

Министерство образования и науки Российской Федерации
АМУРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
Инженерно-физический факультет

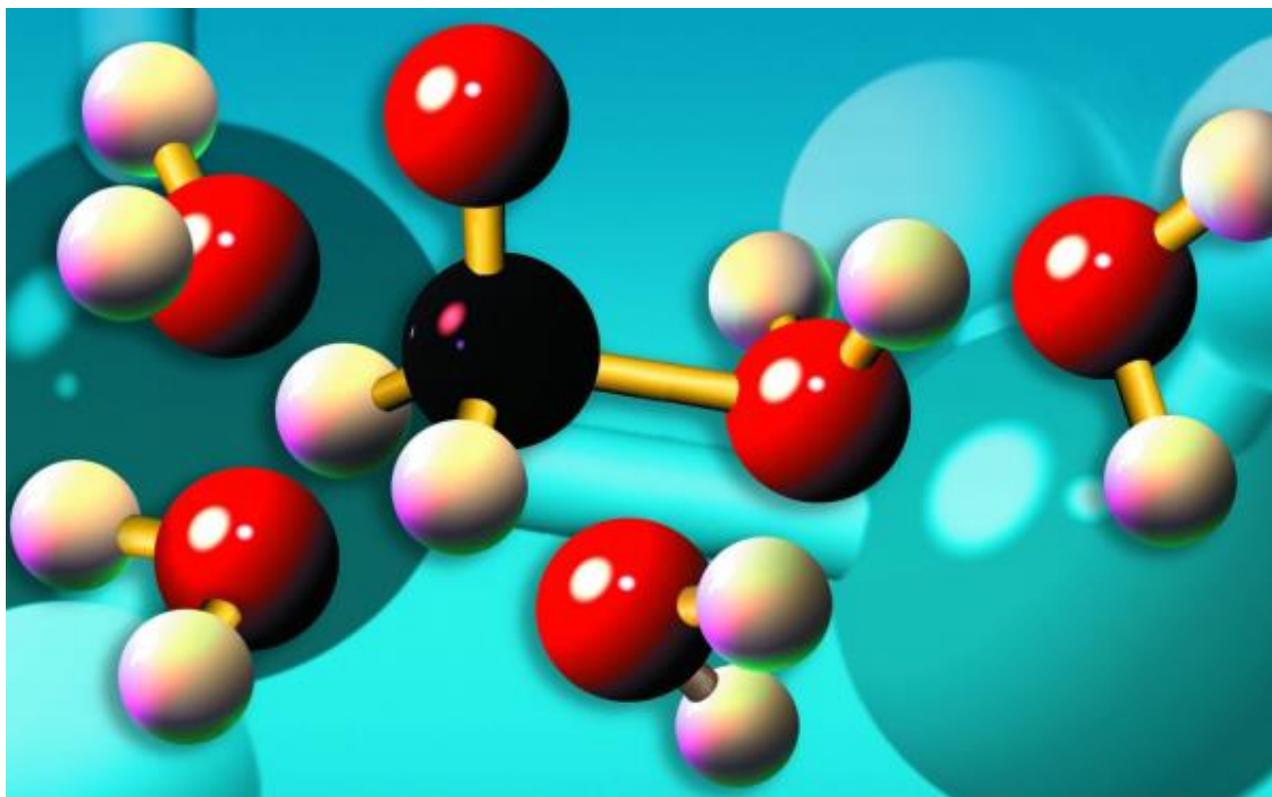
Т.А. Родина, Ю.А. Гужель

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Учебное пособие

для студентов направления подготовки 18.03.01

«Химическая технология»



Благовещенск

2018

ББК 24.2 я73
Р60

*Печатается по решению
редакционно-издательского совета
инженерно-физического факультета
Амурского государственного
университета*

Составители: Родина Т.А., Гужель Ю.А.

Лабораторный практикум по органической химии. Учебное пособие. /
Благовещенск: Амурский гос. ун-т, 2018. – 68 с.

Пособие предназначено для студентов 2 курса направления подготовки 18.03.01 «Химическая технология» и является частью методического обеспечения дисциплины «Органическая химия».

Учебное пособие включает 18 лабораторных работ по органической химии, выполнение которых позволит студентам закрепить теоретические знания и приобрести практические навыки в работе с реактивами, оборудованием и приборами. Каждая лабораторная работа включает краткую теоретическую часть, перечень необходимых реактивов, посуды и оборудования и описание экспериментальной части. Пособие составлено в соответствии с требованиями ФГОС ВО по направлению подготовки 18.03.01 «Химическая технология» и рабочей программой дисциплины «Органическая химия».

В авторской редакции

Рецензенты: Е.В. Корнеева, к.х.н., старший научный сотрудник ИГиП ДВО РАН;
С.А. Лескова, к.х.н., доцент кафедры химии и естествознания АмГУ.

© Амурский государственный университет, 2018

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие.....	4
Введение.....	6
Лабораторная работа № 1. Техника безопасности. Методы и приемы работы с органическими веществами.....	9
Лабораторная работа № 2. Предельные углеводороды.....	13
Лабораторная работа № 3. Этиленовые углеводороды.....	15
Лабораторная работа № 4. Ацетиленовые углеводороды.....	18
Лабораторная работа № 5. Ароматические углеводороды.....	20
Лабораторная работа № 6. Правила замещения в бензольном кольце.....	20
Лабораторная работа № 7. Многоядерные ароматические углеводороды.....	25
Лабораторная работа № 8. Галогенопроизводные углеводородов.....	28
Лабораторная работа № 9. Спирты.....	31
Лабораторная работа № 10. Простые эфиры	36
Лабораторная работа № 11. Фенолы.....	39
Лабораторная работа № 12. Альдегиды и кетоны.....	42
Лабораторная работа № 13. Карбоновые кислоты.....	46
Лабораторная работа № 14. Сложные эфиры.....	49
Лабораторная работа № 15. Амины жирного ряда.....	53
Лабораторная работа № 16, 17. Аминокислоты. Белки.....	56
Лабораторная работа № 18. Ароматические амины.....	62
Приготовление некоторых реактивов.....	66
Библиографический список.....	67

ПРЕДИСЛОВИЕ

Дисциплина «Органическая химия» входит в базовую часть образовательной программы подготовки бакалавров по направлению 18.03.01 «Химическая технология». Она тесно взаимосвязана с другими естественнонаучными дисциплинами: физикой, математикой, и базируется на ранее изученных химических дисциплинах: общая и неорганическая химия, аналитическая химия и физико-химические методы анализа. Знания по органической химии необходимы для освоения дисциплин: химия нефти и газа, товарные нефтепродукты, химическая технология органических веществ, химическая технология переработки нефти и газа и др.

Целью изучения дисциплины является формирование у студентов целостного естественнонаучного мировоззрения, развитие химического мышления, углубление, развитие и систематизация химических знаний о строении и реакционной способности важнейших классов органических соединений, необходимых при решении практических вопросов в будущей практической деятельности.

В соответствии с учебным планом направления подготовки и рабочей программой дисциплины изучение органической химии предусматривает выполнение лабораторного практикума. Основные задачи лабораторного практикума определяются содержанием Федерального государственного образовательного стандарта. Требования к результатам освоения образовательной программы бакалавриата, реализуемые в рамках дисциплины «Органическая химия», заключаются в формировании следующих компетенций:

– способность и готовность использовать основные законы естественнонаучных дисциплин в профессиональной деятельности (ОПК-1);

– готовность использовать знания о строении вещества, природе химической связи в различных классах химических соединений для понимания свойств материалов и механизма химических процессов, протекающих в окружающем мире (ОПК-3);

– способность планировать и проводить физические и химические эксперименты, проводить обработку их результатов и оценивать погрешности, вы-

двигать гипотезы и устанавливать границы их применения, применять методы математического анализа и моделирования, теоретического и экспериментального исследования (ПК-16);

– готовность использовать знание свойств химических элементов, соединений и материалов на их основе для решения задач профессиональной деятельности (ПК-18).

В результате освоения лабораторного практикума по дисциплине студент должен демонстрировать следующие результаты образования:

1) Знать: принципы классификации и номенклатуру органических соединений, понятия и законы органической химии, строение органических соединений, их природу и типы химической связи, взаимное влияние атомов в молекулах, изомерию, классификацию и механизмы органических реакций, свойства основных классов органических соединений; основные методы синтеза органических соединений, правила безопасной работы в лаборатории органического синтеза.

2) Уметь: выполнять основные химические операции, прогнозировать и определять свойства органических соединений по их структурным формулам; планировать синтез и синтезировать органические соединения; проводить расчет химической реакции; использовать основные методы химического исследования веществ и соединений.

3) Владеть: современной химической научной терминологией, экспериментальными методами синтеза, очистки, определения физико-химических свойств и установления структуры органических соединений; инструментарием для решения химических задач в своей предметной области, информацией о назначении и областях применения основных химических веществ и их соединений.

При выполнении лабораторных работ студенты формируют навыки работы с лабораторной посудой, реактивами и оборудованием, методами химического исследования веществ, методиками проведения химического эксперимента, приобретают опыт обработки экспериментальных данных, анализа результатов и построения выводов на их основе.

ВВЕДЕНИЕ

Углеводороды – наиболее простые органические соединения, молекулы которых построены из атомов углерода и водорода. Углеводороды широко распространены в природе и находят разнообразное практическое применение.

Все остальные, более сложные по составу, органические соединения являются производными этих простейших соединений углерода и могут быть образованы из углеводородов при замене атомов водорода в их молекулах на другие атомы или атомные группы. В свою очередь, другие органические вещества путем химических реакций могут быть превращены в углеводороды. Таким образом, углеводороды служат остовом, основой всех прочих органических веществ.

Изучение курса органической химии начинается с раздела ациклических углеводородов – соединений с открытой цепью углеродных атомов (прямой или разветвленной). Они называются также алифатическими, или соединениями жирного ряда. Молекулы углеводородов могут иметь не только линейное, но и циклическое строение.

Функциональные производные углеводородов образуются в результате замещения одного или нескольких водородных атомов на заместители, называемые функциональными группами. Разнообразие функциональных групп, возможность их различного сочетания в одной органической молекуле обуславливают огромное многообразие органических веществ. В зависимости от вида атомов, присутствующих в составе заместителей, различают следующие виды производных углеводородов: галогенопроизводные, кислородпроизводные, азотпроизводные и др. Кроме того, возможно образование многофункциональных соединений, когда в молекуле присутствуют разные функциональные группы.

Свойства функциональных производных определяются как строением и свойствами углеводородного радикала, так и особенностями самой функциональной группы. Поэтому для всех функциональных производных характерно большое разнообразие протекающих химических реакций. На примере таких

соединений наиболее отчетливо проявляется эффект взаимного влияния атомов в молекуле, обусловленный электронными смещениями под действием заместителя.

Функциональные производные углеводов – важные продукты органического синтеза, которые находят широкое применение в разных отраслях промышленности – пищевой, фармацевтической, парфюмерно-косметической, кожевенной; в производстве красителей, полимеров, моющих средств, строительных материалов и др.

Лабораторная работа № 1. Техника безопасности.

Методы и приемы работы с органическими веществами

Цель работы: изучить правила поведения и техники безопасности при работе в лаборатории органической химии; теоретические основы методов и приемов выполнения химического эксперимента.

Задание: получить сведения о требованиях безопасности при работе с органическими веществами, химической посудой и оборудованием; о правилах поведения в лаборатории и содержании рабочего места; о приемах безопасной работы при нагревании, получении жидких и газообразных веществ.

Теоретическая часть.

В лаборатории органической химии ведется работа с органическими веществами, многие из которых являются горючими, легковоспламеняющимися, токсичными и могут проникать в организм в виде паров и через кожу. Пары раздражают верхние дыхательные пути, слизистые оболочки носа и глаз. Они могут образовывать с воздухом взрывоопасные смеси. Поэтому все студенты обязаны выполнять правила поведения и работы в химической лаборатории.

1. В химической лаборатории нельзя находиться в верхней одежде. Студенты должны работать в халатах, волосы должны быть убраны.
2. Во время работы в лаборатории соблюдать чистоту, тишину и порядок, не отвлекать и не мешать выполнять работу другим студентам.
3. Студенты могут находиться в лаборатории только с разрешения преподавателя или лаборанта. Не допускается присутствие в лабораториях посторонних лиц во время проведения работ. Запрещается производить в лаборатории какие-либо работы, не связанные с профессиональной деятельностью.
4. Рабочее место должно содержаться в чистоте и порядке, его не следует загромождать бумагами, посудой и реактивами. Запрещается класть на рабочие столы одежду, вещи, сумки и любые посторонние предметы. Нельзя загромождать проходы между рабочими столами.
5. В лаборатории запрещается принимать пищу и напитки, курить.
6. Категорически запрещается пробовать химические реактивы на вкус.

Запах соединений определяют, осторожно направляя его пары легким движением руки. Нельзя подносить сосуд к носу и делать глубокий вдох.

7. Нельзя заглядывать в склянки и бутылки сверху, все наблюдения необходимо вести через боковую стенку сосуда.

8. Необходимо следить, чтобы химические реактивы не попали на одежду, кожу. Во время работы нельзя подносить руки к лицу, глазам, волосам.

9. Перед проведением каждой операции необходимо убедиться в исправности посуды и оборудования, правильном выборе химических реактивов.

10. Лабораторные работы выполняются по два человека. Запрещается выполнять химический эксперимент одному.

Перед началом работы работающие в химических лабораториях должны:

1. Надеть спецодежду и иметь при себе индивидуальные средства защиты.

2. Изучить методику выполнения лабораторной работы, инструкции к приборам, последовательность выполнения операций. Прослушать текущий инструктаж преподавателя по проведению лабораторной работы.

3. Проверить исправность оборудования, обращая внимание на состояние корпусов приборов, соединительных проводов, коммутационных устройств (вилки, розетки), резиновых шлангов. Запрещается работать на неисправном оборудовании. При обнаружении повреждений немедленно сообщить преподавателю или лаборанту.

Во время работы студенты должны соблюдать общие правила поведения и работы в химических лабораториях, выполнять требования техники безопасности при работе со щелочными металлами, кислотами и щелочами, органическими веществами, нагревательными приборами, стеклянной посудой; меры противопожарной безопасности.

1. Использовать химические реактивы, указанные в лабораторной работе, обращая внимание на формулы веществ, их концентрации и последовательность использования. Запрещается пользоваться реактивами без этикеток или с сомнительными надписями на них.

2. Часть реактивов находится на рабочих столах студентов. Это вещества,

не обладающие токсичным действием – растворы кислот, оснований, солей, твердые соли, простые вещества, индикаторы. На рабочих столах могут также находиться не представляющие опасности органические соединения, такие как углеводы, аминокислоты, глицерин. Вещества, представляющие опасность, находятся в вытяжном шкафу – концентрированные кислоты и щелочи, раствор брома в воде, щелочные металлы, горючие или токсичные вещества, большинство органических веществ.

3. Реактивы, находящиеся в вытяжном шкафу, нельзя переносить на рабочее место. Все работы с ними необходимо проводить только в вытяжном шкафу. Возле вытяжного шкафа не следует создавать толчею, мешать друг другу.

4. Реактивы после использования закрывать теми же пробками, сразу ставить на место. Передавать реактивы можно только в закрытом состоянии. Запрещается ходить с реактивами по аудитории.

5. Перед помещением реактивов в пробирку необходимо убедиться в ее чистоте и целостности. Нельзя использовать загрязненную или треснутую посуду.

6. Необходимый объем растворов измеряется мерными пробирками, пипетками или другой мерной посудой. Лишнее количество реактивов нельзя выливать обратно в склянку. Нельзя засасывать реактивы в пипетку ртом, нужно пользоваться резиновой грушей или дозатором.

7. Твердые реактивы нельзя брать руками, необходимо пользоваться шпателями или капсулаторками.

8. При работе с кислотами следует наливать кислоту в воду. Запрещается наливать воду в кислоту, так как может произойти выброс кислоты вследствие сильного разогревания смеси.

9. При работе со щелочными металлами необходимо соблюдать особую осторожность, не допуская их соприкосновения с водой. Вынимать металлический натрий и калий следует только сухим пинцетом. Щелочные металлы нельзя брать руками. Керосин с поверхности кусочков металла удаляют фильтровальной бумагой. В реакции используют кусочки не больше горошины. Нельзя

наклоняться над стаканом во время реакции. Категорически запрещается выбрасывать остатки щелочных металлов в канализацию, урну.

10. В качестве нагревательных приборов используют электрические плитки с закрытой спиралью; водяные и песочные бани; спиртовки.

11. Запрещается использовать неисправные электронагревательные приборы.

12. Для безопасного нагревания колб и пробирок до 100°C используют водяные бани. Нельзя нагревать закупоренными никакие сосуды или аппараты.

13. Запрещается нагревать легковоспламеняющиеся жидкости (ацетон, бензол, толуол и др.) на открытом огне. Для нагревания использовать только водяные бани.

14. Запрещается оставлять включенные нагревательные приборы без присмотра.

15. Для нагревания реакционных смесей на спиртовках разрешается использовать только тонкостенные сосуды.

16. Перед зажиганием спиртовки следует убедиться, что она исправна, фитиль вытасчен на нужную высоту, а горловина и держатель фитиля сухие. Если спиртом смочен держатель фитиля и горловина спиртовки, при зажигании может произойти взрыв паров внутри.

17. Спиртовку можно зажигать только спичками, запрещается зажигать одну спиртовку от другой. Гасить спиртовку можно только одним способом – накрывать пламя фитиля колпачком. Нельзя задуть пламя, так как при этом может произойти небольшой взрыв смеси паров спирта с воздухом и горящий спирт выбросится в лицо.

18. Горящую спиртовку нельзя наклонять, перемещать, ходить с ней по аудитории во избежание разлива и загорания спирта.

19. Пробирки, используемые для нагревания должны быть чистыми, сухими и целыми. Пробирка не должна быть наполнена содержимым более чем на треть.

20. Пробирку закрепляют в держателе или в лапке штатива в верхней части

пробирки. Пробирку с содержимым предварительно прогревают во избежание ее растрескивания. Отверстие пробирки при нагревании должно быть направлено в сторону от всех работающих.

21. Для получения газообразных или жидких веществ необходимо собрать установку для перегонки. Перед помещением в пробирку реактивов нужно подобрать к ней пробку с газоотводной трубкой. Пробку вставляют в пробирку и вынимают из нее вкручивающими и выкручивающими движениями.

22. Пробирку для нагревания закрепляют в лапке штатива горизонтально или слегка наклонно.

23. При проведении перегонки необходимо следить, чтобы жидкость из реакционной смеси не выбросило в пробирку-приемник и жидкость из пробирки-приемника не засосало в реакционную смесь.

24. Осколки разбитой посуды убирают с помощью веника и совка, но ни в коем случае не руками.

По окончании работы необходимо:

1. Проверить и привести в порядок рабочее место, приборы и аппараты, вымыть руки.

2. Грязную посуду складывают на специальные противни. Не следует оставлять грязную посуду на рабочем столе.

3. Содержимое пробирок после лабораторной работы сливают в специально отведенные емкости. Нельзя выливать химические реактивы в канализацию.

Оборудование:

пробирки

штативы

пробки с газоотводными трубками

стеклянные палочки

спиртовки

водяная баня

фильтровальная бумага

песочная баня

держатели

электрическая плитка

спички

пипетки

Лабораторная работа 2. Алканы (Предельные углеводороды)

Цель работы: изучить лабораторные методы получения алканов, их физические и химические свойства.

Задание: получить метан и охарактеризовать его физические свойства; исследовать химическую активность алканов в реакциях присоединения и окисления; выявить особенности протекания реакций замещения у алканов; установить взаимосвязь химического поведения алканов и их электронного строения.

Теоретическая часть.

Алканами (или насыщенными, предельными углеводородами) называют такие соединения углерода с водородом, в молекулах которых каждый атом углерода затрачивает на соединение с любым соседним атомом не более одной валентности, причем все свободные (не затраченные на соединение с углеродными атомами) его валентности насыщены водородом. В алканах все атомы углерода находятся в sp^3 -гибридном состоянии (существуют только σ -связи).

Общая формула гомологического ряда алканов C_nH_{2n+2} . Природными источниками предельных углеводородов являются нефть, природный и попутный газы. Алканы в промышленности получают крекингом фракций нефти.

- а) синтез без изменения углеродного скелета;
- б) синтез с уменьшением углеродного скелета;
- в) синтез с увеличением углеродного скелета.

По сравнению с другими классами органических соединений алканы проявляют относительно небольшую химическую активность. Для алканов характерны реакции замещения (S) с разрывом связи C–H и реакции расщепления молекулы с разрывом как C–H, так и C–C-связей с образованием свободных радикалов. Эти процессы требуют большой энергии активации и поэтому при обычной температуре идут только в присутствии катализаторов. При увеличении температуры и создании других условий, способствующих увеличению реакционной способности реагентов, радикальные реакции становятся наиболее характерными для предельных углеводородов.

Реактивы и оборудование:

уксуснокислый натрий (обезвоженный)	пробирки
натронная известь	пробки с газоотводными трубками
бромная вода	штативы
KMnO ₄ , раствор 2 %	стеклянные палочки
жидкие алканы (гексан, октан)	кварцевая лампа
дистиллированная вода	спиртовки
H ₂ SO ₄ , конц.	водяная баня
HNO ₃ , конц.	фильтровальная бумага
железные опилки	спички

Ход работы

Опыт 1. Получение метана из уксуснокислого натрия.

В пробирку, снабженную пробкой с газоотводной трубкой, поместите смесь примерно равных количеств обезвоженного ацетата натрия и натронной извести (смесь гидроксида натрия и гидроксида кальция) на высоту около 20 мм. Закрепите пробирку горизонтально (рис. 1) в лапке штатива и нагрейте в пламени спиртовки.

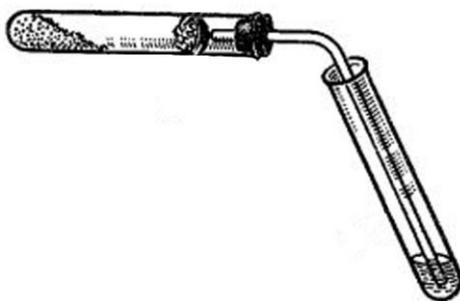
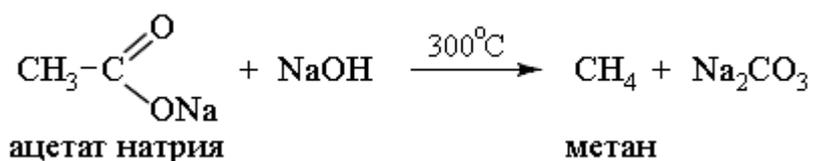


Рис. 1.

Метан получается в результате реакции:



Выделяющийся газообразный метан подожгите. Обратите внимание на характер пламени. Напишите уравнение реакции горения метана.

Опыт 2. Отношение алканов к бромной воде и окислителям.

В две пробирки поместите по 1 мл смеси жидких алканов. В первую пробирку прилейте 0,5 мл бромной воды, а во вторую – 0,5 мл раствора перманганата калия. Встряхните содержимое пробирок. Обратите внимание, изменится ли окраска этих реагентов. Дайте объяснение наблюдаемым явлениям.

Опыт 3. Бромирование предельных углеводородов.

В сухую пробирку поместите 1 мл смеси жидких алканов и добавьте 2-4 капли раствора брома. Перемешайте содержимое пробирки. Окраска брома не исчезает. Для увеличения скорости реакции пробирку выставьте на свет, облучите кварцевой лампой или, присыпав несколько крупинок железных опилок (катализатор), нагрейте в стакане с очень горячей водой. Составьте уравнение реакции бромирования гексана.

Опыт 4. Отношение алканов к концентрированным серной и азотной кислотам.

В две пробирки прилейте по 0,5 мл жидких алканов. К одной прилейте столько же концентрированной серной кислоты, к другой – азотной. Что наблюдаете? Сделайте вывод о реакционной способности алканов.

Лабораторная работа 3. Алкены (Этиленовые углеводороды)

Цель работы: изучить лабораторные методы получения алкенов, их физические и химические свойства; изучить качественные реакции на двойную связь.

Задание: получить этилен и охарактеризовать его физические свойства; исследовать химическую активность алкенов в реакциях присоединения и окисления; установить взаимосвязь химического поведения алкенов и их электронного строения; сравнить химическую активность алкенов и алканов.

Теоретическая часть.

Алкенами называют углеводороды, которые в открытой цепи содержат одну двойную связь. В алкенах атомы углерода находятся во втором валентном состоянии (sp^2 -гибридизация) с образованием двойной $>C = C<$ связи, состоящей из одной σ -связи и одной π -связи. Алкены образуют гомологический ряд

C_nH_{2n} . Родоначальником этого ряда является этилен: $H_2C=CH_2$.

В промышленности этиленовые углеводороды получают крекингом фракций нефти или каталитическим дегидрированием предельных углеводородов; в лабораторных условиях – отщеплением галогенов или галогеноводородов от галогенопроизводных углеводородов, а также отщеплением воды от спиртов.

Химическая активность алкенов обусловлена наличием в их молекуле двойной связи и способностью присоединять другие атомы и группы. Для алкенов наиболее характерны реакции присоединения, окисления, полимеризации.

Присоединение к двойной углерод-углеродной связи в большинстве случаев носит электрофильный характер (A_E). Алкены легко присоединяют галогены, водород, галогеноводород, воду. Также алкены вступают в реакции полимеризации, которая протекает за счет разрыва кратных связей и не сопровождающаяся выделением побочных низкомолекулярных продуктов, называется полимеризацией. Продукты полимеризации алкенов находят широкое применение в производстве синтетических волокон, упаковочных материалов, каучуков, строительных материалов и др.

Алкены легко окисляются. Состав продуктов окисления и их строение зависит в основном от природы исходных алкенов и условий проведения реакции. Горение (процесс энергичного и полного окисления на воздухе) любого алкена дает оксид углерода(IV) и воду. Если на алкены действовать разбавленным водным раствором $KMnO_4$ при обычной температуре, то они превращаются в двухатомные спирты – гликоли (реакция Е.Е. Вагнера). Так же, как и реакцию с бромом, реакцию Вагнера можно использовать для качественного определения непредельных соединений. В ходе реакции происходит обесцвечивание водного раствора перманганата калия и выпадение характерного бурого осадка оксида марганца(IV).

Реактивы и оборудование:

этиловый спирт

пробирки

смесь жидких алкенов

пробки с газоотводными трубками

бромная вода	штативы
KMnO ₄ , раствор 2 %	стеклянные палочки
дистиллированная вода	спиртовки
H ₂ SO ₄ , конц.	стакан со льдом
HNO ₃ , конц.	фильтровальная бумага
кварцевый песок	спички
лед	

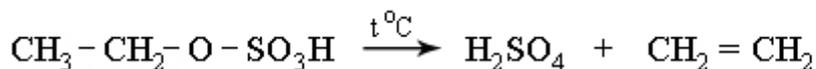
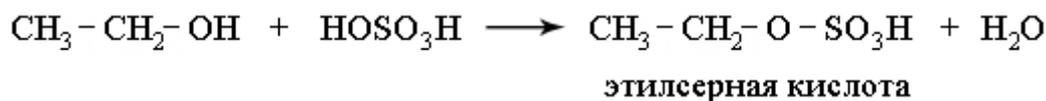
Ход работы

Опыт 1. Получение и свойства этилена.

В пробирку налейте 2 мл смеси этилового спирта и концентрированной серной кислоты. Насыпьте немного толченого стекла или песка, чтобы при нагревании жидкость не выбрасывало из пробирки. Закройте пробкой с газоотводной трубкой, закрепите в штативе и нагрейте. Выделяющийся этилен пропустите через бромную воду, а затем через раствор перманганата калия.

После изменения их окраски подожгите газ у конца газоотводной трубки. Отметьте цвет пламени.

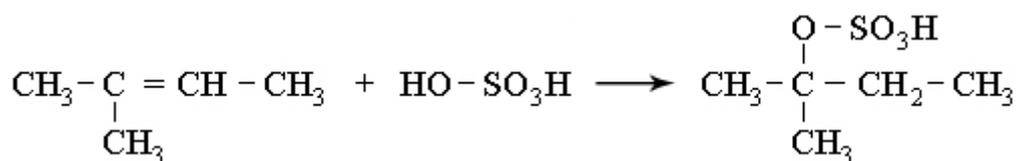
Этилен получается в результате реакции:



Составьте уравнения реакций бромирования этилена, окисления его раствором перманганата калия до этиленгликоля, и горения этилена. Реакции с бромной водой и раствором перманганата калия являются качественными реакциями на кратные связи.

Опыт 2. Действие концентрированной серной кислоты на алкены.

В пробирку налейте 0,5 мл жидкого алкена и столько же концентрированной серной кислоты. Содержимое хорошо перемешайте (*Осторожно!*) и в течение 1-2 минут охладите в стакане со льдом. Смесь разогревается, слой алкена исчезает. Серная кислота взаимодействует с алкенами с образованием алкилсерных кислот:



Опыт 3. Действие концентрированной азотной кислоты на алкены.

В пробирку к 0,5 мл исследуемого алкена прилейте столько же концентрированной азотной кислоты. Содержимое пробирки осторожно перемешайте в течение минуты и охладите в стакане со снегом. Смесь разогревается и становится бурой. В результате реакции образуется сложная смесь, содержащая смолообразные продукты.

Сделайте вывод о реакционной способности алкенов.

Лабораторная работа 4. Алкины (ацетиленовые углеводороды)

Цель работы: изучить лабораторные методы получения алкинов, их физические и химические свойства; изучить качественные реакции на тройную связь.

Задание: получить ацетилен и охарактеризовать его физические свойства; исследовать химическую активность алкинов в реакциях присоединения и окисления; установить взаимосвязь химического поведения алкинов и их электронного строения; сравнить химическую активность алкинов, алкенов и алканов.

Теоретическая часть.

Алкинами называются углеводороды, в молекулах которых имеется одна тройная связь. Атомы углерода, связанные тройной связью, находятся в sp-гибридном состоянии, и молекула алкина имеет линейную форму. Общая формула алкинов $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$. Простейшим представителем является ацетилен C_2H_2 , который имеет наибольшее промышленное значение. В технике его получают пиролизом метана или действием воды на карбид кальция.

Химическая активность алкинов обусловлена наличием кратной – тройной связи, поэтому для алкинов, как и для алкенов, характерны реакции присоединения. Все реакции присоединения, свойственные алкенам, наблюдаются и у алкинов и протекают даже несколько легче, но в целом реакционная способ-

ность алкенов и алкинов близка.

Другой особенностью алкинов является наличие у некоторых из них так называемого ацетиленового атома водорода ($\equiv\text{C}-\text{H}$). Возможен гетеролитический разрыв связи $\equiv\text{C}-\text{H}$ с отщеплением протона, т.е. проявление у незамещенных алкинов кислотных свойств. Поэтому для алкинов, имеющих ацетиленовый атом водорода, возможны реакции замещения атома водорода на другие группы.

Ацетиленовые углеводороды легко окисляются с частичным или полным разрывом молекулы по тройной связи. Реакции окисления протекают гораздо легче и глубже по сравнению с алкенами.

Ход работы

Реактивы и оборудование:

карбид кальция	пробирки
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$, раствор	пробки с газоотводными трубками
бромная вода	штативы
KMnO_4 , раствор 2 %	фильтровальная бумага
дистиллированная вода	

Опыт 1. Получение ацетилена.

В пробирку налейте 2-3 мл дистиллированной воды, опустите небольшой кусочек карбида кальция и сразу закройте пробкой с газоотводной трубкой. С выделяющимся газом проведите качественные реакции. Приведите уравнение реакции взаимодействия карбида кальция с водой.

Опыт 2. Взаимодействие ацетилена с бромом (бромная вода).

Выделяющийся ацетилен пропустите в пробирку с бромной водой. Отметьте происходящие изменения. Приведите уравнение реакции.

Опыт 3. Взаимодействие ацетилена с раствором перманганата калия.

Выделяющийся ацетилен пропустите в пробирку с раствором перманганата калия. Отметьте происходящие изменения. Приведите уравнения реакции.

Опыт 4. Получение ацетиленида меди.

В пробирку с аммиачным раствором хлорида меди(I) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ пропу-

стите ацетилен. Отметьте происходящие изменения, приведите уравнение реакции. Какие свойства ацетилена проявляются в реакции? (Для определения каких ацетиленовых углеводородов можно использовать эту реакцию?) Эту очень чувствительную реакцию применяют для обнаружения следов ацетилена, в том числе при санитарной экспертизе воздуха на предприятиях.

Сравните химическую активность алкинов, алкенов и алканов.

Лабораторная работа 5, 6. Арены (Ароматические углеводороды)

Цель работы: изучить физические и химические свойства ароматических углеводородов; исследовать условия и направление протекания реакций замещения.

Задание: охарактеризовать физические свойства бензола и толуола; исследовать химическую активность аренов в реакциях присоединения и окисления; установить взаимосвязь химического поведения аренов и их электронного строения; установить особенности протекания реакций замещения в незамещенных и замещенных аренах; сравнить химическую активность аренов, алкинов, алкенов и алканов.

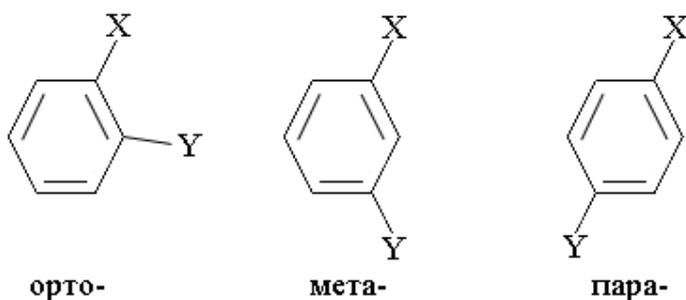
Теоретическая часть.

К классу ароматических углеводородов относятся бензол, его полиядерные аналоги и их алкильные производные. Атомы углерода в молекуле бензола находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. Негибридные $2p$ -орбитали всех атомов углерода, расположенные перпендикулярно плоскости кольца, перекрываются между собой и образуют устойчивую замкнутую электронную систему. Связь между углеродными атомами в молекуле бензола называется *ароматической связью*. Общая формула гомологического ряда бензола C_nH_{2n-6} , при $n \geq 6$.

В промышленности ароматические углеводороды получают путем сухой перегонки каменного угля и из нефти. Синтетическим путем бензол может быть получен при каталитическом (Pt, Pd) дегидрировании циклогексана, а также тримеризацией ацетилена.

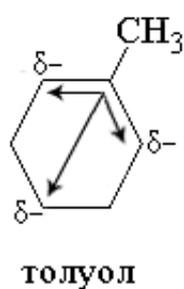
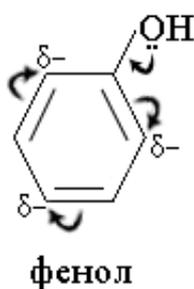
Несмотря на формальную ненасыщенность, бензол проявляет химические

свойства, характерные для предельных углеводородов, т.е. вступает в реакции замещения и устойчив в реакциях присоединения и окисления. Молекула бензола симметрична, и все шесть атомов углерода равноценны. Поэтому в реакциях замещения электрофильная частица может атаковать с равной вероятностью любой из шести атомов углерода. Совсем по-другому идет замещение водорода в бензольном ядре, если там уже имеется заместитель. В зависимости от природы заместителя в монозамещенных ароматических углеводородах в реакциях замещения могут образовываться три типа дизамещенных продуктов:



Различают две группы заместителей.

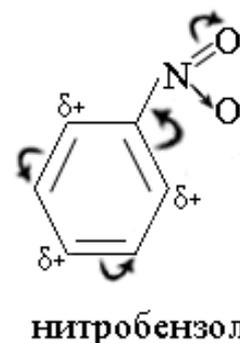
1. Заместители первого рода: $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{R}$, $-\text{Hal}$. Все эти заместители обладают электронодонорными свойствами. Они смещают электронную плотность в сторону кольца, т.е. обладают положительным мезомерным эффектом. В результате такого смещения электронная плотность бензольного кольца увеличивается, что облегчает протекание реакций электрофильного замещения. Поэтому такие заместители называются активирующими. Они ориентируют новый заместитель в *орто*- и *пара*-положения.



ность в сторону кольца, т.е. обладают положительным мезомерным эффектом. В результате такого смещения электронная плотность бензольного кольца увеличивается, что облегчает протекание реакций электрофильного замещения. Поэтому такие заместители называются активирующими. Они ориентируют новый заместитель в *орто*- и *пара*-положения.

Поэтому такие заместители называются активирующими. Они ориентируют новый заместитель в *орто*- и *пара*-положения.

2. Вторая группа – заместители (ориентанты) второго рода: $-\text{NO}_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COR}$, $-\text{COOH}$, $-\text{CCl}_3$, $-\text{NH}_3^+$, $-\text{CHO}$. Эти заместители смещают электронную плотность от бензольного кольца, т.е. обладают электроноакцепторными свойствами и проявляют отрицательный мезомерный эффект. Они дезактивируют бензольное кольцо, затрудняют реакции электрофильного замещения и ориентируют входящий заместитель в *мета*-положение:



Реактивы и оборудование:

бензол	пробирки
толуол	штативы
ксилол	водяная баня
этиловый спирт	стеклянные палочки
диэтиловый эфир	спиртовки
нитробензол	стаканы на 50 мл
бромная вода	стакан со льдом
KMnO ₄ , раствор 2 %	спички
H ₂ SO ₄ , раствор 2 н	резиновые пробки
железные опилки	фильтровальная бумага
H ₂ SO ₄ , конц.	термометр
HNO ₃ , конц.	
растительное масло	
дистиллированная вода	

Опыт 1. Свойства бензола.

Растворимость бензола в различных растворителях.

В три пробирки поместите по 1 мл бензола. В одну пробирку добавьте 2 мл воды, в другую – 2 мл спирта, в третью – 2 мл диэтилового эфира. Содержимое пробирок тщательно взболтайте. Отметьте характер растворения бензола в различных растворителях.

Бензол как растворитель.

В одну пробирку налейте 1 мл бензола, в другую – 1 мл воды. В пробирки поместите по несколько капель растительного масла. Перемешайте содержимое пробирок. Что наблюдаете? На лист фильтровальной бумаги нанесите каплю чистого бензола и рядом каплю раствора жира в бензоле. Что остается на бумаге после высыхания капель?

Действие бромной воды на бензол.

В пробирку поместите 0,5 мл бромной воды и 1 мл бензола. Содержимое энергично взболтайте. Объясните причину наблюдаемого явления.

Действие перманганата калия.

В пробирку поместите 3 мл воды, 1 мл раствора перманганата калия и 2 мл раствора серной кислоты. К полученному раствору добавьте 1 мл бензола и встряхните содержимое пробирки. Отметьте отношение бензола к окислителям.

Температура замерзания бензола.

В стакан с холодной водой и льдом опустите одновременно две пробирки. В одной пробирке содержится 5 мл безводного бензола и термометр, в другой – 5 мл воды. Охлаждающая смесь должна иметь температуру 0°C. Какая жидкость кристаллизуется при охлаждении? Что с ней происходит при комнатной температуре?

Горение бензола.

Каплю бензола на стеклянной палочке внесите в пламя спиртовки. Бензол воспламеняется и горит сильно коптящим пламенем. Сравните с горением метана.

Опыт 2. Окисление гомологов бензола.

В две пробирки поместите по 3 мл воды, 1 мл раствора перманганата калия и 2 мл раствора серной кислоты. Затем в одну из них добавьте 1 мл толуола, а в другую – 1 мл ксилола. Пробирки закройте пробками и энергично встряхивайте в течение 1-2 минут. Что наблюдаете? Напишите уравнения реакций окисления толуола и ксилола.

Опыт 3. Влияние катализаторов на ход бромирования ароматических углеводородов.

Опыт проводят параллельно с бензолом и толуолом.

В две сухие пробирки налейте по 2 мл исследуемого углеводорода и 0,5 мл бромной воды. В одну пробирку добавьте немного железных опилок, во вторую катализатор не добавляйте. Смеси, содержащие толуол, оставьте при комнатной температуре, часто взбалтывая их. Смеси, содержащие бензол, встряхните и нагрейте на водяной бане, а затем пробирки также поставьте в штатив. Наблюдайте различия в скорости и интенсивности изменения окраски бромной воды. Отметьте, какой из двух углеводородов бромруется быстрее и как влияет катализатор на скорость бромирования.

Напишите уравнения реакций бромирования бензола и толуола.

Сравните химическую активность ароматических, предельных и непредельных углеводородов.

Опыт 4. Взаимодействие ароматических углеводородов с концентрированной азотной кислотой.

Получение нитробензола.

В сухую пробирку поместите 2 мл концентрированной азотной кислоты и 3 мл концентрированной серной кислоты. Полученную нитрующую смесь охладите, затем прилейте 1 мл бензола. Пробирку поместите в водяную баню, нагрейте до 50–55 °С и выдержите 2–3 минуты при постоянном встряхивании. После этого вылейте реакционную смесь в заранее приготовленную пробирку с холодной водой. На дно опускается капля тяжелого, чуть желтоватого нитробензола, имеющего характерный запах горького миндаля.

Напишите уравнение реакции получения нитробензола.

Получение нитротолуола.

В пробирке приготовьте нитрующую смесь из 2 мл концентрированной азотной кислоты и 3 мл концентрированной серной кислоты. Затем добавьте в нее 1 мл толуола. Содержимое пробирки энергично встряхните (*Осторожно!*) и через 1–2 минуты реакционную смесь вылейте в пробирку с водой. Отметьте образование продукта реакции нитрования.

Напишите уравнение реакции нитрования толуола.

Получение динитробензола.

В пробирку поместите 2 мл азотной кислоты и 3 мл серной кислоты. К горячей нитрующей смеси прилейте 1 мл нитробензола и нагрейте в кипящей бане при постоянном взбалтывании 4–5 минут. Затем реакционную смесь охладите и вылейте в стаканчик с холодной водой. Динитробензол вначале выпадает в виде тяжелого масла, а затем быстро переходит в кристаллическое состояние.

Напишите уравнение реакции нитрования нитробензола.

Объясните, в каком случае реакция нитрования идет быстрее и почему.

Лабораторная работа 7. Ароматические углеводороды с конденсированными бензольными ядрами

Цель работы: изучить физические и химические свойства ароматических углеводородов с конденсированными ядрами; исследовать условия и направление протекания реакций замещения.

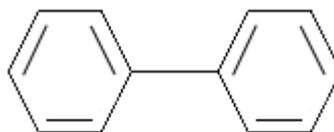
Задание: охарактеризовать физические свойства нафталина и его производных; исследовать их химическую активность в реакциях замещения; установить взаимосвязь химического поведения нафталина и его электронного строения; сравнить особенности химического поведения нафталина и бензола.

Теоретическая часть.

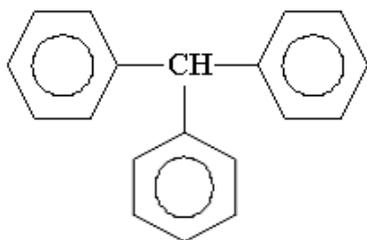
Многоядерными называют ароматические углеводороды, содержащие в молекулах два или более бензольных ядер. Среди них различают: а) ароматические углеводороды с *неконденсированными* (изолированными) бензольными ядрами, в которых каждое ядро изолировано, т.е. не имеет общих с другими ядрами углеродных атомов; б) ароматические углеводороды с *конденсированными* бензольными ядрами; в них два или несколько ядер имеют общие углеродные атомы.

Многоядерные ароматические углеводороды с неконденсированными бензольными ядрами в свою очередь подразделяются на группы в зависимости от способа соединения друг с другом их бензольных ядер.

Простейший многоядерный ароматический углеводород содержит два непосредственно связанных друг с другом остатка бензола, т.е. два фенильных радикала, и называется дифенилом.

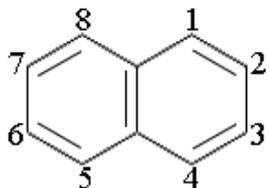


Углеводороды с бензольными ядрами, связанными посредством углеродных атомов, не входящих в цикл, рассматривают как производные ациклических углеводородов, в которых водород замещен ароматическими радикалами. Наибольшее значение имеют производные трифенилметана. Большую группу производных этого углеводорода представляют три-



фениламиновые красители и индикаторы: фенолфталеин, аурин, малахитовый зеленый, кристаллический фиолетовый.

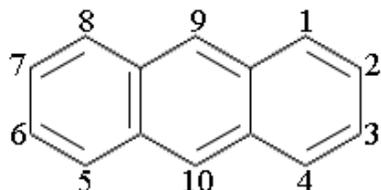
Простейшим ароматическим соединением с конденсированными ядрами является нафталин, $C_{10}H_8$. Нафталин содержится в каменноугольной смоле. При



охлаждении он выделяется в виде твердой кристаллической массы. Электронная плотность в нафталине распределена менее симметрично, чем в бензоле. Это свидетельствует о бли-

зости нафталина к непредельным соединениям. Поэтому говорят о квазиароматичности нафталина. В реакциях нафталин и его производные проявляют, подобно бензолу, ароматические свойства. Для него более характерны реакции замещения. Но благодаря квазиароматичности нафталин легче, чем бензол, вступает в реакции присоединения и окисления.

Антрацен – ароматический углеводород состава $C_{14}H_{10}$, в его молекуле три конденсированных бензольных ядра. Содержится в каменноугольной смоле.



По химическим свойствам антрацен еще больше отличается от бензола, чем нафталин. Наибольшую активность в реакциях проявляет центральное ядро антрацена, и реакции замещения и присоединения идут в первую очередь за счет мезо-

положений. Почти весь добываемый из каменноугольной смолы антрацен путем окисления перерабатывается в антрахинон – исходное вещество для синтеза красителя ализарина и других антрахиноновых красителей.

В высших фракциях каменноугольной смолы содержатся и другие многоядерные ароматические углеводороды с конденсированными ядрами. Фенантрен – углеводород состава $C_{14}H_{10}$, содержащий три конденсированных ядра и отличающийся от антрацена расположением ядер. Углеводороды с четырьмя конденсированными ядрами – это пирен и хризен. Некоторые многоядерные ароматические соединения (например, бензпирен и дибензантрацен с пятью конденсированными ядрами) оказывают вредное действие на организм, вызывая злокачественные опухоли; они были названы канцерогенными веществами (от латинского слова cancer – рак).

Ход работы

Реактивы и оборудование

нафталин	пробирки
H ₂ SO ₄ , конц.	штативы
α-нафтол	водяная баня
β-нафтол	спиртовки
этиловый спирт	спички
хлороформ	держатели
FeCl ₃ , раствор 0,1н	
NaOH, раствор 10%	
дистиллированная вода	

Опыт 1. Сульфирование нафталина.

В пробирку поместите 1 г нафталина и нагрейте его до плавления. После охлаждения к нафталину добавьте 1 мл концентрированной серной кислоты и смесь осторожно нагрейте при встряхивании до образования однородной жидкости. Затем смесь охладите. Добавьте 2-3 мл воды и снова нагрейте. При охлаждении выделяется β-нафталинсульфо кислота. В избытке воды кислота полностью растворяется.

В пробирку поместите 1 г нафталина и 1 мл концентрированной серной кислоты и нагрейте на кипящей водяной бане в течение 10-15 минут. Смесь встряхивайте, возгоняющийся нафталин стряхивайте со стенок обратно в жидкость. После растворения нафталина смесь охладите и осторожно добавьте к ней 2-3 мл воды. Образующаяся α-нафталинсульфо кислота полностью растворяется.

Напишите уравнения сульфирования нафталина. Объясните влияние температуры реакции на место вступления сульфогруппы в ароматическое кольцо нафталина. Обратите внимание на различие свойств α- и β-сульфо кислот нафталина.

Опыт 2. Отличительные реакции α- и β-нафтолов.

Нафтолы плохо растворимы в воде. Поэтому используют их спиртовые

растворы. Поместите в пробирку несколько кристаллов α -нафтола. Обратите внимание на его специфический запах. Прибавьте для растворения несколько капель этилового спирта, а затем 1 каплю 0,1 н раствора хлорида железа(III). Появляется грязно-фиолетовое окрашивание. От добавления следующей капли раствора хлорида железа(III) окрашивание усиливается, затем выпадают темно-фиолетовые хлопья.

Проделайте аналогичную реакцию с β -нафтолом. Убедитесь, что при добавлении хлорида железа(III), в отличие от α -нафтола, получается слабое желтовато-зеленое окрашивание, а затем беловатый осадок.

Опыт 3. Качественная реакция на β -нафтол.

В пробирке растворите 0,1 г β -нафтола в 2,5 мл 10% раствора гидроксида натрия, прибавьте 0,5 мл хлороформа. Смесь сильно встряхните. При этом раствор сначала окрашивается в синий цвет, затем – в зеленый и, наконец, в коричневатый.

Сравните химическую активность нафталина и бензола.

Лабораторная работа 8. Галогенопроизводные углеводородов

Цель работы: изучить методы получения, физические и химические свойства галогенопроизводных предельных углеводородов; изучить качественные реакции на галогенопроизводные.

Задание: охарактеризовать физические свойства галогенопроизводных предельных углеводородов; исследовать их химическую активность в реакциях замещения; установить взаимосвязь химического поведения галогенопроизводных углеводородов и их электронного строения; сравнить химическую активность галогена, связанного с бензольным кольцом и находящегося в боковой цепи.

Теоретическая часть.

Галогенопроизводные углеводородов образуются в результате замещения в молекулах углеводородов одного или нескольких атомов водорода на галоген. В зависимости от числа водородных атомов в углеводороде, замещенных на га-

логены, различают моно- ди- и полигалогенопроизводные. В зависимости от строения радикала, связанного с галогеном, галогенопроизводные могут быть предельными, непредельными и ароматическими. В зависимости от типа галогена различают фтор-, хлор-, бром- и йодпроизводные. Кроме того, в зависимости от положения атома галогена галогенопроизводные бывают первичные, вторичные и третичные.

Галогенопроизводные получают реакциями галогенирования алканов и аренов, присоединением галогенов и галогеноводородов к непредельным соединениям, замещением на галоген гидроксильной группы в спиртах.

Галогенопроизводные проявляют высокую химическую активность благодаря полярности связи C–Hal. Атом галогена может легко замещаться на другие функциональные группы, в связи с чем галогенопроизводные углеводородов широко используются в органическом синтезе в качестве алкилирующих агентов. Галогенопроизводные вступают в реакции замещения галогена на гидроксогруппу (реакция щелочного гидролиза), аминогруппу, цианогруппу, нитрогруппу и др. Кроме того, галогенопроизводные углеводородов вступают в реакции отщепления галогенов и галогеноводородов с образованием непредельных соединений.

Способность атома галогена к замещению зависит от природы связанного с ним радикала. Так, галогенопроизводные алканов характеризуются высокой реакционной способностью. В то же время в ароматических галогенопроизводных можно отметить очень высокую прочность связывания атома галогена с бензольным кольцом (благодаря совместному действию положительного мезомерного и отрицательного индукционного эффектов). Поэтому подвижность галогена очень низка, что является причиной его низкой активности в реакциях замещения.

Галогенопроизводные углеводородов находят широкое применение не только в органическом синтезе, но и в качестве растворителей, хладагентов, в производстве полимеров, химических волокон, строительных материалов и др.

Реактивы и оборудование

спирт этиловый	пробирки
H ₂ SO ₄ , конц.	штативы
KBr	держатели
хлороформ	пробки с газоотводными трубками
хлорбензол	спиртовки
хлористый бензил	медная проволока
AgNO ₃ , раствор 0,1н	спички
натрий металлический	пинцет
дистиллированная вода	фильтровальная бумага

Ход работы

Опыт 1. Получение бромистого этила

В пробирку осторожно налейте 3 мл спирта и 2 мл концентрированной серной кислоты. Добавьте 0,5 г порошка бромида калия (1 см). Закройте пробирку пробкой с газоотводной трубкой, укрепите ее наклонно в лапке штатива. Конец газоотводной трубки погрузите в пробирку-приемник, содержащую 1–2 мл воды и помещенную в стакан с холодной водой. Осторожно нагревайте пробирку до исчезновения кристаллов бромида калия. Не допускайте сильного кипения и следите, чтобы не происходило засасывания жидкости из приемника. По окончании нагревания сначала выньте газоотводную трубку, а затем уберите нагрев. В пробирке под слоем холодной воды образуется слой тяжелой маслянистой жидкости – бромистого этила.

Оставьте образовавшийся бромистый этил для опыта № 2а.

Напишите уравнение реакции образования бромистого этила.

Опыт 2. Качественное определение галогена

а) Проба Бейльштейна

Присутствие галогена в органическом веществе можно установить пробой Бейльштейна: при нагревании галогенсодержащего вещества на прокаленной медной проволоке (при прокаливании медь покрывается черным оксидом меди CuO, играющим роль окислителя) образуется летучая соль меди, окрашивающая пламя в зеленый цвет.

Прокалите конец медной проволоки в пламени спиртовки до прекращения окрашивания пламени и образования на поверхности черного оксида меди(II). Запишите уравнение образования оксида меди(II). Поместите на поверхность спирали 1–2 капли дихлорэтана, хлороформа или другого галогенопроизводного и внесите в пламя. Запишите наблюдения, сделайте вывод.

б) Метод Степанова

Определение галогена в органическом веществе основано на его восстановлении водородом в момент выделения. Галоген отщепляется в виде аниона и открыть его можно с помощью качественной реакции с нитратом серебра.

В пробирку налейте 2–3 мл этилового спирта и добавьте несколько капель хлороформа или другого галогенсодержащего органического вещества. В полученную смесь поместите кусочек металлического натрия величиной с небольшую горошину (*Осторожно! Берите натрий только пинцетом!*). В результате взаимодействия этилового спирта с металлическим натрием выделяется водород, который участвует в восстановлении хлороформа. После окончания реакции и полного растворения натрия в пробирку добавьте несколько капель 0,1н раствора нитрата серебра. Что наблюдаете? Напишите уравнения происходящих реакций.

Опыт 3. Сравнение химической активности галогена, находящегося в бензольном кольце и боковой цепи

В одну пробирку налейте 1 мл хлорбензола, а в другую – 1 мл хлористого бензила. В обе пробирки добавьте по 5 мл дистиллированной воды и осторожно нагрейте на спиртовке до кипения при встряхивании. К горячим растворам прибавьте по 1 мл 0,1н раствора нитрата серебра. Что наблюдаете? Объясните происходящие явления. Напишите уравнения реакций. Сделайте вывод о прочности связывания галогена с бензольным ядром.

Лабораторная работа 9. Спирты

Цель работы: изучить физические и химические свойства предельных одноатомных и многоатомных спиртов; изучить качественную реакцию на многоатомные спирты.

Задание: охарактеризовать физические свойства одноатомных спиртов; исследовать их химическую активность в реакциях замещения, окисления; установить взаимосвязь химического поведения спиртов и электронного строения; сравнить особенности химического поведения одноатомных и многоатомных спиртов.

Теоретическая часть.

Спирты (алкоголи) – это производные углеводородов, в молекулах которых один или несколько атомов водорода замещены на соответствующее число гидроксильных групп –ОН. По строению углеводородного радикала различают предельные, непредельные и ароматические спирты. По числу гидроксильных групп в молекуле различают одно- и многоатомные спирты. Общая формула гомологического ряда предельных одноатомных спиртов $C_nH_{2n+1}OH$. Систематическое название гомологического ряда – алканолаы.

Спирты могут быть получены каталитическим присоединением воды к этиленовым углеводородам (гидратация алкенов). Одноатомные спирты также получают при щелочном гидролизе моногалогенопроизводных углеводородов при нагревании. Еще одним способом получения спиртов является восстановление карбонильных соединений. Окислением этиленовых углеводородов в водных растворах можно получить двухатомные спирты (реакция Вагнера).

Химические свойства спиртов определяются реакционной способностью гидроксильной группы и строением связанного с ней углеводородного радикала. У многоатомных спиртов сохраняются все свойства спиртового гидроксила. Отличия состоят в том, что в реакции участвует одна или более гидроксогрупп, в результате могут получаться полные или неполные производные.

Спирты – вещества нейтральные, но в незначительной степени они проявляют амфотерные свойства. Атом водорода гидроксильной группы, обладая некоторой подвижностью, способен замещаться на активный металл; спирты при этом проявляют кислые свойства. У многоатомных спиртов кислотные свойства выражены сильнее, чем у одноатомных за счет большей подвижности атомов водорода соседних гидроксогрупп. Поэтому многоатомные спирты могут обра-

зовывать соли (гликоляты, глицераты) не только с активными металлами, но и с их оксидами, гидроксидами, а также с ионами тяжелых металлов. Образование солей с ионами меди(II) является качественной реакцией на многоатомные спирты, так как образующееся комплексное соединение имеет интенсивную васильковую окраску.

При действии водоотнимающих средств (нагревание с концентрированной серной кислотой) спирты теряют молекулу воды. В зависимости от температуры реакции и количественных соотношений спирта и кислоты возможны два случая дегидратации. При нагревании (130–150 °С) избытка спирта с концентрированной серной кислотой протекает *межмолекулярная дегидратация*, путем выделения молекулы воды за счет гидроксильных групп двух молекул спирта. При этом образуется простой эфир. При более высоких температурах (150–170 °С) и избытке серной кислоты отщепление воды происходит внутримолекулярно, то есть за счет одной молекулы спирта, с образованием алкена.

Кислород воздуха окисляет спирты только при высокой температуре. При этом они горят: низшие (метиловый, этиловый) – почти несветящим, высшие – более ярким коптящим пламенем. Возможно также умеренное окисление спиртов. Первичные спирты окисляются до альдегидов, при дальнейшем окислении – до карбоновых кислот. Окислителями служат кислые растворы перманганата или бихромата калия, хромовая кислота, концентрированная азотная кислота. Вторичные спирты окисляются в более жестких условиях до кетонов. Третичные спирты окисляются трудно, с разрывом углеродной цепи и образованием смеси карбоновых кислот и кетонов.

Реактивы и оборудование

этиловый спирт	пробирки
пропиловый спирт	пинцеты
бутиловый спирт	спиртовки
изоамиловый спирт	спички
глицерин	держатели
CuSO ₄ , безводный	стаканы

металлический натрий

пробки с газоотводными трубками

фенолфталеин, 1% раствор в спирте

медная проволока

$K_2Cr_2O_7$, кристаллический

NaOH, раствор 10%

$CuSO_4$, раствор 2%

H_2SO_4 , конц.

$KMnO_4$, раствор 2%

дистиллированная вода

Ход работы

Опыт 1. Сравнение растворимости спиртов в воде

В четыре пробирки налейте по 3 мл воды и добавьте в них по 1 мл этилового, пропилового, бутилового и изоамилового спиртов. Пробирки встряхните и дайте отстояться. Сделайте вывод о растворимости спиртов в воде. Объясните влияние строения радикала на растворимость спиртов в воде.

Опыт 2. Обнаружение воды в спирте и обезвоживание спирта

В сухую пробирку поместите немного порошка безводного сульфата меди и добавьте 2 мл этилового спирта. Пробирку встряхните и слегка нагрейте над пламенем спиртовки. Почему изменяется цвет сульфата меди? Полученный абсолютный этиловый спирт перелейте в сухую пробирку и используйте для получения алкоголята натрия (опыт 3).

Опыт 3. Образование и гидролиз алкоголята натрия

В обезвоженный этиловый спирт, полученный в предыдущем опыте, погружите кусочек металлического натрия размером с горошину (очищенный от оксидного слоя и отжатый от керосина). **Осторожно! Берите натрий только пинцетом!** Для предотвращения разогревания смеси и закипания спирта пробирку охладите в стакане с холодной водой. Когда начнет выделяться газ, к отверстию пробирки поднесите горящую спичку. Выделяющийся газ образует с воздухом смесь, вспыхивающую с характерным резким звуком. После полного растворения натрия концентрированный раствор алкоголята при охлаждении

кристаллизуется.

В ту же пробирку добавьте 2 мл воды и 1-2 капли фенолфталеина. Объясните, почему изменяется окраска фенолфталеина. Какие свойства спиртов (кислотные, основные) проявляются в реакции с металлическим натрием? Напишите уравнения реакций.

Опыт 4. Окисление спиртов

а) Окисление этилового спирта оксидом меди

В сухую пробирку поместите 1-2 мл этилового спирта. Спираль из медной проволоки нагрейте в пламени горелки до появления черного налета оксида меди. Горячую спираль опустите в пробирку с этиловым спиртом. Спирт бурно вскипает, появляется характерный запах уксусного альдегида (запах зеленых яблок), а медная спираль становится розовой вследствие восстановления оксида меди.

б) Окисление изоамилового спирта хромовой смесью

В смесь, состоящую из 6 капель концентрированной серной кислоты и 3 капель изоамилового спирта, внесите 0,5 г измельченного дихромата калия $K_2Cr_2O_7$. Встряхните смесь, поставьте пробирку в штатив и добавьте 0,5 мл воды (**Осторожно! Смесь сильно разогревается**). Цвет раствора меняется с оранжевого на зеленый, одновременно ощущается сладковатый запах изовалерианового альдегида. Далее появляется неприятный запах изовалериановой кислоты (запах испорченного сыра).

Объясните результаты опытов. Приведите уравнения реакций окисления этилового и изоамилового спирта.

Опыт 5. Качественная реакция многоатомных спиртов. Взаимодействие глицерина с гидроксидом меди

Налейте в пробирку 2 мл 10%-го раствора гидроксида натрия и 0,5 мл раствора сульфата меди. К образовавшемуся студенистому осадку голубого цвета добавьте 0,5 мл глицерина и встряхните пробирку.

Отметьте происходящие изменения и объясните их. Напишите уравнения реакций.

Лабораторная работа 10. Простые эфиры

Цель работы: изучить методы получения, физические и химические свойства простых эфиров.

Задание: получить диэтиловый эфир и охарактеризовать его физические свойства; исследовать химическую активность простых эфиров в реакциях замещения, окисления; установить взаимосвязь химического поведения простых эфиров и электронного строения; сравнить особенности химического поведения простых эфиров и спиртов.

Теоретическая часть.

Простые эфиры – это производные спиртов, образованные в результате замещения водорода гидроксильной группы на углеводородный радикал. Общая формула простых эфиров:



В первом случае оба радикала одинаковые, а во втором – разные. Простые эфиры с различными радикалами называются смешанными. Для простых эфиров характерен кислородный мостик –O– между двумя углеводородными радикалами.

Простые эфиры в природе не встречаются. Их получают синтетическим путем. Они образуются в результате межмолекулярной дегидратации спиртов, которая протекает при нагревании (130-150 °С) в присутствии концентрированной серной кислоты. Другой способ – взаимодействие алкоголятлов с галогенопроизводными.

Эфиры плохо растворимы в воде, хорошо – в органических растворителях. Их плотность ниже 1. Они обладают характерным приятным запахом.

Простые эфиры – нейтральные и инертные соединения. Они не гидролизуются и не разлагаются водой на исходные спирты. Безводные (абсолютные) эфиры на холоду не реагируют с металлическим натрием, хлоридом фосфора и большинством разбавленных минеральных кислот.

Простые эфиры проявляют очень слабые основные свойства благодаря неподеленной электронной паре кислорода. При взаимодействии с сильными

минеральными кислотами они образуют соли оксония. Простые эфиры могут расщепляться концентрированными галогеноводородными кислотами или при нагревании в присутствии концентрированной серной кислоты.

При нагревании металлический натрий расщепляет простые эфиры с образованием алкоголята и натрийорганического соединения.

Наиболее важным представителем простых эфиров является диэтиловый эфир $C_2H_5-O-C_2H_5$. Он применяется в качестве растворителя (животных и растительных жиров, природных и синтетических смол, алкалоидов), в производстве бездымного пороха, коллодия, искусственного шелка, как экстрагент для разделения плутония и продуктов его деления при получении и переработке ядерного горючего, при выделении урана из руд. В медицине его используют для наркоза, усиления сердечной деятельности, как анестезирующее средство.

Реактивы и оборудование

этиловый спирт	пробирки
диэтиловый эфир	пинцеты
<i>n</i> -бензохинон, насыщенный водный раствор	спиртовки
бромная вода	спички
H_2SO_4 , конц.	держатели
HCl , конц.	водяная баня
металлический натрий	корковые пробки
$KMnO_4$, раствор 2%	часовые стекла
$NaOH$, раствор 10%	широкие пробирки
дистиллированная вода	газоотводные трубки
лед	бумажные фильтры
	стеклянные палочки

Ход работы

Опыт 1. Образование диэтилового эфира

В пробирке смешайте 1 мл этилового спирта и 1 мл концентрированной серной кислоты. Сильно разогревшуюся смесь **осторожно** нагрейте в пламени спиртовки до начала кипения. При этом не обнаруживается ни образования го-

рючих паров, ни появления запаха эфира. Удалив нагретую пробирку от горелки, осторожно прилейте к смеси еще 5-10 капель спирта. Образующийся диэтиловый эфир обнаруживается по запаху.

Закройте пробирку пробкой с газоотводной трубкой и снова нагрейте пробирку, подожгите выделяющийся эфир. Напишите уравнение реакции получения диэтилового эфира.

Опыт 2. Экстракция эфиром

В пробирку налейте 3 мл водного раствора *n*-бензохинона и 1,5 мл диэтилового эфира. Пробирку закройте корковой пробкой и встряхните. Поставьте пробирку в штатив. Жидкость расслаивается, желтая окраска *n*-бензохинона переходит в верхний (эфирный) слой. Перенесите несколько капель эфирного раствора *n*-бензохинона на часовое стекло. После испарения эфира на стекле остаются желтые игольчатые кристаллы *n*-бензохинона.

Опыт 3. Химические свойства простых эфиров

В три сухие пробирки налейте по 1 мл диэтилового эфира. В первую пробирку добавьте несколько капель бромной воды, во вторую – несколько капель раствора перманганата калия, в третью – маленький кусочек металлического натрия. Встряхните содержимое всех пробирок. Остатки металлического натрия растворите в небольшом количестве этилового спирта. Сделайте вывод о реакционной способности простых эфиров.

Опыт 4. Взаимодействие диэтилового эфира с минеральными кислотами

В сухую пробирку налейте 2 мл концентрированной серной кислоты, в другую – 2 мл концентрированной соляной кислоты. Охладите пробирки в стакане с ледяной водой. Осторожно добавьте в каждую пробирку по 1 мл охлажденного эфира (по каплям при встряхивании и охлаждении). Всплывает слой эфира, увеличивающийся при добавлении в пробирки нескольких капель 10% раствора гидроксида натрия. Напишите уравнения реакций образования солей оксония и их гидролиза в щелочной среде.

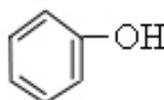
Лабораторная работа 11. Фенолы

Цель работы: изучить физические и химические свойства одноатомных и многоатомных фенолов; сравнить химическое поведение спиртов и фенолов.

Задание: охарактеризовать физические свойства фенолов; исследовать химическую активность фенолов в реакциях замещения и окисления; установить взаимосвязь химического поведения фенолов и электронного строения; сравнить особенности химического поведения фенолов и спиртов.

Теоретическая часть.

Фенолы – это производные ароматических углеводородов, в которых один или несколько атомов водорода бензольного ядра замещены на гидроксильную группу. В зависимости от количества гидроксильных групп в ядре различают одно-, двух-, трехатомные фенолы. Простейший представитель класса – фенол.



фенол, гидроксibenзол, бензенол

Природным источником фенола и крезолов служит каменный уголь. Большую часть фенолов получают синтетическими способами. Синтез на основе кумола (изопропилбензола) имеет промышленное значение и ценен тем, что позволяет одновременно получать два технически важных продукта (фенол и ацетон) из дешевого сырья (нефть, газы крекинга нефти). В основе промышленных методов получения фенолов также лежит реакция щелочного плавления солей ароматических сульфокислот. В технике получают фенол гидролизом ароматических галогенопроизводных.

Фенолы – обычно кристаллические бесцветные вещества, но легко окисляются и могут быть окрашены за счет продуктов окисления, трудно растворимые в воде.

По своему строению фенолы аналогичны спиртам. Однако гидроксогруппа и связанное с ней бензольное ядро оказывают сильное влияние друг на друга, что обуславливает специфичность свойств фенолов. Атом водорода гидроксильной группы может отщепляться в виде протона с образованием фенолят-иона.

В свою очередь реакционная способность бензольного ядра под влиянием гидроксильной группы в реакциях электрофильного замещения резко повышается по сравнению с незамещенным бензолом. Ядро обогащается электронной плотностью, избыток отрицательного заряда концентрируется в орто- и пара- положениях по отношению к гидроксильной группе, поэтому реакции S_E типа протекают у фенолов гораздо легче. Повышенная электронная плотность в ядре фенола делает его чувствительным к воздействию окислителей.

Фенол в больших количествах используется для получения пластических масс (конденсация с формальдегидом). На основе фенолформальдегидных смол готовят лаки и пленкообразователи, связующие и клеи, наполнители, пропиточные материалы и пенопласты, стабилизаторы полимерных материалов и синтетические дубильные вещества. Фенол применяется в производстве анилина, лекарственных препаратов, красителей, взрывчатых веществ, индикаторов, пестицидов.

Реактивы и оборудование

фенол	пробирки
пирокатехин	спиртовки
резорцин	спички
гидрохинон	держатели
нафтол	синяя лакмусовая бумага
Na_2CO_3 , раствор 2н.	
NaHCO_3 , раствор 2н.	
бромная вода	
FeCl_3 , раствор 10%	
NaOH , раствор 10%	
H_2SO_4 , раствор 10 %	
KMnO_4 , раствор 2%	
дистиллированная вода	

Ход работы

Опыт 1. Растворимость и кислотный характер фенолов

Опыт проводят одновременно с фенолом, пирокатехином, резорцином, гидрохиноном.

К 0,5 г исследуемого фенола добавьте 4 мл воды и встряхните. Если продукт не растворяется полностью, нагрейте смесь до кипения, затем охладите, отметьте наблюдаемые изменения. Испытайте реакцию полученных растворов на лакмус, помещая каплю каждого из них на синюю лакмусовую бумагу.

Водные растворы фенолов используйте для следующих опытов.

Опыт 2. Образование и разложение фенолятов

а) К 0,1 г фенола добавьте 1 мл раствора гидроксида натрия. Постепенно происходит растворение фенола. К полученному раствору прилейте разбавленную серную кислоту. Наблюдается помутнение раствора.

Напишите уравнение реакции образования фенолята натрия. Объясните причину помутнения смеси при взаимодействии с серной кислотой.

б) В две пробирки поместите по 0,1 г фенола. В одну при встряхивании добавьте 2 мл раствора карбоната натрия, а в другую – 2 мл раствора гидрокарбоната натрия. Наблюдается ли растворение фенола и образование однородной жидкости в обеих пробирках?

Напишите уравнение реакции карбоната натрия с фенолом. Какие свойства проявляет фенол при взаимодействии со щелочами и карбонатом натрия?

Опыт 3. Бромирование фенолов

К 1 мл водного раствора каждого из исследуемых фенолов (фенола, нафтола, пирокатехина, резорцина, гидрохинона) добавьте по каплям бромную воду и отметьте наблюдаемые изменения.

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

Опыт 4. Взаимодействие фенолов с хлоридом железа(III)

Приготовьте по 2 мл водных растворов фенола, пирокатехина, резорцина, гидрохинона. В каждую пробирку добавьте несколько капель раствора хлорида железа(III).

Раствор пирокатехина окрашивается в изумрудно-зеленый цвет, растворы фенола и резорцина – в фиолетовый. Раствор гидрохинона сначала зеленеет, затем буреет и при стоянии из него выпадают красивые темно-зеленые игольчатые кристаллы хингидрона.

Опыт 5. Окисление фенола

К 1 мл водного раствора фенола добавьте 1 мл раствора карбоната натрия. Затем при встряхивании прилейте по каплям раствор перманганата калия. Раствор обесцвечивается и выпадает бурый осадок. Объясните изменение окраски.

Лабораторная работа 12. Альдегиды, кетоны

Цель работы: изучить физические и химические свойства карбонильных соединений; сравнить химическое поведение альдегидов и кетонов; изучить качественные реакции на альдегидную группу.

Задание: получить уксусный альдегид и охарактеризовать его физические свойства; исследовать химическую активность альдегидов и кетонов в реакциях присоединения и окисления; установить взаимосвязь химического поведения карбонильных соединений и их электронного строения.

Теоретическая часть.

Альдегиды и кетоны относятся к карбонильным соединениям – органическим веществам, в молекулах которых имеется группа $>C=O$ (карбонил или оксогруппа). В альдегидах карбонильная группа связана с одним углеводородным радикалом: $R-CH=O$. Функциональная группа $-CH=O$ называется альдегидной. В кетонах карбонильная группа связана с двумя углеводородными радикалами: $R_2C=O$, $R-CO-R'$. Функциональная группа $>C=O$ называется кето-группой.

Наиболее универсальный способ – окисление спиртов, при этом из первичных спиртов образуются альдегиды, а из вторичных – кетоны. Другой способ – каталитическая гидратация алкинов. Еще одним методом получения кар-

бонильных соединений является пиролиз кальциевых или бариевых солей карбоновых кислот. Если в составе соли присутствует остаток муравьиной кислоты, то при пиролизе образуется альдегид, а если входят остатки других кислот, образуется кетон. Альдегиды и кетоны получают также гидролизом дигалогенопроизводных действием водного раствора щелочи. Если оба атома галогена находятся у первого углеродного атома, образуются альдегиды, а если у других – кетоны.

Альдегиды и кетоны характеризуются высокой реакционной способностью. Большая часть их реакций обусловлена наличием карбонильной группы. Важнейшими реакциями альдегидов являются реакции нуклеофильного присоединения по двойной связи карбонильной группы. Во всех случаях кетоны менее реакционноспособны, чем альдегиды.

Для альдегидов и кетонов возможна конденсация, проходящая между двумя молекулами одного и того же соединения. При такой конденсации альдегидов двойная связь одной из молекул раскрывается, образуется соединение, содержащее одновременно альдегидную и ОН-группу, называемое альдолом (альдегидоспирт). Протекающую конденсацию называют соответственно альдольной; эту реакцию катализируют основания. Полученный альдоль может далее конденсироваться с образованием двойной связи С=С и выделением конденсационной воды. В итоге получается ненасыщенный альдегид. Такую конденсацию называют кротоновой по названию первого соединения в ряду ненасыщенных альдегидов. Кетоны также способны участвовать в альдольной конденсации, а вторая стадия – кротоновая конденсация – для них затруднена.

Альдегиды и кетоны представляют собой как бы промежуточные соединения между спиртами и карбоновыми кислотами: восстановление приводит к спиртам, а окисление – к карбоновым кислотам.

Окисление альдегидов до карбоновых кислот проходит достаточно легко в присутствии O_2 или при действии слабых окислителей – таких как аммиачный раствор гидроксида серебра. Эта реакция сопровождается образованием серебряного зеркала на внутренней поверхности пробирки, ее используют для каче-

ственного обнаружения альдегидной группы. Еще одной характерной реакцией является окисление альдегидов гидроксидом меди(II) (реактивом Фелинга). При этом альдегид окисляется до кислоты, а гидроксид меди(II) (голубого цвета) восстанавливается до гидроксида меди(I) (желтого цвета), который разлагается на воду и оксид меди(I) (красного цвета).

В отличие от альдегидов кетоны более устойчивы к окислению. Кислород воздуха и слабые окислители не окисляют кетоны. Кетоны не дают реакции "серебряного зеркала" и не реагируют с гидроксидом меди(II). При действии сильных окислителей в жестких условиях углеродная цепь молекулы кетона разрушается рядом с карбонильной группой и образуются кислоты (иногда кетоны в зависимости от строения исходного кетона) с меньшим числом атомов углерода.

Способность альдегидов и кетонов участвовать в различных превращениях определила их основное применение в качестве исходных соединений для синтеза разнообразных органических веществ: спиртов, карбоновых кислот и их ангидридов, лекарственных препаратов (уротропин), полимерных продуктов (фенолоформальдегидные смолы, полиформальдегид), в производстве всевозможных душистых веществ (на основе бензальдегида) и красителей.

Реактивы и оборудование

этиловый спирт	пробирки
ацетон	спиртовки
H ₂ SO ₄ , раствор 10%	спички
нитропруссид натрия Na ₂ [Fe(CN) ₅ NO], раствор 2 %	держатели
K ₂ Cr ₂ O ₇ кристаллический	штативы
NaOH, раствор 10 %	водяная баня
CH ₃ COOH, раствор 10%	стаканы
реактив Фелинга	стеклянные палочки
солянокислый фенилгидразин, насыщ. раствор	пипетки
ацетат натрия CH ₃ COONa, кристаллический	пробки с газоотвод-
дистиллированная вода, лед	ными трубками

Ход работы

Опыт 1. Образование ацетальдегида при окислении спирта

В пробирку насыпьте 0,5 г дихромата калия $K_2Cr_2O_7$, добавьте 2 мл раствора серной кислоты, 2 мл этилового спирта и встряхните смесь. Наблюдается разогревание и изменение окраски смеси. Закройте пробирку газоотводной трубкой, закрепите пробирку наклонно в лапке штатива. Погрузите конец газоотводной трубки в пробирку-приемник, содержащий 3 мл холодной воды. Приемник поместите в стаканчик с ледяной водой. Осторожно нагрейте реакционную смесь в пламени горелки, регулируя равномерное кипение смеси, избегая выброса. В течение трех минут объем жидкости в приемнике увеличивается вдвое, после чего прекратите нагревание. Отгон в приемнике имеет резкий запах уксусного альдегида. Полученный раствор используйте в последующих опытах.

Опыт 2. Цветная реакция на ацетон

В маленькую пробирку внесите 1 каплю раствора нитропруссиды натрия, 5 капель воды, 1 каплю ацетона. При добавлении 1 капли раствора гидроксида натрия смесь окрашивается в красный цвет, который при добавлении 1 капли раствора уксусной кислоты CH_3COOH принимает вишнево-красный оттенок.

Опыт 3. Взаимодействие альдегидов и кетонов с реактивом Фелинга

В две пробирки налейте по 2 мл раствора фелинговой жидкости. К одной части прилейте 1 мл раствора полученного уксусного альдегида, ко второй – 1 мл ацетона. Обе пробирки нагрейте на водяной бане.

Отметьте происходящие изменения, приведите уравнения реакций, сделайте вывод.

Опыт 4. Взаимодействие уксусного альдегида с фенилгидразином

В пробирку налейте 3 мл насыщенного раствора солянокислого фенилгидразина. К раствору добавьте несколько кристалликов ацетата натрия CH_3COONa и хорошо встряхните. Затем добавьте несколько капель уксусного альдегида. Отметьте происходящие изменения, приведите уравнение реакции, сделайте вывод.

Опыт 5. Альдольно-кетоновая конденсация уксусного альдегида

В пробирку поместите 0,5 мл уксусного альдегида и 0,5 мл раствора гидроксида натрия. Осторожно нагрейте содержимое пробирки до кипения. Жидкость постепенно приобретает резкий запах, желтеет и буреет, на дне пробирки выделяется полужидкая «альдегидная смола». Приведите уравнение реакции.

Лабораторная работа 13. Карбоновые кислоты и их производные

Цель работы: изучить физические и химические свойства карбоновых кислот; сравнить химическое поведение карбоновых и минеральных кислот.

Задание: исследовать химическую активность карбоновых кислот в реакциях замещения; установить взаимосвязь химического поведения карбоновых кислот и их электронного строения; сравнить кислотные свойства спиртов, одноосновных и многоосновных карбоновых кислот и минеральных кислот.

Теоретическая часть.

Карбоновые кислоты – это органические соединения, производные углеводов, содержащие одну или несколько карбоксильных групп –COOH. По числу карбоксильных групп кислоты подразделяются на одноосновные (монокарбоновые) и многоосновные (дикарбоновые, трикарбоновые и т.д.).

По характеру углеводородного радикала различают кислоты: предельные, непредельные и ароматические.

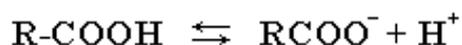
Низшие представители гомологического ряда предельных одноосновных кислот при обычных условиях представляют собой летучие бесцветные жидкости, обладающие характерным острым запахом. Средние представители этого гомологического ряда – вязкие, "маслообразные" жидкости; начиная с C₁₀, – твердые вещества.

Методы получения карбоновых кислот многочисленны. Окислением первичных спиртов и альдегидов получают карбоновые кислоты с тем же числом атомов углерода. Также карбоновые кислоты получают реакциями гидролиза тригалогензамещенных углеводов или нитрилов.

Разнообразие химических свойств карбоновых кислот обусловлено осо-

бенностями электронного строения карбоксильной группы, которая сочетает в себе две функциональные группы - карбонил и гидроксил. Взаимное влияние этих двух групп в составе карбоксильной группы изменяет их свойства. Поэтому для карбоновых кислот характерны иные химические реакции, нежели для спиртов и карбонильных соединений.

Кислотные свойства проявляют соединения, способные отдавать катионы водорода. В водном растворе карбоновые кислоты диссоциируют на ионы:



Как правило, карбоновые кислоты слабее минеральных. В гомологическом ряду карбоновых кислот кислотные свойства уменьшаются. Самыми сильными кислотами являются муравьиная и уксусная кислоты. Высшие кислоты имеют очень слабые кислотные свойства. Дикарбоновые кислоты сильнее монокарбоновых.

Кислотные свойства выражаются в способности карбоновых кислот к образованию солей. Так как кислотные свойства кислот выше, чем у спиртов, они способны реагировать не только с активными металлами, но и с основными оксидами, основаниями и солями слабых кислот.

В результате замещения гидроксогруппы образуются функциональные производные карбоновых кислот: галогенангидриды, ангидриды, сложные эфиры, амиды.

Карбоновые кислоты при действии восстановителей в присутствии катализаторов способны превращаться в альдегиды, спирты и даже углеводороды.

Карбоновые кислоты широко распространены в природе в свободном состоянии и в виде производных (главным образом сложных эфиров). Карбоновые кислоты, их производные, а также многочисленные соединения, содержащие наряду с карбоксильной и другие функциональные группы, находят разнообразное практическое применение: при крашении и печатании тканей; в производстве ацетилцеллюлозы; как сырьё для производства мыла, лаков и красок, поверхностно-активных веществ, как эмульгаторы в производстве каучуков, как пластификаторы в производстве резин и др.

Реактивы и оборудование

муравьиная кислота	пробирки
ледяная уксусная кислота	спиртовки
акриловая кислота	спички
винная кислота	держатели
янтарная кислота	штативы
стеариновая кислота	предметные стекла
щавелевая кислота	пробки с газоотводными трубками
пропиловый спирт	индикаторная бумага
NaHCO_3 , раствор 2н	стеклянные палочки
NaOH , раствор 10%	пипетки
этиловый спирт	
H_2SO_4 , конц.	
NaCl , насыщенный раствор	
диэтиловый эфир щавелевой кислоты	
NH_4OH , конц.	
дистиллированная вода	

Ход работы

Опыт 1. Растворимость в воде карбоновых кислот и их солей

Поместите в пробирки по несколько капель или кристалликов исследуемых кислот (муравьиной, уксусной, щавелевой, акриловой, винной, янтарной, стеариновой). Добавьте в каждую пробирку 1-2 мл воды и хорошо встряхните. Для всех параллельных проб берите примерно одинаковые количества кислоты и воды. Если кислота не растворяется при обычной температуре, нагрейте смесь на пламени горелки.

Охладив нагретые смеси, отметьте, выделяются ли снова кристаллы кислоты, растворившиеся лишь при нагревании. Пробы, содержащие осадок малорастворимой кислоты, встряхните и добавьте по 2-3 капли разбавленного раствора щелочи. Какие изменения происходят в каждой пробирке? Как они объясняются? Подтвердите это уравнениями реакций.

Опыт 2. Определение кислых свойств карбоновых кислот по индикатору.

Сравнение кислых свойств кислот и спиртов

В три пробирки налейте по 0,5 мл воды. В первую пробирку добавьте 0,5 мл уксусной кислоты (*Осторожно! сильный запах, вызывает ожоги*), во вторую – несколько кристаллов щавелевой кислоты, в третью – 0,5 мл пропилового спирта. В каждой пробирке определите кислотность раствора с помощью индикаторной бумаги. Объясните причину наблюдаемых результатов, различие в кислых свойствах кислот и спиртов.

Опыт 3. Сравнение силы органических кислот и угольной кислоты

В каждую из трех пробирок из первого опыта добавьте несколько капель раствора гидрокарбоната натрия NaHCO_3 . Отметьте наблюдаемый эффект и объясните его. Приведите уравнения реакций.

Опыт 4. Получение сложных эфиров

В пробирку поместите 2 мл этилового спирта, 2 мл ледяной уксусной кислоты, 0,5 мл концентрированной серной кислоты (катализатор). Закройте пробирку газоотводной трубкой и закрепите пробирку в лапке штатива. Конец газоотводной трубки опустите в пробирку-приемник под насыщенный раствор хлорида натрия. Медленно нагревайте пробирку над пламенем спиртовки до расслаивания жидкости в приемнике.

Приведите уравнения реакции, объясните роль серной кислоты как катализатора реакции этерификации.

Опыт 5. Получение амидов кислот из сложных эфиров

На предметное стекло поместите 2 капли диэтилового эфира щавелевой кислоты, добавьте 2 капли концентрированного раствора аммиака. Отметьте происходящие изменения, напишите уравнение реакции, учитывая, что в реакцию вступает одна сложноэфирная группа.

Лабораторная работа 14. Сложные эфиры

Цель работы: изучить методы получения, физические и химические свойства сложных эфиров.

Задание: получить сложные эфиры и охарактеризовать их физические свойства; исследовать их химическую активность в реакциях гидролиза; установить взаимосвязь химического поведения сложных эфиров и электронного строения; сравнить особенности химического поведения простых и сложных эфиров.

Теоретическая часть.

Сложные эфиры образуются при действии на карбоновые кислоты спиртов в присутствии минеральных кислот. Эта реакция называется реакцией этерификации (от лат. ether – эфир). Реакция этерификации обратима. Обратный процесс – расщепление сложного эфира при действии воды с образованием карбоновой кислоты и спирта – называют гидролизом сложного эфира. Гидролиз в присутствии щелочи протекает необратимо.

Эфиры низших карбоновых кислот и низших одноатомных спиртов имеют приятный запах цветов, ягод и фруктов. Эфиры высших одноосновных кислот и высших одноатомных спиртов – основа природных восков.

Жиры являются сложными эфирами, образованными высшими одноосновными карбоновыми кислотами, главным образом пальмитиновой, стеариновой (насыщенные кислоты) и олеиновой (ненасыщенная кислота) и трехатомным спиртом - глицерином. Общее название таких соединений – триглицериды. В состав молекул триглицеридов могут входить разнородные кислотные радикалы, что особенно характерно для природных жиров, однако остаток глицерина является составной частью всех жиров.

Природные жиры представляют собой не индивидуальное вещество, а смесь различных триглицеридов. Все жиры легче воды и в ней не растворимы. Они хорошо растворяются в бензине, эфире, тетрахлориде углерода, сероуглероде, дихлорэтане и других растворителях. Хорошо впитываются бумагой и кожей. Жиры содержатся во всех растениях и животных. Жидкие жиры обычно называются маслами. Твердые жиры состоят главным образом из триглицеридов предельных (твердых) кислот, жидкие – из триглицеридов непредельных (жидких) кислот. Жидкие жиры превращаются в твердые путем реакции гидро-

генизации. Водород присоединяется по месту разрыва двойной связи в углеводородных радикалах молекул жиров:

Жирам как сложным эфирам свойственна обратимая реакция гидролиза, катализируемая минеральными кислотами. При участии щелочей гидролиз жиров происходит необратимо. Продуктами в этом случае являются мыла – соли высших карбоновых кислот и щелочных металлов. Натриевые соли – твердые мыла, калиевые – жидкие. Реакция щелочного гидролиза жиров и вообще всех сложных эфиров называется также омылением. В воде мыло диссоциирует на положительно заряженные ионы щелочного металла и отрицательные ионы кислотных остатков. Углеводородная часть отрицательного иона не растворима в воде, т.е. обладает гидрофобными свойствами. Она растворима в жирах и маслах. Отрицательно заряженная карбоксильная группа является гидрофильной, т.е. растворима в воде.

Если на твердой поверхности имеется пленка жира, то при контакте с водой, содержащей мыло, жир с поверхности переходит в воду в виде мельчайших капель (образуется эмульсия жира в воде). Мыла склонны концентрироваться на поверхности раздела воды и жира: гидрофильная часть мыла обращена к воде, а гидрофобная – к жиру. Таким образом, моющая активность мыла обусловлена его способностью адсорбироваться на пограничной поверхности, т.е. обладать поверхностной активностью. Поскольку в мылах анион растворяется в жирах, их называют анионоактивными.

Реактивы и оборудование

этиловый спирт	пробирки
ледяная уксусная кислота	пинцеты
изоамиловый спирт	спиртовки
H ₂ SO ₄ , конц.	спички
HCl, конц.	держатели
NaOH, раствор 10%, 30%	водяная баня
NaCl, насыщ. раствор	обратные холодильники
CuSO ₄ , раствор 2%	широкие пробирки

растительное масло	пробки с газоотводными трубками
индикатор Конго	бумажные фильтры
дистиллированная вода	стеклянные палочки
лед	фарфоровые чашечки
	пипетки

Ход работы

Опыт 1. Получение этилацетата

Катализаторами реакции этерификации служат минеральные кислоты. Для выяснения роли минеральных кислот реакцию этерификации проводят в двух вариантах – с катализатором и без него.

В сухую пробирку налейте 2 мл этилового спирта, 2 мл ледяной уксусной кислоты и 1 каплю концентрированной серной кислоты. В другую сухую пробирку к аналогичной смеси серную кислоту (катализатор) не добавляйте. Обе пробирки закройте пробками с обратными холодильниками. Смеси в обеих пробирках встряхните и нагревайте 8-10 минут на водяной бане при температуре 65-70 °С (реакционная смесь не должна кипеть). Затем обе пробирки охладите. Для выделения этилацетата из раствора к содержимому обеих пробирок добавьте по 3 мл насыщенного раствора хлорида натрия. Этилацетат всплывает в виде бесцветной жидкости с приятным запахом.

В одинаковых ли количествах образуется этилацетат в обеих пробирках? Напишите уравнение реакции образования этилацетата и рассмотрите механизм реакции этерификации. В чем заключается роль минеральной кислоты? Почему при добавлении избытка минеральной кислоты сложный эфир органической кислоты не образуется?

Опыт 2. Получение изоамилацетата (грушевой эссенции)

В сухую пробирку налейте 1 мл изоамилового спирта, 1 мл ледяной уксусной кислоты, 1 каплю концентрированной серной кислоты. Пробирку соедините с обратным холодильником. Реакционную смесь нагревайте в кипящей водяной бане 8-10 минут, затем охладите и вылейте в пробирку с холодной водой. Изоамилацетат всплывает. Обратите внимание на его запах (*Осторожно, пары*

вызывают раздражение дыхательных путей). Напишите уравнение реакции.

Опыт 7. Гидролиз сложных эфиров (омыление жиров)

В широкую пробирку поместите 3 мл растительного масла, 3 мл этилового спирта, 3 мл 30%-го раствора гидроксида натрия, перемешайте стеклянной палочкой. Нагрейте пробирку на водяной бане до начала кипения. Смесь быстро становится однородной и через 5 минут омыление полностью заканчивается. К реакционной смеси добавьте при перемешивании горячий насыщенный раствор хлорида натрия. Жидкость мутнеет и на ее поверхности выделяется слой мыла. Раствором соли заполните почти всю пробирку, чтобы слой мыла поднялся до ее отверстия. Дайте смеси отстояться несколько минут на водяной бане, затем погрузите пробирку почти до краев в стакан с холодной водой. Верхний слой (мыло) при этом твердеет.

После извлечения мыла к оставшемуся водному раствору добавьте концентрированную кислоту по каплям до нейтрализации по Конго и профильтруйте жидкость через маленький складчатый фильтр, предварительно смоченный водой. Фильтрат выпарьте в чашечке до консистенции сиропа и испытайте его на присутствие глицерина. Напишите уравнения реакций.

Лабораторная работа 15. Амины жирного ряда

Цель работы: изучить методы получения, физические и химические свойства аминов жирного ряда, выявить отличия в химическом поведении первичных, вторичных и третичных аминов.

Задание: получить первичные амины различными методами; исследовать основные свойства аминов; установить взаимосвязь химического поведения аминов и их строения; провести качественную реакцию на первичные амины.

Теоретическая часть.

Аминами жирного ряда называются органические производные аммиака, в котором один, два или все три атома водорода замещены на алкильные радикалы. В зависимости от числа атомов водорода, замещенных в аммиаке на углеводородные радикалы, различают первичные, вторичные и третичные амины.

Группа NH_2 называется аминогруппой. Амины, содержащие две аминогруппы, называются диаминами.

Метиламин, диметиламин и триметиламин – газы, средние члены алифатического ряда – жидкости, высшие – твердые вещества. Низшие алифатические амины образуют слабые водородные связи с водой и хорошо растворимы в воде. По мере роста углеродного скелета растворимость в воде уменьшается.

Для получения аминов применяют большое число восстановительных методов. В качестве восстановителей используют атомарный водород в момент выделения. Наиболее распространено каталитическое восстановление водородом (катализаторы – Ni, Pt, Pd). Восстановительные реакции приводят к образованию первичных аминов.

Первичные, вторичные и третичные амины алифатические амины можно получить, проводя алкилирование (введение алкильного радикала) аммиака. При этом происходит постепенное замещение атомов водорода аммиака на радикалы и образуется смесь аминов.

Как и аммиак, в водных растворах амины проявляют свойства оснований. Щелочную реакцию растворов аминов можно обнаружить при помощи индикаторов. Амины, имеющие, по крайней мере, один атом водорода у атома азота, обладают слабыми кислотными свойствами. Кислотность проявляется в реакциях аминов с активными металлами с образованием амидов. В ряду: аммиак – первичный амин – вторичный амин – третичный амин кислотные свойства уменьшаются.

Реакция с азотистой кислотой позволяет различить первичные, вторичные и третичные амины. Первичные и вторичные амины взаимодействуют с азотистой кислотой HO-N=O , однако реагируют они различным образом. Из первичных аминов образуются первичные спирты. В результате взаимодействия наблюдается выделение пузырьков газа азота. Поэтому реакция с азотистой кислотой является качественной на первичные амины.

Вторичные амины образуют с азотистой кислотой обладающие характерным запахом желтые, трудно растворимые N-нитрозоамины, содержащие

фрагмент $>N-N=O$. Третичные амины с азотистой кислотой не реагируют.

Алифатические амины применяются в химической, фармацевтической, текстильной промышленности, в металлургии, при производстве резины, пластмасс, красителей и косметики. Эти вещества используются в качестве промежуточных продуктов, растворителей, ускорителей вулканизации каучука, катализаторов, эмульгаторов, синтетических смазочно-охлаждающих жидкостей, антикоррозионных добавок и флотационных реагентов.

Реактивы и оборудование

ацетамид, кристаллический	пробирки
этиловый спирт	пинцеты
металлический натрий	спиртовки
NaOBr, раствор	спички
NaNO ₂ , раствор 1н	держатели
HCl, раствор 2н	пробки с газоотводными трубками
лакмус	фильтровальная бумага
дистиллированная вода	

Ход работы

Опыт 1. Получение этиламина из ацетамида.

В пробирке растворите 0,5 г ацетамида в 5 мл этилового спирта. Внесите 2-3 кусочка металлического натрия (размером с небольшую горошину), отжатые в фильтровальной бумаге, и быстро закройте пробирку пробкой с газоотводной трубкой. Конец этой трубки погрузите до дна пробирки-приемника, в которой находится 2 мл этилового спирта. Реакцию ведите до полного растворения металлического натрия. Полученный спиртовой раствор этиламина используйте в опытах №3 и №4.

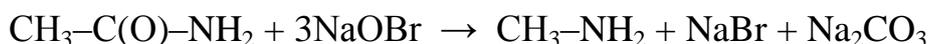
Напишите уравнения реакций этилового спирта с натрием, восстановления ацетамида водородом.

Опыт 2. Получение метиламина из ацетамида.

В пробирку с газоотводной трубкой поместите 1 г ацетамида и 2 мл бромноватистой щелочи. Смесь нагрейте на спиртовке, поместив конец газоотвод-

ной трубки в пробирку-приемник с 2 мл воды. При кипячении смеси в пробирке образуется метиламин, который поглощается водой в приемнике.

Реакция получения метиламина протекает по схеме:



Водный раствор метиламина используйте в опытах №3 и №4.

Опыт 3. Щелочная реакция аминов.

К части (1 мл) этиламина или метиламина добавьте 1 мл воды и несколько капель лакмуса. Объясните изменение окраски. Напишите уравнения реакций.

Опыт 4. Реакция первичного амина с азотистой кислотой.

В пробирку с раствором амина (1 мл) добавьте несколько капель раствора нитрита натрия и несколько капель соляной кислоты (2н). Наблюдайте выделение пузырьков молекулярного азота и образование спирта.

Напишите схему реакции первичного амина с азотистой кислотой.

Лабораторная работа 16, 17. Аминокислоты. Белки

Цель работы: изучить химические свойства аминокислот, как бифункциональных соединений; изучить качественные реакции на аминокислоты и белки.

Задание: исследовать основные и кислотные свойства аминокислот; установить взаимосвязь химического поведения аминокислот и их строения; провести качественные реакции на аминокислоты и белки.

Теоретическая часть.

Аминокислотами называются азотсодержащие органические соединения, в молекулах которых содержатся аминогруппы --NH_2 и карбоксильные группы --COOH . Аминокислоты являются соединениями со смешанными функциями, так как содержат функциональные группы различной природы.

Аминокислоты – белые кристаллические вещества с высокими температурами плавления, плавление сопровождается разложением вещества. Многие из них обладают сладким вкусом. Аминокислоты хорошо растворимы в воде и нерастворимы в органических растворителях, чем они похожи на неорганические соединения.

Химические свойства аминокислот определяются присутствием функциональных групп с различными свойствами: карбоксильной группы, обладающей кислотными свойствами, и аминогруппы, обладающей основными свойствами. Аминокислоты реагируют с образованием солей, как с основаниями, так и с кислотами, т.е. они являются амфотерными соединениями. Как карбоновые кислоты аминокислоты образуют различные производные: галогенангидриды, ангидриды, амиды, сложные эфиры. Аналогично аминам аминокислоты вступают в реакции алкилирования и ацилирования. Аминокислоты образуют окрашенные внутрикомплексные соли при взаимодействии с соединениями меди.

Аминокислоты необходимы для синтеза белков в живых организмах. Некоторые из аминокислот применяются в медицинских целях, в лечении некоторых нервно-психических заболеваний. Некоторые производные аминокислот (лактамы) используются для производства синтетических волокон, например, капрона, энанта.

Белки представляют собой высокомолекулярные органические соединения, построенные из остатков α -аминокислот, соединенных между собой пептидными связями. Наличие двух функциональных групп в составе молекулы аминокислоты – аминогруппы и карбоксильной группы – обуславливает возможность их межмолекулярного взаимодействия. В результате таких последовательных взаимодействий образуется полипептидная цепь, построенная из различных аминокислот. Таким образом, белки являются природными полипептидами. Строение полипептидной цепи одинаково для всего многообразия белков. Неразветвленная цепь состоит из чередующихся метиновых (CH) и пептидных (CO–NH) групп. Цепи различаются боковыми радикалами, связанными с метиновой группой, и характеризующими ту или иную аминокислоту. При образовании молекулы белка α -аминокислоты могут соединяться в различной последовательности.

Для белков характерны четыре уровня пространственной организации, которые принято называть первичной, вторичной, третичной и четвертичной структурами.

Первичная структура белка – специфическая аминокислотная последовательность, т.е. порядок чередования α -аминокислотных остатков в полипептидной цепи. Первичная структура определяет уникальность белка.

Вторичная структура белка – конформация полипептидной цепи, т.е. способ скручивания цепи в пространстве за счет водородных связей между группами NH и CO. Существует два вида вторичной структуры – α -спираль и β -структура. Благодаря вторичной структуре белок является компактным.

Третичная структура белка – трехмерная конфигурация закрученной спирали в пространстве, образованная за счет ионных взаимодействий и дисульфидных мостиков $-S-S-$ между цистеиновыми остатками. При образовании третичной структуры образуются клубки – глобулы или нитевидные структуры – фибриллы.

Четвертичная структура белка – структура, образующаяся за счет взаимодействия между разными полипептидными цепями. Ассоциация цепей обусловлена межмолекулярными взаимодействиями между боковыми группами. Четвертичная структура характерна лишь для некоторых белков, например гемоглобина.

Качественные реакции на белки:

- Биуретовая реакция – фиолетовое окрашивание при действии солей меди(II) в щелочном растворе. Такую реакцию дают все соединения, содержащие пептидную связь.

- Ксантопротеиновая реакция – появление желтого окрашивания при действии концентрированной азотной кислоты на белки, содержащие остатки ароматических аминокислот (фенилаланина, тирозина).

- Реакция Милона – выпадение красно-коричневого осадка при кипячении раствора белка с раствором нитрата ртути в смеси азотистой и азотной кислот. Эта реакция связана с наличием фенольной группировки.

- Нингидриновая реакция – появление синего окрашивания при кипячении с водным раствором нингидрина. Это реакция на α -аминокислоты.

- При нагревании белков со щелочью в присутствии солей свинца выпа-

дает черный осадок сульфида свинца, что свидетельствует о присутствии серо-содержащих аминокислот.

Белки играют важную роль в живой природе. Ни один из живых организмов не обходится без белков. Они выполняют в организмах многочисленные функции. Белки применяются в медицине, пищевой промышленности. Многие белки – натуральные шелк, шерсть, кожа находят применение в текстильной и кожевенной промышленности.

Реактивы и оборудование

аминоуксусная кислота, раствор 0,2н	пробирки
уксусная кислота, раствор 1н	спиртовки
CuO, порошок	спички
NaOH, раствор 2н	держатели
NaNO ₂ , раствор 1н	
HCl, раствор 2н	
NaCl, раствор 10 %	
Pb(CH ₃ COO) ₂ , раствор 10 %	
HNO ₃ , конц.	
CuSO ₄ , раствор 5 %	
раствор белка	
нингидрин, водный раствор 0,1%	
лакмус, метиловый оранжевый	

Ход работы

Опыт 1. Действие аминокислот на индикаторы.

В две пробирки поместите по 1 мл раствора аминоксусной кислоты и добавьте по 1 капле индикатора: метилового оранжевого и лакмуса. Определите кислотность – значение pH – водного раствора гликокола.

Напишите уравнение диссоциации аминоксусной кислоты в водном растворе.

Опыт 2. Образование медной соли аминоксусной кислоты.

В пробирку поместите немного порошка оксида меди CuO, 0,5 мл раствора

аминоуксусной кислоты и нагрейте в пламени спиртовки, встряхивая содержимое пробирки. Дайте горячей смеси отстояться (оседает избыток черного порошка окиси меди), добавьте к синему раствору 1 каплю раствора гидроксида натрия. Выпадения осадка гидроксида меди не происходит, как это наблюдается с солями меди. При действии аминоксусной кислоты на оксид меди образуется комплексное соединение, в котором атом меди связан не только с атомом кислорода карбоксила, но и с атомом азота аминогруппы.

Напишите уравнение реакции образования медной соли гликокола.

Опыт 3. Взаимодействие аминоксусной кислоты с азотистой кислотой.

В пробирку налейте 0,5 мл раствора аминоксусной кислоты, 4 капли нитрита натрия и 4 капли раствора соляной кислоты. При встряхивании пробирки выделяются пузырьки газа. Напишите уравнение реакции,

Опыт 4. Термическая денатурация белка.

В пробирку налейте 2–3 мл раствора белка и прилейте 1 мл раствора уксусной кислоты и 10 капель раствора хлорида натрия. Полученную смесь нагрейте на спиртовке до кипения. Наблюдайте образовавшиеся хлопья белка.

Какие изменения происходят со структурой белковой молекулы?

Опыт 5. Денатурация белка солями тяжелых металлов.

В пробирку налейте 2–3 мл раствора белка и прилейте 1 мл раствора ацетата свинца $Pb(CH_3COO)_2$, содержимое пробирки перемешайте. Что наблюдаете? Сделайте вывод о влиянии соли свинца на устойчивость коллоидного раствора белка. Почему соли тяжелых металлов являются ядами для живых организмов?

Опыт 6. Качественные реакции на белки.

а) Биуретовая реакция.

В пробирку налейте 1–2 мл раствора белка и прилейте 1 мл 2н раствора гидроксида натрия NaOH и 2–3 капли 5% раствора сульфата меди $CuSO_4$. Что наблюдаете? При наличии белка в пробирке появляется устойчивое сине-фиолетовое окрашивание.

Реакция обусловлена наличием в белковой молекуле пептидных связей, возникающих при взаимодействии молекул аминокислот. Пептидные связи об-

разуют комплексное соединение с гидроокисью меди, в котором ковалентные связи образованы за счет водорода енольного гидроксила, а координационная – за счет электронных пар атомов азота иминных групп.

Напишите уравнения реакций образования пептида и его взаимодействия с гидроксидом меди.

б) Нингидриновая реакция на белки и природные α - аминокислоты.

В пробирку налейте 1 мл раствора белка и прилейте 1 мл 0,1% водного раствора нингидрина. Прокипятите на спиртовке 1–2 мин. Наблюдайте появление розово-фиолетового или сине-фиолетового окрашивания. При стоянии раствор синеет. Окрашивание указывает на наличие α - аминогруппы.

Нингидриновая реакция является универсальной реакцией на все аминокислоты, имеющие группу в α -положении. Растворы белка и пептидов, имеющие свободную α -аминогруппу также как и α -аминокислоты при нагревании с нингидрином дают синее или фиолетовое окрашивание.

Сделайте вывод о строении белков.

Опыт 7. Цветные реакции на аминокислоты.

а) Ксантопротеиновая реакция.

В пробирку налейте 1–2 мл раствора белка и прилейте 0,5 мл концентрированной азотной кислоты. Выпадает осадок свернувшегося белка (осадочная реакция). Содержимое пробирки нагрейте на спиртовке, не доводя до кипения. Отметьте происходящие изменения. После охлаждения в пробирку добавьте по каплям 2н раствор NaOH до появления оранжевого окрашивания.

Эта реакция основана на образовании нитропроизводных ароматических аминокислот (фенилаланин, тирозин, триптофан). Нитропроизводные имеют желтую окраску в кислой среде и оранжевую – в нейтральной и щелочных средах (*ксантос* – по-гречески – желтый).

б) Реакция на серосодержащие аминокислоты (реакция Фоля).

В пробирку налейте 1–2 мл раствора белка и прилейте 1 мл раствора гидроксида натрия NaOH. Полученную смесь прокипятите на спиртовке в течение 1–2 минут и прибавьте 5–8 капель раствора ацетата свинца $Pb(CH_3COO)_2$. Опи-

шите наблюдаемые явления.

В состав белков входят серосодержащие аминокислоты, например, цистеин $\text{HS-CH}_2\text{-CH(NH}_2\text{)-COOH}$. При щелочном гидролизе происходит отщепление сероводорода с образованием сульфида натрия Na_2S , который взаимодействует с ионом свинца, образуя осадок черного или буро-черного цвета.

Напишите уравнение реакции взаимодействия сульфида натрия с ацетатом свинца.

Сделайте вывод об аминокислотном составе белков.

Лабораторная работа 18. Ароматические амины

Цель работы: изучить физические и химические свойства ароматических аминов, выявить отличия в химическом поведении ароматических и жирных аминов.

Задание: исследовать химические свойства ароматических аминов по аминогруппе и бензольному кольцу; установить взаимосвязь химического поведения ароматических аминов и их строения; сравнить химическое поведение ароматических и жирных аминов, ароматических аминов и ароматических углеводов.

Теоретическая часть.

Амины, содержащие только ароматические радикалы, называют чисто ароматическими. Если в молекуле амина одновременно присутствуют ароматические и алифатические радикалы амины называют жирно-ароматическими. Наибольшее значение имеет первый представитель гомологического ряда – анилин.

Ароматические амины – токсичные жидкости или твердые вещества, со слабым, но своеобразным запахом. Растворимы в большинстве органических растворителей. Мало растворимы в воде; с увеличением числа аминогрупп растворимость в воде увеличивается.

Для получения ароматических аминов особое значение имеет реакция восстановления нитросоединений. В промышленности анилин получают каталити-

ческим гидрированием нитробензола с использованием медного катализатора. При реакциях ароматических галогенопроизводных и ароматических аминов в присутствии медного катализатора получают вторичные и третичные ароматические амины.

В ароматических аминах аминогруппа, содержащая неподеленную электронную пару, проявляет положительный мезомерный эффект, т.е. является в бензольном кольце заместителем I рода. За счет эдектронодонорных свойств аминогруппы электронная плотность бензольного кольца возрастает, особенно в положениях 2, 4 и 6.

Основные свойства ароматических аминов меньше, чем у аминов жирного ряда и аммиака. Это объясняется влиянием π -электронной системы бензольного кольца. Поэтому анилин не образует основания с водой и его растворы не изменяют цвет индикаторов. Основной характер анилина проявляется в способности образовывать соли при взаимодействии с сильными кислотами.

Первичные, вторичные и третичные ароматические амины образуют при взаимодействии с азотистой кислотой разные продукты. Первичные ароматические амины вступают в реакцию при низкой температуре (около 0 °С) с образованием диазосоединений. Вторичные ароматические амины под действием HNO_2 превращаются в N-нитрозосоединения. Третичные ароматические амины при действии азотистой кислоты вступают в реакцию электрофильного замещения по бензольному кольцу и превращаются в пара-нитрозопроизводные (кристаллические вещества зеленого цвета).

Особые свойства ароматических аминов обусловлены наличием в их молекулах ароматического ядра. Так, анилин легко взаимодействует в растворах с бромной водой, при этом происходит замещение атомов водорода в бензольном ядре, находящихся в орто- и пара-положениях к аминогруппе.

Окисление анилина осуществляется легко и приводит к образованию различных окрашенных продуктов. Под влиянием хлорной извести из анилина образуются продукты, окрашенные в фиолетовый цвет, а хромовая смесь окисляет анилин до «черного анилина», применяющегося в качестве красителя.

Основная масса анилина используется для производства красителей. Кроме того, анилин является исходным продуктом для синтеза многих лекарственных веществ, анилиноформальдегидных смол и некоторых взрывчатых веществ. Дифениламин – исходное соединение в производстве антиоксидантов для полимеров; ингибитор коррозии сталей; промежуточный продукт при получении красителей, инсектицидов.

Реактивы и оборудование

анилин	пробирки
HCl, конц.	держатели
NaOH, раствор 30%	водяная баня
H ₂ SO ₄ , раствор 2н	пипетки
бромная вода	
NaOCl, раствор 2н	
K ₂ Cr ₂ O ₇ , раствор 2н	
фенолфталеин, 1% раствор в спирте	
дистиллированная вода	

Ход работы

Опыт 1. Взаимодействие анилина с минеральными кислотами.

В двух пробирках приготовьте эмульсию анилина в воде (анилин плохо растворим в воде). Для этого в каждую пробирку налейте 2 мл воды, добавьте 1 каплю анилина и встряхните.

а) Взаимодействие анилина с концентрированной соляной кислотой.

В первую пробирку с эмульсией анилина добавьте по каплям концентрированную соляную кислоту до получения однородного раствора. К полученному раствору добавьте 1-2 капли фенолфталеина, а затем несколько капель 30%-ного раствора гидроксида натрия (до щелочной реакции по фенолфталеину).

б) Взаимодействие анилина с раствором серной кислоты.

Во вторую пробирку с эмульсией анилина добавьте по каплям раствор серной кислоты. Отметьте происходящие изменения. Полученную смесь нагрейте на водяной бане, а затем охладите. При быстрой кристаллизации вы-

падают игольчатые кристаллы, различимые простым глазом. Под микроскопом они имеют вид удлинённых призм со скошенными углами. При кристаллизации из более разбавленных растворов выпадают удлинённые шестиугольные таблички. Сделайте вывод о растворимости сернокислого анилина.

Какие свойства проявляет анилин при взаимодействии с минеральными кислотами? Напишите уравнения реакций.

Опыт 2. Бромирование анилина.

Приготовьте анилиновую воду – сильно разбавленный раствор анилина. Для этого к 2 мл воды в пробирке добавьте 1 каплю анилина и встряхните.

К раствору анилина добавьте по каплям бромную воду. Наблюдайте обесцвечивание брома и выделение белой мути – триброманилина. Напишите уравнение реакции взаимодействия анилина с бромом.

Опыт 3. Окисление анилина.

а) Окисление анилина гипохлоритом натрия.

В пробирку налейте 1 мл анилиновой воды, добавьте несколько капель раствора гипохлорита натрия (кальция). Жидкость в пробирке приобретает красную окраску, быстро переходящую в интенсивную темно-фиолетовую.

б) Окисление анилина дихроматом калия.

В пробирку налейте 1 мл анилиновой воды, затем добавьте 2-3 капли раствора дихромата калия $K_2Cr_2O_7$ и 0,5 мл разбавленной серной кислоты. Жидкость в пробирке окрашивается в интенсивный темно-зеленый цвет, переходящий в синий, а затем в черный.

Сделайте вывод о способности анилина к окислению.

Приготовление некоторых реактивов

Бромная вода, насыщенный раствор. Бромную воду готовят так, чтобы на дне склянки оставалось немного жидкого брома. В колбу емкостью 1 л наливают 6 мл брома (*Осторожно! Тяга!*) и при энергичном перемешивании добавляют воду до 500 мл. Полученную бромную воду осторожно переливают в склянку с притертой пробкой. Хранят в вытяжном шкафу.

Крахмал, 1%-ный раствор. 1 г сухого крахмала взбалтывают с 5 мл воды, после отстаивания воду сливают. Промывание крахмала повторяют 2-3 раза. Добавив новую порцию воды, взмучивают крахмал и выливают при помешивании в 100 мл кипящей воды.

Медно-аммиачный реактив (реактив Швейцера). 10 г кристаллического сульфата меди растворяют в 200 мл воды и приливают 100 мл 2 н. раствора гидроксида натрия. Осадок гидроксида меди(II) промывают водой (декантацией), после чего отсасывают на воронке Бюхнера. Полученный осадок растворяют в 25%-ном растворе аммиака так, чтобы на дне остался небольшой осадок $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Раствору дают отстояться, затем сливают его декантацией. Хранят реактив Швейцера в плотно закрытой склянке.

Метиловый красный. 1 г красителя растворяют в 300 мл этилового спирта и разводят водой до 500 мл. Получают 0,2%-ный раствор индикатора. Переход от красного цвета к желтому при pH 4,2–6,2.

Сульфат меди (безводный). Кристаллический сульфат меди $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ нагревают в фарфоровой чашке на песочной бане (температура не выше 220°C) при непрерывном помешивании, пока порошок не станет белым. Полученный белый порошок растирают в ступке и хранят в плотно закрытой банке.

Реактив Фелинга. Готовят два раствора: а) 34,6 г кристаллического сульфата меди $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в 500 мл раствора; б) 173 г сегнетовой соли (смешанной натриево-калиевой соли винной кислоты), 70 г гидроксида натрия в 500 мл раствора. Перед использованием смешивают равные объемы этих двух растворов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Горленко В.А. Органическая химия. Часть I-II: учебное пособие / Горленко В.А., Кузнецова Л.В., Яныкина Е.А. – М.: Прометей, 2012. – 294 с. – Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/18592>.
2. Горленко В.А. Органическая химия. Часть III-IV: учебное пособие / Горленко В.А., Кузнецова Л.В., Яныкина Е.А. – М.: Прометей, 2012. – 414 с. – Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/18593>.
3. Горленко В.А. Органическая химия. Части V-VI: учебное пособие / Горленко В.А., Кузнецова Л.В., Яныкина Е.А. – М.: Прометей, 2012. – 398 с. – Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/24007>.
4. Березин, Д.Б. Органическая химия: учебное пособие / Д.Б. Березин, О.В. Шухто, С.А. Сырбу – СПб.: Лань, 2014. – 238 с. – Режим доступа: http://e.lanbook.com/books/element.php?p11_id=44754.
5. Шабаров Ю.С. Органическая химия / Ю.С. Шабаров – СПб.: Лань, 2011. – 848 с. – Режим доступа: http://e.lanbook.com/books/element.php?p11_id=4037.
6. Титаренко А.И. Органическая химия: учебное пособие / А.И. Титаренко. – Саратов: Ай Пи Эр Медиа, 2010. – 131 с. – Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/731>.
7. Ким А.М. Органическая химия: учебное пособие для вузов / Ким А.М. – Новосибирск: Сибирское университетское издательство, 2004. – 844 с. – Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/4157>.
8. Субочева М.Ю. Теория химико-технологических процессов органического синтеза: учебное пособие / М.Ю. Субочева, К.В. Брянкин, А.А. Дегтярев. – Тамбов: Тамбовский государственный технический университет, ЭБС АСВ, 2012. – 161 с. – Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/63928.html>.
9. Березин Б.Д. Курс современной органической химии: учеб. пособие: рек. Мин. обр. РФ/ Б.Д. Березин, Д.Б. Березин. – М.: Высшая школа, 2001. – 768 с.
10. Кузнецов, Д.Г. Органическая химия: учебное пособие. – СПб.: Лань, 2016. – 556 с. – Режим доступа: http://e.lanbook.com/books/element.php?p11_id=72988

Составители:

Родина Татьяна Андреевна,

профессор кафедры химии и естествознания АмГУ, док. хим. наук;

Гужель Юлия Александровна,

доцент кафедры химии и естествознания АмГУ, канд. техн. наук.

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ.

Учебное пособие

Изд-во АмГУ. Подписано к печати ____ . ____ . 2018.

Формат 60x84/16.

Усл. печ. л. 3,95.

Тираж 50. Заказ .