки и ароматические аминокислоты

*Приборы и реактивы:* растворы яичного белка, тирозина (или фенилаланина), глицина, 2 н. раствор аммиака, конц. азотная кислота, маленькие пробирки, лакмусовая бумажка.

*Выполнение опыта.* В одну маленькую пробирку внести 10 капель раствора яичного белка, в другую – такой же объем раствора тирозина, а в третью – глицина. Во все три пробирки добавить по 3-5 капель концентрированной азотной кислоты (раствор в одной из пробирок станет мутным) и нагревать в течение 2-3 мин. После охлаждения растворов нейтрализовать их раствором аммиака до щелочной реакции по лакмусовой бумажке.

Как реагируют с азотной кислотой белок, фенилаланин, тирозин и глицин? Почему при длительном кипячении раствора белка с азотной кислотой осадок постепенно растворяется, а окраска не изменяется? Какой при этом происходит процесс? Написать уравнения реакций нитрования фенилаланина и тирозина.

### 11.2.4. Реакция Адамкевича на триптофан в белке

*Приборы и реактивы:* раствор яичного белка, 1%-ный раствор желатина, ледяная уксусная кислота (или подкисленная глиоксиловая кислота), 0,1%-ный раствор триптофана, конц. серная кислота.

*Выполнение опыта.* В пробирке смешать 1 мл ледяной уксусной кислоты с 10 каплями раствора триптофана и осторожно непрерывной струей влить по наклонной стенке пробирки 1 мл концентрированной серной кислоты. При наличии триптофана в белке на поверхности раздела появится фиолетовое кольцо. Опыт провести также с растворами яичного белка и желатина. Повторить эти же опыты, используя вместо ледяной уксусной кислоты подкисленный раствор глиоксиловой кислоты. Содержится ли триптофан в яичном белке и желатине?

### 11.2.5. Реакция Милона на тирозин в белке

*Приборы и реактивы:* раствор яичного белка, 0,5%-ные растворы тирозина и желатина, реактив Милона, маленькие пробирки.

*Выполнение опыта.* В маленькой пробирке смешать 10 капель раствора тирозина с равным количеством реактива Милона и нагреть. Опыт повторить с растворами желатина и яичного белка. Как протекает реакция Милона с тирозином? Содержится ли тирозин в яичном белке и желатине?

### 11.2.6. Реакция на тиогруппу в аминокислотах и белках

*Приборы и реактивы:* раствор яичного белка, свежеприготовленные растворы гидрохлорида цистеина и других аминокислот, насыщенный раствор сульфата аммония, свежеприготовленный раствор нитропруссид натрия, 25%-ный раствор аммиака.

*Выполнение опыта.* В одну пробирку налить 2 мл раствора гидрохлорида цистеина, в другую – какой-нибудь другой аминокислоты, в третью – раствор белка. Затем долить во все пробирки по 2 мл раствора сульфата аммония, добавить по 2-4 капли раствора нитропруссид натрия и немного аммиака. При наличии в исследуемом веществе тиогруппы появляется пурпурное окрашивание. В каком из исследованных продуктов обнаружена тиогруппа?

### 11.2.7. Реакция на гистидин в белке

*Приборы и реактивы:* 1%-ный раствор сульфаниловой кислоты в разбавленной (1:10) соляной кислоте, 0,5%-ный раствор нитрита натрия, 1 н. раствор карбоната натрия, 0,005%-ный раствор гистидина, сыворотка крови, раствор яичного белка (1:2).

*Выполнение опыта.* Для получения диазотированной сульфаниловой кислоты внести в пробирку с 5 каплями охлажденного раствора сульфаниловой кислоты 10 капель раствора нитрита натрия.

В пробирку с 2 мл раствора гистидина при встряхивании долить диазотированную сульфаниловую кислоту и добавить 1 мл раствора карбоната натрия. Раствор сразу же начинает окрашиваться. Окраска будет максимальной через 5-6 минут после стояния. Повторить опыт с раствором белка.

В какой цвет окрашено *бис*-азопроизводное гистидина? Содержится ли гистидин в исследованном белке?

### 11.2.8. Свертывание яичного белка при нагревании

*Приборы и реактивы:* раствор яичного белка.

*Выполнение опыта.* 1 мл раствора белка нагреть на кипящей водяной бане. Что при этом наблюдается? Обратим ли этот процесс?

### 11.2.9. Свертывание яичного белка при действии спирта

*Приборы и реактивы:* раствор яичного белка, 96%-ный этиловый спирт, конц. соляная и серная кислоты, щелочь.

*Выполнение опыта.* Смешать 1 мл раствора белка с двойным количеством этилового спирта. Проверить, как действуют разбавленный раствор щелочи и концентрированные соляная и серная кислоты на свернувшийся белок.

Обратимо ли свертывание яичного белка при действии спирта? Растворятся ли осевший белок в кислотах и щелочах?

#### **11.2.10. Денатурация белков минеральными кислотами**

*Приборы и реактивы:* раствор яичного белка, конц. серная, соляная, азотная кислоты, маленькие пробирки.

*Выполнение опыта.* В три маленькие пробирки налить по 1 мл раствора белка и добавить по каплям в одну из них концентрированную серную, в другую – концентрированную соляную, а в третью – концентрированную азотную кислоты. Как действуют на раствор белка первые капли кислот? Растворяются ли осадки белков в воде? Что происходит при доливании к осадка избытка кислот?

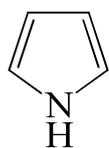
#### **11.2.11. Денатурация белка солями тяжелых металлов**

*Приборы и реактивы:* раствор яичного белка, 5%-ные растворы нитратов ртути, свинца, меди, 0,5%-ный раствор нитрата серебра, маленькие пробирки.

*Выполнение опыта.* В четыре маленькие пробирки налить по 1 мл раствора белка и добавить в них по 2-3 капли растворов солей тяжелых металлов. Что наблюдается? Растворяются ли полученные осадки в воде? Обратимо ли осаждение белков солями тяжелых металлов?

## 12. Гетероциклические соединения

Соединения, в состав которых входят кольца, содержащие наряду с углеродными атомами по меньшей мере один неуглеродный, или гетероатом (азот, кислород, серу и др.), называются гетероциклическими. По числу атомов в кольцах гетероциклы делятся на пятичленные и шестичленные. Наиболее важные из них:



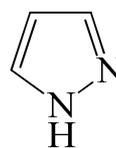
пиррол



фуран



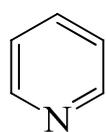
тиофен



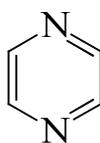
пиразол



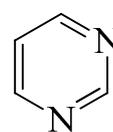
имидазол



пиридин

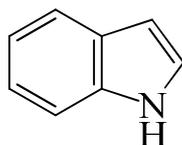


пиразин

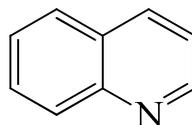


пиримидин

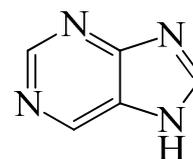
Во многих гетероциклических соединениях гетероциклические кольца конденсированы с бензолом или между собой:



индол



хинолин



пурин

При замещении атомов водорода в гетероциклических соединениях различными функциональными группами образуются производные гетероциклов. Примерами гидроксильных производных являются 3-оксииндол (индоксил) и 2,6,8-триоксипурин (мочевая кислота), а гетероциклических альдегидов – фурфурол и  $\alpha$ -оксиметилфурфурол. Типичными гетероциклическими кетонами являются пиразолон и его производные – антипирин (1-фенил-2,3-диметилпиразолон-5) и пирамидон (4-диметиламиноантипирин). Важнейшие гетероциклические карбоновые кислоты –  $\beta$ -пиридинкарбоновая кислота (никотиновая кислота, или витамин PP), стимулятор роста растений –  $\beta$ -индолилуксусная кислота (гетероауксин и ее многочисленные аналоги).

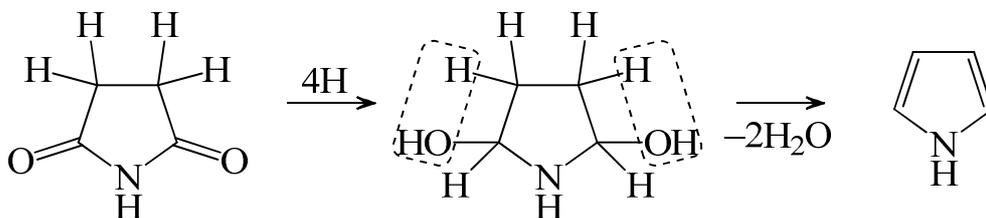
В состав белков входят гетероциклические аминокислоты.

Сложные гетероциклические соединения (алкалоиды) в связи со специфичностью их свойств, сложностью строения и многочисленностью рассматриваются отдельно.

## 12.1. Пятичленные гетероциклические соединения

### 12.1.1. Образование пиррола и реакция с сосновой лучинкой

Пиррол можно получить из амида янтарной кислоты (сукцинимида):



*Приборы и реактивы:* штатив с кольцом, треугольник для тигля, крышка от тигля, сукцинимид, цинковая пыль, сосновая лучинка, конц. соляная кислота.

*Выполнение опыта.* Ложечку сукцинимида тщательно растереть с равным количеством цинковой пыли и прокалить на крышке тигля. Образующийся пиррол обнаруживается по окраске сосновой лучинки, смоченной соляной кислотой и внесенной в пары над крышкой тигля. В какой цвет окрашивается сосновая лучинка?

### 12.1.2. «Индофениновая» реакция на тиофен в сыром бензоле

*Приборы и реактивы:* сырой и криоскопический (очищенный) бензол, конц. серная кислота, изатин, две пробирки с притертыми пробками.

*Выполнение опыта.* В одну пробирку налить 1 мл сырого, а в другую – очищенного бензола. В обе пробирки добавить по 1 мл серной кислоты, закрыть притертыми пробками и взболтать. Что при этом происходит? Чем обусловлено различие в реакциях с очищенным и сырым каменноугольным бензолом?

### 12.1.3. Получение и свойства фурфурола

*Приборы и реактивы:* пробирка с газоотводной трубкой, фуксинсернистая кислота, 10%-ный раствор серной кислоты, измельченные сельскохозяйственные отходы (кукурузная кочерыжка, семячковая лузга, пшеничные отруби, резаная солома и т.п.).

*Выполнение опыта.* В пробирку прибора насыпать слой кукурузной кочерыжки (или других отходов) толщиной 1 см, долить до  $\frac{1}{2}$  объема пробирки серной кислоты, присоединить газоотводную трубку, осторожно нагреть. Через 5 мин нагревание усилить и отогнать в приемник 2-3 мл дистиллята. Понюхать его и подействовать раствором фуксинсернистой кислоты. Для чего необходимо нагревание перед отгонкой фурфурола? Что напоминает его запах? О чем свидетельствует реакция с фуксинсернистой кислотой? Написать уравнение реакции образования фурфурола из ксилозы.

#### 12.1.4. Цветные реакции на фурфурол

*Приборы и реактивы:* раствор фурфурола, раствор ацетата анилина, флороглюцин, раствор соляной кислоты (1:1).

*Выполнение опыта.* 1. К 10 каплям раствора фурфурола добавить 2-3 капли раствора ацетата анилина.

2. Как можно меньшую крупинку флороглюцина растворить в 1 мл соляной кислоты, добавить 5 капель раствора фурфурола, нагреть до кипения. Что при этом наблюдается?

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>1. ОБЩИЕ ПРАВИЛА .....</b>	<b>4</b>
1.1. Оборудование лаборатории .....	4
1.2. Лабораторный журнал .....	4
1.3. Общие правила работы в лаборатории органического синтеза.....	6
1.4. Первая помощь при травмах и отравлениях.....	8
<b>2. ВЫДЕЛЕНИЕ И ОЧИСТКА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИХ ФИЗИЧЕСКИХ КОНСТАНТ, СОСТАВА И СТРОЕНИЯ .....</b>	<b>10</b>
2.1. Разделение смесей органических веществ.....	10
2.2. Очистка и определение физических констант органических веществ ...	14
2.3. Качественный и количественный анализ органических веществ .....	18
<b>3. АЦИКЛИЧЕСКИЕ (АЛИФАТИЧЕСКИЕ) УГЛЕВОДОРОДЫ И ИХ ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ.....</b>	<b>21</b>
3.1. Алканы (предельные, или парафиновые углеводороды).....	21
3.2. Алкены (олефины, или этиленовые углеводороды) и алкадиены. Каучуки.....	23
3.3. Алкины (ацетиленовые углеводороды) .....	26
<b>4. ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ АЛИЦИКЛИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ .....</b>	<b>28</b>
<b>5. КАРБОЦИКЛИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ И ИХ ГАЛОГЕНО- И СУЛЬФОПРОИЗВОДНЫЕ.....</b>	<b>33</b>
5.1. Циклоалканы (полиметиновые, циклопарафиновые, или алициклические углеводороды), циклоалкены и циклополиены.....	33
5.2. Циклические терпеновые углеводороды и их производные .....	34
5.3. Ароматические углеводороды и их галогено- и сульфопроизводные ....	36
<b>6. ГИДРОКСИЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ.....</b>	<b>42</b>
6.1. Спирты и простые эфиры .....	43
6.2. Фенолы и нафтолы .....	48
<b>7. ОКСОСОЕДИНЕНИЯ (АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ).....</b>	<b>52</b>
<b>8. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ .....</b>	<b>60</b>
8.1. Монокарбоновые кислоты и их производные .....	60
8.2. Производные монокарбоновых кислот.....	64
8.3. Жиры и масла. Липиды.....	70
<b>9. АЗОТСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ .....</b>	<b>72</b>
9.1. Нитропроизводные углеводородов .....	72
9.2. Диазо- и азосоединения. Азокрасители .....	74

<b>10. ОКСИАЛЬДЕГИДЫ И ОКСИКЕТОНЫ. УГЛЕВОДЫ (САХАРА).....</b>	<b>76</b>
10.1.Моносахариды (монозы).....	76
<b>11. АМИНОКИСЛОТЫ. БЕЛКИ. ПОЛИАМИДНЫЕ СМОЛЫ.....</b>	<b>86</b>
11.1.Аминокислоты.....	86
11.2.Белки .....	90
<b>12. ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ.....</b>	<b>95</b>
12.1.Пятичленные гетероциклические соединения.....	96