

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО РЫБОЛОВСТВУ
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
"МУРМАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ"**

Г. И. Берестова, И. Н. Коновалова, К. В. Реут, Н. В. Степанова

ПРАКТИКУМ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

*Рекомендовано Учебно-методическим объединением по образованию
в области технологии продуктов питания и пищевой инженерии
в качестве учебного пособия для студентов высших учебных заведений,
обучающихся по специальности 260501 (271200) "Технология продуктов
общественного питания" направления подготовки дипломированного
специалиста 260500 (655700) "Технология продовольственных продуктов
специального назначения и общественного питания"*

Мурманск
2009

УДК 547 (075.8)

ББК 24.2 я 73

П 69

Практикум по органической химии : учеб. пособие по курсу "Органическая химия" для студентов специальности 260501 "Технология продуктов общественного питания" направления 260500 "Технология продовольственных продуктов специального назначения и общественного питания" / Г. И. Берестова, И. Н. Коновалова, К. В. Реут, Н. В. Степанова ; под ред. И. Н. Коноваловой. – 2-е изд., доп. и перераб. – Мурманск : Изд-во МГТУ, 2009. – 180 с.

Состоит из четырех разделов, в которых приведены краткие теоретические сведения, охватывающие все части курса, и включает 40 лабораторных работ.

Рассмотрены способы получения и химические свойства всех основных классов органических соединений, методы очистки и выделения органических веществ, методы органического синтеза и анализа органических соединений.

Предназначено для специальности 260501 "Технология продуктов общественного питания", может быть рекомендовано для специальностей 260302 "Технология рыбы и рыбных продуктов", 260602 "Пищевая инженерия малых предприятий", 260601 "Машины и аппараты пищевых производств", бакалавров по направлениям 020100.62 "Химия", 260100.62 "Технология продуктов питания", а также для научных сотрудников, инженеров и аспирантов.

The manual consists of four chapters containing brief theoretical information and 40 laboratory works.

Chemical characteristics of all the basic classes of organic compounds and ways of their production have been considered; methods of clarification and organic compounds' extraction, methods of organic synthesis and organic compounds' analysis have been given as well.

It is intended for the specialities 260501 "Technology of Public Catering Products", 260302 "Technology of Fish and Fish Products", 260602 "Food Engineering of Small Enterprises", 260601 "Machines and Devices of Food Production", or bachelors of the specialization 020100.62 "Chemistry", 260100.62 "Technology of Foodstuff", it can be recommended for research engineers and post-graduate students.

Табл. 12, ил. 24, список лит. – 13 названий.

Рецензенты: А. А. Лештаев, канд. биол. наук, доцент кафедры экологии Мурманского государственного педагогического университета;

Л. Н. Еркова, доктор техн. наук, профессор кафедры синтетических каучуков и элементоорганических соединений Санкт-Петербургского технологического института

**Галина Ивановна Берестова, Ирина Никандровна Коновалова,
Кира Васильевна Реут, Наталья Васильевна Степанова**

Практикум по органической химии

Редактор Н. А. Скабина

Корректор Т. А. Пехтерева

Электронная верстка О. Р. Аптышевой

© Мурманский государственный
технический университет, 2009

© Г. И. Берестова, 2009

© И. Н. Коновалова, 2009

© К. В. Реут, 2009

© Н. В. Степанова, 2009

ISBN 978-5-86185-389-7

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	5
ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ В ЛАБОРАТОРИИ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ	6
РАЗДЕЛ 1. МЕТОДЫ ВЫДЕЛЕНИЯ И ОЧИСТКИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ.....	7
1.1. ФИЛЬТРОВАНИЕ И ЦЕНТРИФУГИРОВАНИЕ	7
1.2. ПЕРЕКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ	9
1.3. ПЕРЕГОНКА И РЕКТИФИКАЦИЯ	10
1.3.1. <i>Перегонка с водяным паром</i>	11
1.3.2. <i>Перегонка азеотропных смесей</i>	14
1.4. СУБЛИМАЦИЯ (ВОЗГОНКА)	15
1.5. ЭКСТРАКЦИЯ	16
1.6. ХРОМАТОГРАФИЯ	17
1.7. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	20
1.8. РАСЧЕТЫ И СОСТАВЛЕНИЕ ОТЧЕТА О ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЕ	22
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 1. ОЧИСТКА, ОПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУР ПЛАВЛЕНИЯ И КИПЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	26
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ	29
РАЗДЕЛ 2. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ПОЛУЧЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ РАЗЛИЧНЫХ КЛАССОВ	31
2.1. ПРЕДЕЛЬНЫЕ И НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ.....	31
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 3. ПОЛУЧЕНИЕ ПРЕДЕЛЬНЫХ И НЕПРЕДЕЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ, ИХ ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА	36
2.2. АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (АРЕНЫ)	42
2.2.1. <i>Моноядерные арены</i>	42
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 4. ПОЛУЧЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ, ИХ ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА	43
2.2.2. <i>Полиядерные арены с конденсированными ядрами и их производные</i>	48
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 5. МНОГОЯДЕРНЫЕ АРЕНЫ С КОНДЕНСИРОВАННЫМИ ЯДРАМИ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ	50
2.3. СПИРТЫ И ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ	55
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 6. ПОЛУЧЕНИЕ СПИРТОВ И ПРОСТЫХ ЭФИРОВ, ИХ ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА	57
2.4. ФЕНОЛЫ	65
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 7. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФЕНОЛОВ.....	66
2.5. СЕРОСОДЕРЖАЩИЕ АНАЛОГИ СПИРТОВ, ПРОСТЫХ ЭФИРОВ, ФЕНОЛОВ	70
2.6. АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ	73
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 8. ПОЛУЧЕНИЕ АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ, ИХ ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА	74
2.7. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ.....	82
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 9. ПОЛУЧЕНИЕ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ, ИХ ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА	84

2.8. АРОМАТИЧЕСКИЕ КИСЛОТЫ.....	89
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 10. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АРОМАТИЧЕСКИХ КИСЛОТ	90
2.9. УГЛЕВОДЫ.....	96
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 11. ПОЛУЧЕНИЕ УГЛЕВОДОВ, ИХ ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА	99
2.10. АМИНЫ И АМИДЫ КИСЛОТ	109
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 12. ПОЛУЧЕНИЕ АМИНОВ И АМИДОВ КИСЛОТ, ИХ ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА	111
2.11. ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ	117
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 13. СВОЙСТВА ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	118
2.12. ОКСИ- И ОКСОКИСЛОТЫ.....	126
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 14. КАЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛОЧНОЙ КИСЛОТЫ В ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТАХ	129
2.13. ЛИПИДЫ	131
2.14. ПРОСТЫЕ ЛИПИДЫ (ТРИГЛИЦЕРИДЫ, ЖИРЫ)	131
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 15. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ РЫБЬЕГО ЖИРА В РЫБНЫХ ПРОДУКТАХ	132
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 16. ОМЫЛЕНИЕ РЫБЬЕГО ЖИРА И СЛИВОЧНОГО МАСЛА	135
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 17. СРАВНЕНИЕ НЕНАСЫЩЕННОСТИ РАЗЛИЧНЫХ ТРИГЛИЦЕРИДОВ ..	136
2.15. ТЕРПЕНЫ, ТЕРПЕНОИДЫ, КАРОТИНОИДЫ	136
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 18. ПОЛУЧЕНИЕ ТЕРПЕНОВ И КАРОТИНОИДОВ	137
2.16. АМИНОКИСЛОТЫ И БЕЛКИ.....	138
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 19. КАЧЕСТВЕННЫЙ И КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ АМИНОКИСЛОТ.....	140
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 20. КОЛИЧЕСТВЕННОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АМИНОКИСЛОТ В РЫБНОМ ФАРШЕ	142
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 21. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ИЗОЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ТОЧКИ БЕЛКА	143
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 22. ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕНАТУРАЦИИ БЕЛКОВ	144
РАЗДЕЛ 3. МЕТОДЫ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА.....	146
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 23. СИНТЕЗ БРОМИСТОГО ЭТИЛА.....	147
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 24. СИНТЕЗ БРОМИСТОГО БУТИЛА.....	149
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 25. СИНТЕЗ ЭТИЛАЦЕТАТА.....	150
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 26. СИНТЕЗ БУТИЛАЦЕТАТА.....	152
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 27. СИНТЕЗ АЦЕТИЛСАЛИЦИЛОВОЙ КИСЛОТЫ	153
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 28. СИНТЕЗ БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ	154
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 29. СИНТЕЗ МЕТАНИТРОБЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ	155
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 30. СИНТЕЗ АНИЛИНА	156
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 31. СИНТЕЗ ПЕНТААЦЕТИЛГЛЮКОЗЫ	158
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 32. СИНТЕЗ САХАРНОЙ КИСЛОТЫ.....	159
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 33. СИНТЕЗ СУЛЬФАНИЛОВОЙ КИСЛОТЫ	161
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 34. СИНТЕЗ АЦЕТАНИЛИДА.....	163
РАЗДЕЛ 4. АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	164
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 35. ИССЛЕДОВАНИЕ СОЕДИНЕНИЙ, СОДЕРЖАЩИХ ГИДРОКСИЛЬНЫЕ ГРУППЫ.....	164
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 36. ИССЛЕДОВАНИЕ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ	166
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 37. ИССЛЕДОВАНИЕ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.....	168
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 38. ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ АНИЛИНА	170
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 39. ОПРЕДЕЛЕНИЕ НИТРОСОЕДИНЕНИЙ	172
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 40. ФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ГЛЮКОЗЫ	174
ТРЕБОВАНИЯ К ОФОРМЛЕНИЮ КУРСОВОЙ РАБОТЫ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ	175
РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА.....	178

ПРЕДИСЛОВИЕ

Лабораторный практикум написан в соответствии с требованиями Государственного образовательного стандарта высшего профессионального образования и учебной программой дисциплины "Химия" (раздел "Органическая химия") для специальности 260501 "Технология продуктов общественного питания" направления 260500 "Технология продовольственных продуктов специального назначения и общественного питания", а также может быть рекомендован для студентов специальностей 260302 "Технология рыбы и рыбных продуктов", 260602 "Пищевая инженерия малых предприятий", 260601 "Машины и аппараты пищевых производств", 020101 "Химия" и бакалавров по направлениям 020100.62 "Химия", 2601200.62 "Технология продуктов питания".

Приведенный в пособии материал поможет понять общие закономерности протекания органических реакций, изучить способы получения и химические свойства веществ разных классов органических соединений. В препаративной части все реакции рассматриваются как с теоретической, так и с практической точки зрения, даются указания к проведению экспериментов. В конце каждого раздела приводятся контрольные вопросы, которые могут быть использованы студентами как индивидуальные домашние задания.

Пособие представляет собой результат обобщения опыта работы преподавателей кафедры химии со студентами технологического факультета Мурманского государственного технического университета.

Авторы выражают благодарность А. А. Лештаеву и Л. Н. Ерковой за положительные отзывы о работе и критические замечания, которые были учтены при работе над рукописью.

ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ В ЛАБОРАТОРИИ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

1. Работайте только под контролем преподавателя.
2. Если Вы сомневаетесь в методике или безопасности проведения эксперимента, то, прежде чем продолжить работу, проконсультируйтесь с преподавателем.
3. Не принимайте пищу в лаборатории.
4. В лаборатории необходимо находиться в застегнутом халате: это обеспечивает индивидуальную защиту и позволяет избежать загрязнения одежды.
5. Никогда ничего не пробуйте в лаборатории на вкус.
6. Избегайте вдыхания паров или пыли.
7. Держите все реактивы и растворители подальше от рта, глаз и одежды.
8. Соблюдайте особую осторожность при работе с сильными кислотами, едкими и летучими реагентами и воспламеняющимися жидкостями.
9. При работе с вредными, едкими или токсичными материалами пользуйтесь защитными перчатками.
10. Нагревайте, смешивайте, взбалтывайте, наливайте реактивы, направляя горло сосуда от себя.
11. Запрещается засасывать жидкость в пипетку ртом, для этого следует пользоваться резиновой грушей.
12. Соблюдайте осторожность при работе с сильными кислотами и щелочами, особенно при их нагревании. Не добавляйте воду к концентрированным кислотам и щелочам.
13. С веществами, выделяющими вредные пары, работайте только в вытяжном шкафу.
14. Не сливайте органические вещества в раковину. Отработанные реактивы выливайте только в специальные сосуды с надписью "Слив".
15. Не нагревайте органические жидкости (даже в малых количествах) на открытом огне или рядом с ним. Для нагрева используйте водяную или масляную баню или электронагревательный прибор. Соблюдайте особую осторожность при работе с летучими веществами, которые имеют низкие температуры вспышки.

16. Не нагревайте органические жидкости в открытых сосудах, для этого установите либо обратный, либо прямой холодильник.

17. Не проводите выпаривание растворителя (кроме воды) непосредственно в атмосферу.

18. Не вакуумируйте плоскодонные колбы (за исключением колб Бунзена).

РАЗДЕЛ 1. МЕТОДЫ ВЫДЕЛЕНИЯ И ОЧИСТКИ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ

Органические реакции, в отличие от большинства неорганических, обычно протекают по нескольким направлениям и, как правило, не до конца. В результате после завершения реакции реакционная смесь содержит несколько продуктов реакции (основные и побочные) и некоторое количество исходных реагентов. Поэтому для выделения целевого продукта приходится проводить различные операции: фильтрование, центрифугирование, перегонку, ректификацию, осаждение (кристаллизацию), экстракцию, хроматографирование, сублимацию и др.

1.1. Фильтрование и центрифугирование

В простейшем случае для отделения твердых частиц от жидкости можно слить жидкость с осадка (*декантация*), но при этом невозможно достигнуть полного разделения фаз. Поэтому для получения чистого вещества следует использовать фильтрование или центрифугирование.

Обычно *фильтрование* осуществляют через воронку, в которую вложен бумажный фильтр. При фильтровании крупнодисперсных осадков не возникает затруднений. Однако следует отметить, что высокодисперсные частицы часто не задерживаются на фильтре. Поэтому, если первые порции фильтрата оказываются мутными, их необходимо еще раз пропустить через тот же фильтр. Иногда при фильтровании используют вспомогательные средства (кусочки фильтровальной бумаги, асбест, активированный уголь), с помощью которых можно отделить осадок, если он забивает поры фильтра. Этот способ применяется в том случае, когда для дальнейшей работы необходимо сохранить только фильтрат.

Для отделения кристаллических осадков эффективнее использовать фильтрование с *отсасыванием* через бумажные фильтры. Большие коли-

чества веществ фильтруют с помощью воронки Бюхнера и колбы Бунзена (рис. 1).

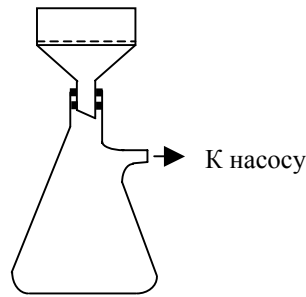


Рис. 1. Колба Бунзена с воронкой Бюхнера

Диаметр воронки, которую используют для фильтрования с отсасыванием, подбирается таким образом, чтобы кристаллы полностью покрывали поверхность фильтра. При этом слой кристаллов не должен быть слишком толстым, так как в противном случае затрудняется их отсасывание и промывание. Необходимо следить за тем, чтобы поверхность отсасываемого осадка не растрескивалась, потому что это приводит к его неравномерному неполному отсасыванию и загрязнению в результате испарения растворителя. Для удаления остатков маточного раствора влажные кристаллы промывают на фильтре небольшими порциями растворителя, после чего осадок отфильтровывают от раствора. Затем полученный осадок высушивают при повышенной температуре. Часто для ускорения этого процесса высококипящий растворитель предварительно вытесняют из осадка низкокипящим растворителем, в котором осадок малорастворим. При фильтровании необходимо поддерживать такое пониженное давление, чтобы обеспечить достаточную скорость фильтрования.

В присутствии щелочей, кислот, ангидридов, окислителей и других веществ, разрушающих фильтровальную бумагу, осадки фильтруют через пористые стеклянные фильтры с различным диаметром пор (рис. 2).

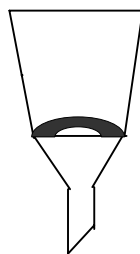


Рис. 2. Фильтр со стеклянной пористой пластинкой

Если необходимо без потерь отделить небольшое количества осадка или если осадок забивает поры фильтра, вместо фильтрования в лабораторной практике применяют *центрифугирование*. В таких случаях для

работы используют седиментационные центрифуги со скоростью вращения 2000–3000 об/мин. Если после центрифугирования осадок достаточно прочно удерживается на дне центрифужной пробирки, то жидкость сливают, после чего осадок взмучивают с небольшим количеством растворителя и повторно центрифугируют. Остаток растворителя можно удалить с помощью кусочка фильтровальной бумаги (рис. 3).

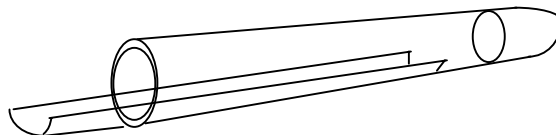


Рис. 3. Удаление растворителя после центрифугирования

1.2. Перекристаллизация

Основным методом очистки твердых веществ является *перекристаллизация*.

Для перекристаллизации (повторной кристаллизации) необходимо правильно выбрать растворитель: очищаемое вещество должно плохо растворяться в выбранном растворителе на холоде и хорошо растворяться при нагревании; при этом загрязняющие примеси должны обладать более высокой растворимостью. При перекристаллизации неизвестного вещества, когда и растворитель, и его количество неизвестны, следует провести предварительные опыты с малыми количествами этого вещества. При выборе растворителя руководствуются правилом: "подобное растворяется в подобном", т. е. соединение хорошо растворимо в растворителях, химически и структурно сходных с растворяемым веществом, однако при этом растворитель не должен химически взаимодействовать с растворенным веществом. В отдельных случаях для перекристаллизации можно использовать смеси растворителей, например *вода – спирт*, *хлороформ – петролейный эфир*.

Для проведения перекристаллизации при нагревании из сырого продукта готовят насыщенный раствор в подходящем растворителе, затем горячий раствор отфильтровывают от нерастворимых примесей и охлаждают фильтрат. Выпадающие кристаллы, как правило, являются более чистыми, чем исходные. С целью получения особо чистых веществ рекомендуется производить повторную или даже многократную перекристаллизацию соединений. В процессе первичной кристаллизации, когда маточный раствор содержит различные примеси в достаточно больших концентрациях, в оса-

док вместе с целевым продуктом выпадает некоторое количество посторонних веществ, которые в результате адсорбции поверхностью растущего кристалла (соосаждения) или грубого захвата (окклюзии) оказываются включенными внутрь кристалла. При повторной кристаллизации, которая происходит при малых концентрациях примесей, получают практически чистое вещество.

1.3. Перегонка и ректификация

Перегонка является одним из основных методов разделения и очистки жидкостей. Простейший способ перегонки заключается в нагревании жидкости до кипения и конденсации ее паров в виде дистиллята в холодильнике. При этом происходит перемещение только одной фазы, а именно пара, поэтому такой процесс называют *прямоточной (прямой) перегонкой*. Ее целесообразно применять для жидкостей с температурой кипения от 40 до 150 °С, так как при температуре выше 150 °С многие соединения начинают разлагаться, а жидкости с температурой кипения меньше 40 °С нельзя перегнать без значительных потерь. Если жидкость кипит при температуре выше 150 °С, ее перегоняют при пониженном давлении (во многих случаях для этого вполне достаточно вакуума водоструйного насоса 8–15 мм рт. ст.).

В качестве перегонных сосудов в лабораториях обычно используют круглодонные колбы (рис. 4). Объем жидкости в ней не должен превышать 2/3 объема колбы. Для предотвращения самопроизвольного вскипания в холодную жидкость помещают 2–3 кусочка неглазурованного фарфора или тонкие стеклянные капилляры, запаянные с одного конца.

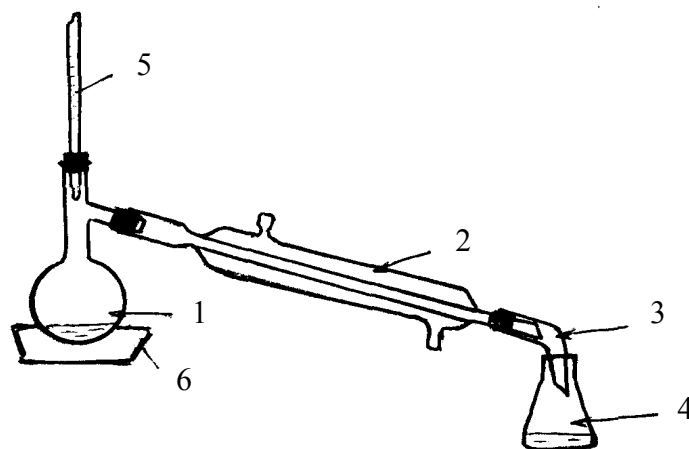


Рис. 4. Прибор для прямой перегонки при атмосферном давлении:

- 1 – круглодонная колба; 2 – холодильник Либиха; 3 – алонж;
4 – колба-приемник; 5 – термометр; 6 – электроплитка

Перегонную колбу соединяют с холодильником с помощью специальных насадок, при этом шарик термометра должен полностью омываться парами перегоняемой жидкости, т. е. должен находиться несколько ниже отводной трубки насадки. Скорость перегонки регулируется обычно таким образом, чтобы за секунду стекало не более 1–2 капель дистиллята.

Если часть сконденсированного пара (*флегма*) стекает навстречу входящему пару и постоянно возвращается в перегонную колбу, такой процесс называют *противоточной (обратной) перегонкой*.

Противоточная перегонка (или *ректификация*) – это фракционирование (разделение смесей) с использованием ректификационных колонок. Ее применяют в тех случаях, когда однократная простая перегонка не приводит к разделению смеси, т. е. если разность температур кипения отдельных компонентов меньше 80 °С. Тип колонки выбирают с учетом количества перегоняемого продукта и величины давления, при котором должен протекать процесс. Эффективность разделения зависит от относительной летучести компонентов, разности температур кипения разделяемых соединений, концентрации компонентов смеси, величины рабочего объема колонки (рабочая емкость колонки должна быть в 10 раз меньше количества каждого компонента, подлежащего выделению в чистом виде из исходной смеси). Оптимальная производительность колонки достигается при адиабатическом режиме работы, когда потери тепла сокращены до минимума (для этого можно обмотать колонку асбестом).

1.3.1. Перегонка с водяным паром

Метод очистки органических веществ путем их перегонки с водяным паром является наиболее эффективным и дает лучшие результаты по сравнению с обычной перегонкой. Этот метод широко используется как в лабораторной практике, так и в промышленности для перегонки малолетучих веществ.

Сущность такой перегонки заключается в том, что высококипящие несмешивающиеся (т. е. малорастворимые в воде) вещества при перегонке с водяным паром улетучиваются, а затем вместе с паром конденсируются в холодильнике и поступают в приемник. Перегонка с паром позволяет отогнать высококипящий компонент из смеси с нелетучими веществами при температуре ниже 100 °С; поэтому ее применяют для очистки и выделения высококипящих веществ, разлагающихся при температуре кипения или вблизи ее, а также в тех случаях, когда продукт реакции загрязнен

большим количеством смолистых примесей. Кроме того, перегонку с водяным паром применяют для разделения смеси веществ, из которых только одно улетучивается с водяным паром.

Давление над смесью двух взаиморастворимых жидкостей определяется давлениями паров отдельных компонентов по закону Рауля (давление паров несмешивающихся или малосмешивающихся и химически не взаимодействующих между собой веществ A и B не оказывает влияния на давление паров смеси). Суммарное давление паров P над гетерогенной смесью равно сумме давлений паров отдельных компонентов: $P = P_A + P_B$. Таким образом, суммарное давление паров смеси больше давления паров каждого отдельного компонента. Температура кипения такой смеси всегда ниже температуры кипения наиболее низкокипящего компонента и остается постоянной до тех пор, пока имеется смесь двух фаз. Состав дистиллята в этом случае не зависит от абсолютных количеств компонентов; оба вещества содержатся в дистилляте в количествах, пропорциональных давлениям их паров (при температуре кипения смеси):

$$\frac{X_A}{X_B} = \frac{P_A}{P_B} \quad \text{или} \quad \frac{v_A}{v_B} = \frac{P_A}{P_B}, \quad (1)$$

где P_A, P_B – давление паров чистых компонентов A и B ; X_A, X_B – мольные доли компонентов A и B в жидкой фазе, которые рассчитываются по формулам $X_A = \frac{v_A}{v_A + v_B}$ и $X_B = \frac{v_B}{v_A + v_B}$; v_A, v_B – количества компонентов A и B .

Используя уравнение (1), рассчитаем состав дистиллята, полученного при перегонке анилина с водяным паром.

Температура кипения смеси *вода – анилин* при атмосферном давлении составляет 98,5 °С. Давление пара анилина при этой температуре равно 43,5 мм рт. ст., давление водяного пара – 717 мм рт. ст. Из уравнения (1) выразим соотношение масс анилина и воды:

$$\frac{m(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)}{m(\text{H}_2\text{O})} = \frac{M(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2) \cdot P(\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2)}{M(\text{H}_2\text{O}) \cdot P(\text{H}_2\text{O})} = \frac{93 \cdot 43,5}{18 \cdot 717} = 0,81 : 1,0.$$

Таким образом, дистиллят представляет собой смесь анилина и воды в массовом соотношении 0,81: 1,0.

Летучесть вещества с водяным паром часто зависит от его строения. Так, например, *о*-нитрофенол, в котором может образовываться внутримолекулярная водородная связь за счет взаимодействия заместителей, находящихся в ортоположении, летуч с водяным паром, а мета- и параизомеры

не перегоняются с водяным паром, так как они могут образовывать межмолекулярные водородные связи.

Установка для перегонки с водяным паром представлена на рис. 5.

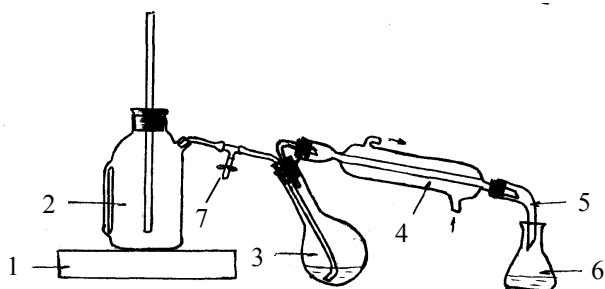


Рис. 5. Установка для перегонки с водяным паром:

1 – электроплитка; 2 – парообразователь; 3 – круглодонная колба;
4 – водяной холодильник; 5 – алонж; 6 – колба-приемник; 7 – тройник с зажимом

Перегоняемое вещество с небольшим количеством воды помещают в круглодонную колбу 3, к которой присоединяют водяной холодильник 4, соединенный алонжем 5 с колбой-приемником 6. Пар получают в парообразователе 2, который снабжен двумя трубками – водомерной и предохранительной (для выравнивания давления), опущенной на дно парообразователя. Через тройник 7, снабженный резиновой трубкой с зажимом на конце, парообразователь соединен с пароподающей трубкой, которая должна касаться дна круглодонной колбы.

Сначала следует нагреть колбу с перегоняемой жидкостью до кипения, чтобы предотвратить слишком сильное увеличение объема смеси из-за конденсации водяных паров. Когда из парообразователя пойдет сильная струя пара, зажимом перекрывают резиновую трубку тройника и начинают перегонку.

Если из холодильника начнут выходить несконденсировавшиеся пары дистиллята, необходимо уменьшить скорость подачи пара, немного ослабив зажим на тройнике. В том случае, когда при перегонке твердых веществ происходит их затвердевание в холодильнике, следует прекратить в него подачу воды.

Перегонку ведут до тех пор, пока проба дистиллята при охлаждении не перестанет разделяться на две фазы. Как только начнет перегоняться одна вода, открывают зажим на тройнике 7 и прекращают нагревание парообразователя. Если нагревание прекратить до того момента, как будет открыт зажим на тройнике, произойдет затягивание жидкости из перегонной колбы в парообразователь.

При перегонке малолетучих веществ применяют перегретый водяной пар. Для его получения между перегонной колбой и парообразователем помещают пароперегреватель, который нагревают горелкой до требуемой температуры, перегонную колбу нагревают на колбонагревателе до температуры, которая должна быть на 10–15 °С выше температуры перегретого пара. Простейшим пароперегревателем может служить змеевик, через который проходит пар.

Небольшие количества вещества можно перегонять без парообразователя, добавляя некоторое количество воды непосредственно в перегонную колбу.

1.3.2. Перегонка азеотропных смесей

Многие вещества образуют азеотропные смеси, которые при определенном соотношении компонентов имеют максимально большую или минимально малую температуру кипения. Примером таких смесей может служить 96 %-й этиловый спирт ($t_{\text{кип}} = 78,15$ °С). Азеотропную смесь невозможно разделить перегонкой на отдельные компоненты, так как жидкость и пар над ней имеют одинаковый состав. Поэтому азеотропные смеси можно использовать для извлечения одного вещества из смеси. В этом случае применяют *азеотропную сушку*, при которой к высушиваемому соединению добавляют мало смешивающееся с водой на холоде вещество, образующее с ней азеотропную смесь (например, бензол). Затем смесь нагревают до кипения в приборе, изображенном на рис. 6. При нагревании вода образует с бензолом азеотропную смесь ($t_{\text{кип}} = 69$ °С), а при охлаждении отделяется в виде капель. Выделившуюся воду сливают.

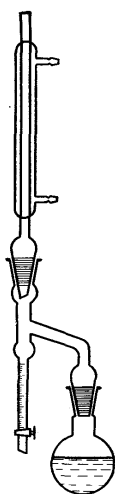


Рис. 6. Прибор для перегонки азеотропных смесей

Используя азеотропную перегонку, можно определить момент окончания отгонки воды и ее количество, наблюдать за течением химических

реакций, при которых выделяется вода, а также, постоянно отгоняя воду из реакционной смеси, сместить равновесие химической реакции в необходимом направлении.

1.4. Сублимация (возгонка)

Давление пара твердых веществ растет при повышении температуры. Многие твердые вещества можно перевести в газовую фазу не расплавляя; при конденсации их пара образуется твердая фаза. Этот процесс называется *сублимацией* (или *возгонкой*).

Температуру, при которой давление пара твердого вещества равно внешнему давлению, называют *точкой возгонки*. При такой температуре кристаллы испаряются не только с поверхности, но и по всему объему, что может привести к загрязнению сублимата; поэтому возгонку проводят обычно при температурах ниже точки возгонки.

Простейший прибор для возгонки состоит из фарфоровой чашки и поставленной на нее стеклянной воронки (рис. 7), диаметр которой должен быть немного меньше диаметра чашки. Трубку воронки неплотно закрывают ватой. Чтобы сублимат не попадал обратно в чашку, ее накрывают бумажным фильтром, в котором в нескольких местах сделаны отверстия. При нагревании чашки пары вещества поднимаются вверх и в виде кристаллов конденсируются на стенках воронки.

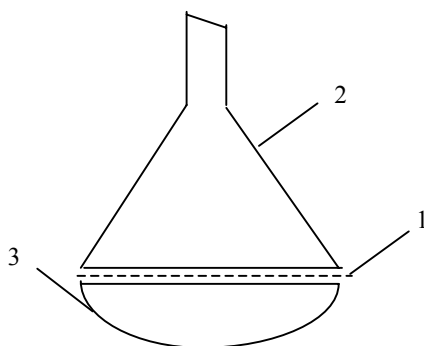


Рис. 7. Прибор для возгонки: 1 – фильтр с отверстиями; 2 – воронка с ватным тампоном; 3 – фарфоровая чашка

Вещества, которые не возгоняются или очень медленно возгоняются при атмосферном давлении, быстро возгоняются при пониженном давлении.

Возгонка происходит только с поверхности вещества, поэтому его надо очень тонко измельчать. При повышении температуры можно достигнуть более высокой скорости возгонки, но при этом образуются мелкокристаллические и (в большинстве случаев) менее чистые сублиматы.

1.5. Экстракция

Под *экстракцией* понимают перевод вещества из одной жидкой фазы, в которой оно растворено или суспендировано, в другую жидкую фазу.

Распределение растворенного вещества между двумя жидкими фазами описывается законом Нернста:

$$\frac{C_A}{C_B} = K,$$

т. е. в состоянии равновесия отношение концентраций C вещества, растворенного в двух несмешивающихся жидких фазах A и B , при определенной температуре является величиной постоянной (K – коэффициент распределения).

Экстракцию легко осуществить, если растворимость исследуемого соединения в экстрагенте значительно выше, чем в фазе исходного растворителя, и коэффициент распределения значительно больше 1.

Для веществ с коэффициентом распределения $K < 100$ недостаточно однократной экстракции. В этом случае ее повторяют несколько раз, используя свежие порции растворителя.

Для оценки трудности разделения двух веществ экстракцией используют фактор разделения β :

$$\beta = \frac{K_1}{K_2},$$

где K_1, K_2 – коэффициенты распределения вещества 1 и 2.

Оба вещества могут быть практически полностью разделены однократной экстракцией только при $\beta \geq 100$. Для разделения смесей с $\beta \leq 100$ следует применять дробную экстракцию.

Экстракцию жидкостей проводят с помощью делительной воронки (рис. 8).

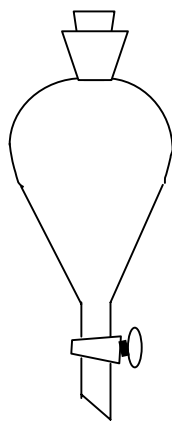


Рис. 8. Делительная воронка

Водный раствор (или суспензию) смешивают в делительной воронке с экстрагентом-растворителем, объем которого составляет $1/5$ – $1/3$ общего объема раствора. Делительную воронку заполняют не более чем на $2/3$, после чего закрывают пробкой и осторожно встряхивают; при этом пробка и кран должны быть плотно закрыты. Затем ее переворачивают краном вверх и, медленно открывая кран, выпускают образующиеся пары. Осторожное встряхивание с периодическим выпуском паров продолжают до насыщения пространства над жидкостью в делительной воронке парами растворителя. Когда давление внутри воронки будет равно атмосферному, смесь энергично встряхивают в течение 1–2 мин. После этого делительную воронку закрепляют в вертикальном положении и оставляют до полного разделения слоев; затем нижний слой сливают через кран делительной воронки, а верхний – через ее верхнее отверстие.

При экстракции чаще всего вещество извлекают из водного раствора с помощью различных органических растворителей, в качестве которых используют такие экстрагенты, как диэтиловый эфир и бензол (они легче воды), а также хлороформ и четыреххлористый углерод, которые тяжелее воды.

Не следует пытаться извлечь вещество при однократной экстракции большим объемом растворителя, так как распределение веществ между двумя фазами, определяемое коэффициентом распределения, при этом будет неполным. Экстракцию целесообразно проводить 3–4 раза, используя для этого небольшие количества растворителя.

Экстракцию твердого вещества осуществляют следующим образом: нагревают вещество с растворителем в колбе с обратным холодильником, затем фильтруют смесь при нагревании (или декантируют). Для более полной экстракции следует повторить эту операцию несколько раз с помощью специальных приборов, например экстрактора Сокслета.

1.6. Хроматография

В настоящее время широко применяется хроматографический метод разделения, очистки, выделения и идентификации органических соединений благодаря высокой эффективности и простоте эксперимента. Этот метод основан на различии в подвижности веществ при прохождении через двухфазную систему, что обусловлено их неодинаковым взаимодействием с компонентами фаз.

Существуют три основных вида хроматографии: адсорбционная, ионообменная, распределительная.

Адсорбционная хроматография основана на различии степени адсорбции компонентов смеси на поверхности твердого, тонко измельченного вещества (адсорбента).

При адсорбционной хроматографии применяют как полярные, так и неполярные твердые адсорбенты.

Неполярными адсорбентами являются активированный уголь, некоторые смолы, а *полярными* – оксид железа (III), оксид магния, сульфат магния, карбонат магния, гидроксид и оксид кальция, углеводороды. Наибольшее применение получили активированный оксид алюминия (для разделения нейтральных и основных растворов) и силикагель, используемый при хроматографировании кислых растворов. Чем больше воды содержится в оксиде алюминия, тем меньше его активность. Увеличение полярности органического соединения способствует адсорбируемости его на полярном адсорбенте, поэтому органические вещества можно расположить в ряд по увеличению адсорбируемости: галогенопроизводные углеводороды < простые эфиры < третичные амины, нитросоединения, сложные эфиры < кетоны, альдегиды < первичные амины < амиды кислот < спирты < карбоновые кислоты. Чем полярнее адсорбируемое вещество по сравнению с используемым растворителем, тем прочнее оно связывается с адсорбентом. Органическое соединение, адсорбированное на адсорбенте, вытесняется только таким растворителем, у которого сродство к адсорбенту больше, чем у адсорбированного вещества. Некоторые растворители можно расположить в ряд в зависимости от увеличения их способности вытеснять вещество из адсорбента: петролейный афир < циклогексан < четыреххлористый углерод < бензол < хлороформ < диэтиловый эфир < этилацетат < ацетон < этанол < вода < уксусная кислота < пиридин.

Распределительная хроматография основана на различии коэффициентов распределения компонентов смеси между двумя несмешивающимися жидкими фазами – подвижной и неподвижной, нанесенной на твердый носитель.

Разделение компонентов смеси при распределительной хроматографии проводится с использованием двух несмешивающихся жидкостей (фаз), в которых компонент смеси растворяется и распределяется между ними. Одна из фаз является неподвижной и находится в порах твердого носителя;

другая, подвижная, продвигает компоненты смеси по твердой фазе. Неподвижной фазой должно быть вещество более полярное, чем растворитель, применяемый в качестве подвижной фазы, так как в противном случае при хроматографировании произойдет вытеснение им неподвижной фазы из пор носителя. Например, твердым носителем является бумага и силикагель, а полярной, неподвижной фазой – вода, адсорбированная на бумаге или добавленная к силикагелю.

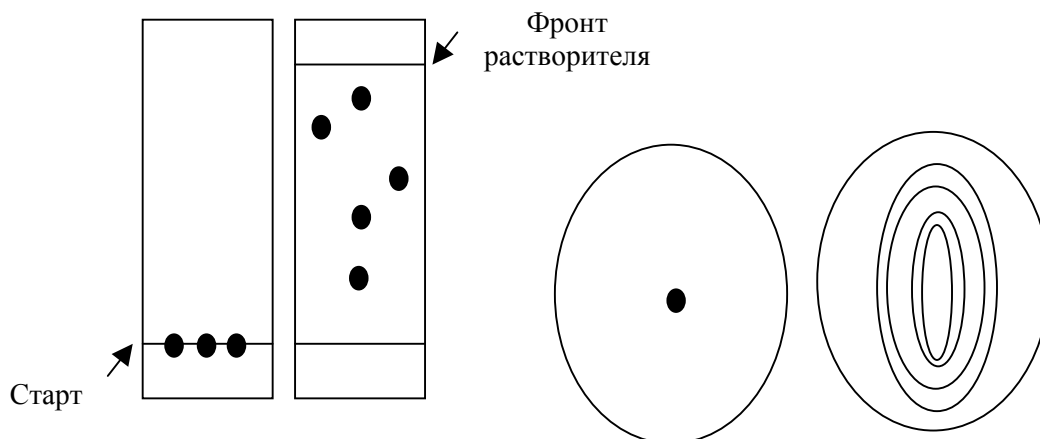


Рис. 9. Внешний вид хроматограмм до и после хроматографирования

Положения пятен веществ по окончании хроматографирования и после проявления характеризуются значениями R_F (Ratio of Fronts – отношение фронтов):

$$R_F = \frac{\text{Расстояние от точки старта до середины пятна}}{\text{Расстояние, пройденное фронтом растворителя от точки старта}}.$$

Величина R_F для данного вещества является характеристической. Для большинства веществ значения R_F приведены в специальных таблицах и могут применяться при идентификации этих веществ. Величины R_F существенно зависят от температуры, природы растворителя и качества бумаги и воспроизводятся часто с большим трудом. Поэтому хроматографирование неизвестного соединения выполняют одновременно с соединением заведомо известного строения (свидетелем).

Ионообменная хроматография основана на обратимом равновесии между ионами исследуемых веществ, находящихся в растворе, и ионами (катионами или анионами), адсорбированными на твердом носителе. В качестве адсорбентов используют ионообменные смолы и полиэлектролиты, содержащие основные (например, $-\text{NH}_2$) или кислотные (например, $-\text{COOH}$) группы.

1.7. Определение физических свойств органических соединений

Характеристику органического соединения нельзя считать исчерпывающей, если указаны лишь его элементный состав и молекулярная масса. Для идентификации соединения необходимо использовать и другие свойства (прежде всего физические), важнейшими из которых являются температуры кипения и плавления, плотность, показатель преломления, вращение плоскости поляризации света, спектры поглощения и масс-спектры. Кроме того, эти свойства могут служить критерием для оценки чистоты вещества. Оно считается чистым только тогда, когда его физические константы не изменяются после повторной очистки – перегонки, перекристаллизации, возгонки, хроматографии и т. д.

Температурой плавления соединения называют температуру, при которой его твердая фаза находится в равновесии с собственным расплавом. Чистые вещества имеют четко выраженную температуру плавления, которую можно определить (с точностью до 0,01 °С) только путем снятия кривых плавления.

В некоторых случаях загрязнение значительно понижают температуру плавления данного соединения, при этом интервал плавления вещества значительно увеличивается. Эта зависимость используется при установлении идентичности двух веществ с одинаковой температурой плавления. Для этого тщательно смешивают равные количества двух веществ. Если температура плавления смеси (*проба смешанного плавления*) остается неизменной, делают заключение об их идентичности; если температура плавления пробы ниже температуры плавления исходных веществ, делают вывод о наличии двух разных веществ.

Многие органические вещества плавятся с разложением, о чем свидетельствует окрашивание расплава или выделение газов. В этом случае температура разложения характеризуется некоторым интервалом, который зависит от скорости нагревания (быстрое нагревание приводит к значительному повышению температуры разложения), и поэтому часто не может быть воспроизведена. У некоторых веществ отсутствует точка фазового перехода, так как они обугливаются при сильном нагревании.

В отличие о температуры плавления температура кипения вещества в большей степени зависит от давления, поэтому ее точное определение затруднено.

В большинстве случаев за *температуру кипения* вещества принимают температурный интервал, наблюдаемый при перегонке вещества. При определении температуры кипения могут возникать ошибки, связанные с перегревом паров и недостатками прибора (например, неправильное положение термометра). Кроме того, источниками ошибок являются неточные поправки к показаниям термометра или неправильное измерение давления. Поэтому в литературе для одного и того же вещества часто встречаются разные значения температуры кипения.

Влияние загрязнений на температуру кипения в значительной степени зависит от характера примесей. Так, на температуру кипения большое влияние оказывают остаточные количества легколетучего растворителя, а примесь вещества с той же температурой кипения, наоборот, вообще не изменяет температуру кипения. Как правило, незначительное количество примеси оказывает на температуру кипения меньшее влияние, чем на температуру плавления. Таким образом, в отличие от температуры плавления температура кипения не может использоваться в качестве критерия оценки чистоты вещества.

Рефрактометрия. Для идентификации жидких веществ и оценки их чистоты применяют *показатель преломления* n . Если монохроматический свет проходит через границу раздела двух различных сред, то он отклоняется по закону Снеллиуса:

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{c_1}{c_2} = n,$$

где c_1 и c_2 – скорость света в средах 1 и 2. Наиболее часто в качестве среды 1 используется воздух.

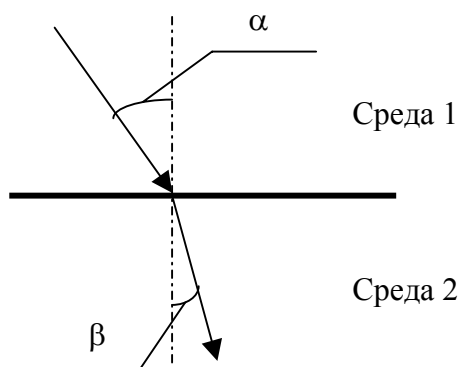


Рис. 10. Преломление света на границе двух сред

Показатель преломления в значительной степени зависит от температуры (у органических жидкостей с ростом температуры на 1°C он понижа-

ется на $4 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-4}$) и длины волны света, которые при значении показателя преломления указываются индексами: верхний соответствует температуре, нижний – длине волны, например n_D^{20} .

Для нахождения показателя преломления используют рефрактометр, с помощью которого измеряют предельный угол полного внутреннего отражения. Определение показателя преломления целесообразно проводить при температуре 20–25 °С и длине волны, соответствующей длине волны желтого излучения натрия ($\lambda = 589$ нм). Для измерения необходимо взять лишь несколько капель жидкости (точность измерения $\pm 0,0001$).

Показатель преломления зависит от концентрации растворов, поэтому рефрактометрию применяют также для определения концентрации растворов, оценки чистоты веществ и контроля за процессами разделения.

1.8. Расчеты и составление отчета о лабораторной работе

Лабораторная работа по синтезу органических соединений предусматривает проведение различных химических реакций, таких как галогенирование, сульфирование, этерификация, омыление, конденсация, восстановление и др. В процессе ее выполнения студенты должны научиться применять методы очистки и идентификации полученных веществ, производить сборку приборов и установок для фильтрации, экстракции, перегонки, определения физических констант синтезируемых соединений.

Прежде чем приступить к выполнению лабораторной работы, необходимо ознакомиться с краткими теоретическими сведениями, изучить способы получения соединений данного класса, их физические и химические свойства, а также правила техники безопасности; рассчитать выход продукта; ознакомиться с ходом синтеза. По окончании работы необходимо представить отчет и синтезированное вещество.

В отчете о лабораторной работе должны быть приведены следующие данные:

- уравнение основной реакции и ее механизм;
- уравнения всех возможных побочных реакций;
- свойства исходных веществ и продуктов реакции (по литературным источникам);

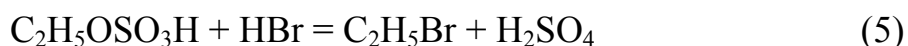
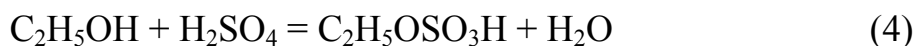
- расчет количества реагирующих веществ по уравнению реакции и количества веществ, рекомендованных для данного синтеза;
- ход выполнения синтеза;
- расчет теоретического выхода продукта реакции;
- расчет практического выхода продукта реакции;
- свойства синтезированного вещества, определенные экспериментально ($t_{\text{пл}}$, $t_{\text{кип}}$, n).

Главные и побочные реакции

Органический синтез – совокупность методов и процессов получения органических веществ заданного строения в результате химических превращений других органических или неорганических веществ. Эти превращения могут быть осуществлены в виде одной или нескольких последовательных или параллельных реакций. Например, получение бромистого этила можно представить реакцией



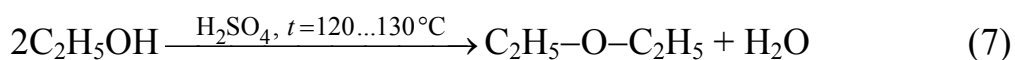
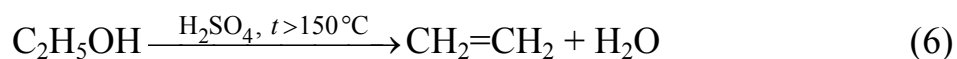
Эта реакция является суммарным выражением ряда последовательно протекающих процессов:



Реакции, в ходе которых образуется целевой синтезируемый продукт (соединение заданного состава и строения), называют **главными**.

Как правило, в органическом синтезе помимо главной протекают реакции, в результате которых образуются вещества другого (по сравнению с заданным соединением) строения. Эти реакции называют **побочными**.

При получении бромистого этила могут протекать, например, такие побочные реакции:



Исходными (или **реагентами**) называются вещества, которые участвуют в главной реакции синтеза.

Для проведения органического синтеза следует предварительно выполнить расчет необходимого количества всех реагентов по заданному количеству одного из исходных веществ или конечных продуктов.

В лаборатории, как правило, имеются не абсолютно чистые вещества, а растворы той или иной концентрации, например 96 %-й этиловый спирт, концентрированная серная кислота с массовой долей 98 %. В химическую реакцию вступают такие количества вещества, которые соответствуют 100 %-му его содержанию в жидких и твердых реагентах.

Массу вещества рассчитывают по формуле

$$m = V \rho,$$

где m – масса раствора, г; V – объем раствора, мл (л); ρ – плотность раствора, г/мл (г/л).

С учетом массовой доли ω масса химически чистого вещества, содержащаяся в растворе равна: $m_{\text{х.ч}} = V \rho \omega$.

Начинать расчет следует с определения массы или количества реагента, принимаемого за основу. При проведении органического синтеза часто используют соотношение количеств исходных реагентов, которое отличается от стехиометрического количества (требуемого по уравнению реакции). При установлении данного соотношения реагирующих веществ одно из них принимается за основу, остальные, как правило, берутся в избытке, т. е. в бóльших количествах, чем это требуется по уравнению реакции. В случае обратимых процессов этот прием позволяет смещать равновесие в сторону образования конечных продуктов.

За основу расчета выбирают вещество, являющееся наиболее дорогостоящим, или вещество, которое должно наиболее полно прореагировать, так как его часть, не вступившая в реакцию, может помешать протеканию последующих стадий. Молярная доля реагента, принимаемого за основу, в составе исходных веществ должна быть наименьшей.

Количества исходных веществ, превышающие их стехиометрические количества, составляют избыток, который рассчитывается как разность между количеством вещества (в моль), взятым для синтеза, и теоретически необходимым (по уравнению реакции). Принимаемый за основу расчета реагент не может быть в избытке.

Теоретический выход – количество вещества (продукта), рассчитанное по уравнению реакции (в граммах или молях).

Практическим выходом продукта реакции называется количество продуктов реакции, получившееся в результате синтеза и выраженное в граммах или процентах от теоретического выхода.

Рассмотрим пример расчета для реакции получения бромистого этила по уравнению (2).

Реагенты:

- этиловый спирт C_2H_5OH ($\omega = 96 \%$, $\rho = 0,7895$ г/мл) – 16 мл;
- бромид калия KBr – 15 г;
- серная кислота H_2SO_4 ($\omega = 98 \%$, $\rho = 1,84$ г/мл) – 16 мл.

Из уравнения (2) следует, что исходные вещества реагируют в соотношении 1 : 1 : 1. Рассчитаем количества реагентов:

$$v(KBr) = \frac{m(KBr)}{M(KBr)} = \frac{15 \text{ г}}{119 \text{ г/моль}} = 0,13 \text{ моль};$$

$$\begin{aligned} v(C_2H_5OH) &= \frac{m(C_2H_5OH)}{M(C_2H_5OH)} = \frac{\omega \rho V}{M(C_2H_5OH)} = \\ &= \frac{0,96 \cdot 0,7895 \cdot 16}{46 \text{ г/моль}} = 0,26 \text{ моль}. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} v(H_2SO_4) &= \frac{m(H_2SO_4)}{M(H_2SO_4)} = \frac{\omega \rho V}{M(H_2SO_4)} = \\ &= \frac{0,98 \cdot 1,84 \cdot 16}{98 \text{ г/моль}} = \frac{28,85 \text{ г}}{98 \text{ г/моль}} = 0,29 \text{ моль}. \end{aligned}$$

Таким образом, взято недостаточное количество KBr , избыток C_2H_5OH составляет $0,26 - 0,13 = 0,13$ моль (или 50 %), избыток $H_2SO_4 - 0,29 - 0,13 = 0,16$ моль (или 55 %).

Расчет теоретического выхода бромистого этила C_2H_5Br проводим по KBr . По уравнению реакции $v(KBr) = v(C_2H_5Br) = 0,13$ моль, тогда масса бромистого этила будет равна:

$$m(C_2H_5Br) = v(C_2H_5Br) \cdot M(C_2H_5Br) = 0,13 \text{ моль} \cdot 109 \text{ г/моль} = 14,17 \text{ г}.$$

После завершения синтеза и очистки полученного продукта его следует взвесить и рассчитать выход продукта реакции в процентах от теоретического (B). Пусть получено A граммов целевого продукта – бромистого этила, тогда практический выход составит

$$B = \frac{A}{m_{\text{теор}}(C_2H_5Br)} 100 \%$$

Лабораторная работа 1

Очистка, определение температур плавления и кипения органических соединений

Цели работы:

- изучить методы очистки веществ от примесей;
- очистить вещества от примесей методами прямой перегонки и перекристаллизации;
- определить физические константы (температуры плавления и кипения) чистых веществ и сравнить их со справочными данными;
- сделать вывод о чистоте полученных соединений.

Оборудование: установка для прямой перегонки, стаканы химические вместимостью 250 мл, фильтр бумажный, палочка стеклянная, воронка стеклянная, воронка Бюхнера, насос водоструйный, термометр, электроплитка, капилляры стеклянные, цилиндр мерный.

Опыт 1. Очистка жидкостей методом прямой перегонки

Соберите установку для прямой перегонки в соответствии с рис. 4.

Получите у лаборанта жидкость, предназначенную для перегонки. С помощью цилиндра отмерьте 50 мл жидкости и налейте ее в круглодонную колбу; затем опустите в нее несколько кусочков неглазурованного фарфора, чтобы кипение происходило равномерно.

Подключите холодильник, пустив не очень сильную струю холодной воды.

Нагрейте жидкость до кипения, при этом следите за тем, чтобы в процессе перегонки жидкость в колбе не выкипела полностью. Перегонку следует закончить в тот момент, когда на дне колбы останется небольшое количество жидкости (3–5 мл). Отметьте температуру, при которой жидкость начинает перегоняться; укажите температурный интервал начала и окончания перегонки.

Опыт 2. Определение температуры кипения по методу Сиволобова

Пробу вещества поместите в трубку диаметром около 6 мм и вставьте в нее капилляр, запаянный с одного конца (уровень жидкости, температуру кипения которой необходимо определить, должна быть выше места запайки капилляра). Трубку с капилляром закрепите с помощью резинового кольца на термометре прибора для определения температуры плавления (рис. 11) и нагрейте. По мере повышения температуры и приближения ее

к температуре кипения из капиллярной трубки начинают выделяться пузырьки воздуха. Температурой кипения считают показания термометра в тот момент, когда образуется равномерная цепочка пузырьков пара.

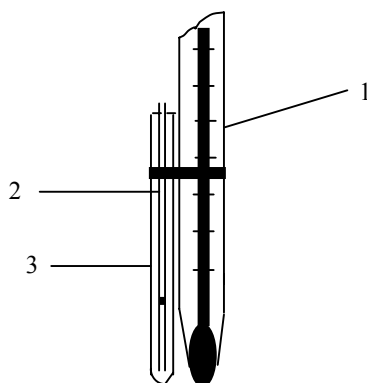


Рис. 11. Установка для определения температуры кипения по Сиволобову:
1 – термометр; 2 – стеклянная трубка; 3 – капилляр

Опыт 3. Очистка вещества методом перекристаллизации

На технических весах взвесьте 10 г вещества, предназначенного для очистки, и поместите его в химический стакан. С учетом растворимости этого вещества рассчитайте объем растворителя, необходимый для получения насыщенного раствора при 100 °С. С помощью цилиндра отмерьте воду (на 2–3 мл больше вычисленного объема), вылейте ее в стакан с веществом, поставьте стакан с раствором на электроплитку и нагревайте его, постоянно перемешивая раствор стеклянной палочкой до полного растворения вещества.

Возьмите воронку для фильтрования (рис. 12), вложите в нее сложенный бумажный фильтр и смочите его дистиллированной водой. Под воронку поставьте чистый стакан. Нагретый до кипения раствор фильтруйте горячим, сливая его небольшими порциями по палочке в воронку. Полученный фильтрат охладите до комнатной температуры, постоянно перемешивая его стеклянной палочкой, а затем поставьте в холодную воду до полного охлаждения.

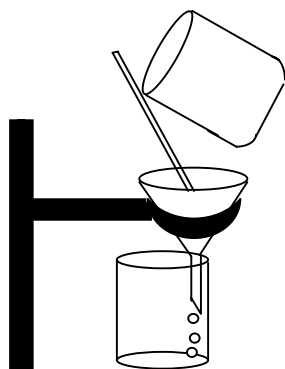


Рис. 12. Установка для фильтрования при атмосферном давлении

Полученные кристаллы отфильтруйте на воронке Бюхнера (см. рис. 1). Для этого на дно воронки положите фильтр, смочите его дистиллированной водой и, присоединив прибор к водоструйному насосу, перенесите перекристаллизованное вещество вместе с раствором в воронку Бюхнера. Закончив фильтрование, переложите кристаллы на фильтровальную бумагу для высушивания.

Опыт 4. Определение температуры плавления

Тонко измельченное и хорошо высушенное вещество поместите в запаянный с одного конца капилляр диаметром, приблизительно равным 1 мм. Высота слоя вещества в капилляре должна составлять 2–4 мм.

Далее закрепите капилляр на термометре с помощью резинового кольца (рис. 13), при этом проба вещества в капилляре должна находиться на уровне шарика ртутного термометра.

С помощью резинового кольца закрепите термометр в длинногорлой круглодонной колбе, наполненной теплопередающей средой, в качестве которой можно использовать глицерин. Затем медленно (4–6 град/мин, а вблизи точки плавления 1–2 град/мин) повышайте температуру, доводя вещество до плавления.

Температура плавления соответствует показанию термометра в момент полного расплавления вещества. Точность определения температуры плавления таким методом составляет $\pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$.

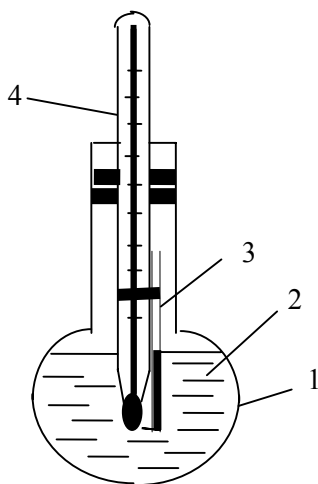


Рис. 13. Прибор для определения температуры плавления низкоплавких веществ:

1 – круглодонная колба; 2 – теплопередающая среда;

3 – капилляр с веществом; 4 – термометр

Температуру плавления веществ, склонных к возгонке, определяют в капиллярах, запаянных с обоих концов.

Лабораторная работа 2

Определение показателя преломления

Цели работы:

- научиться определять показатель преломления;
- освоить методику работы на рефрактометре.

Реактивы и оборудование: спирт этиловый, толуол, хлороформ, мочеви́на, глюкоза, сахароза (10 %-е водн. р-ры); рефрактометр ИРФ–22.

Показатель преломления n представляет собой отношение синуса угла падения света на поверхность раздела двух сред к синусу угла отражения света: $n = \sin \alpha / \sin \beta$.

Эта величина безразмерная, она используется для идентификации жидких веществ и характеристики их чистоты.

Показатель преломления зависит от температуры и резко меняется с изменением длины волны света, поэтому измерения проводят при постоянной температуре (обычно при 20 °С) и монохроматическом свете (при длине волны, соответствующей длине волны желтой линии натрия D : $\lambda = 589,3$ нм). Так, n_D^{20} означает, что показатель преломления был определен для линии D при 20 °С. Для большинства жидких органических веществ показатель преломления находится в пределах от 1,3 до 1,8.

Показатель преломления определяют с помощью рефрактометра ИРФ-22 (рис. 14) следующим образом. Открыв полушарие измерительной головки 7, протирают плоскости призм ватой, смоченной эфиром, затем с помощью маховика 2 приводят плоскости призм в горизонтальное положение. На поверхность измерительной призмы 10 осторожно наносят пипеткой каплю исследуемой жидкости и закрывают измерительную головку. Осветительное зеркало 3 устанавливают таким образом, чтобы свет от источника, поступая в осветительную призму через окно, равномерно освещал поле зрения. Вращая маховик 2 и наблюдая в окуляр 4 зрительной трубы 5, находят границу раздела света и тени. Если эта граница размыта или окрашена, то с помощью винта 6 добиваются ее четкого изображения. С помощью маховика 2 точно совмещают границу раздела света и тени с перекрестием сетки и снимают по шкале показания преломления (по положению горизонтального штриха). Зеркало для освещения шкалы 7 располагают так, чтобы свет поступал в окошко 8, освещающее шкалу прибора.

Показатель преломления зависит от температуры, поэтому при измерении она должна быть постоянной (20 °С). Для наблюдения за постоянством температуры около измерительной головки вмонтирован термометр 9.

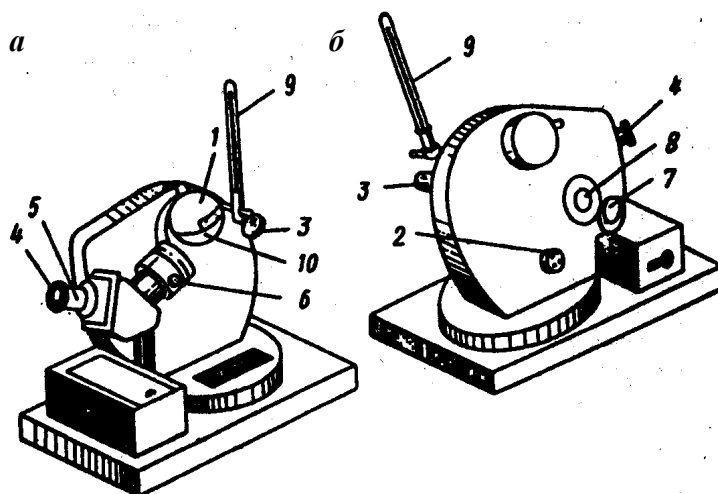


Рис. 14. Рефрактометр ИРФ-22:

- а* – вид справа; *б* – вид слева; 1 – измерительная головка;
 2 – маховик для изменения положения плоскостей призм; 3 – осветительное зеркало;
 4 – окуляр; 5 – зрительная труба; 6 – винт; 7 – зеркало для освещения шкалы;
 8 – окошко; 9 – термометр; 10 – измерительная призма

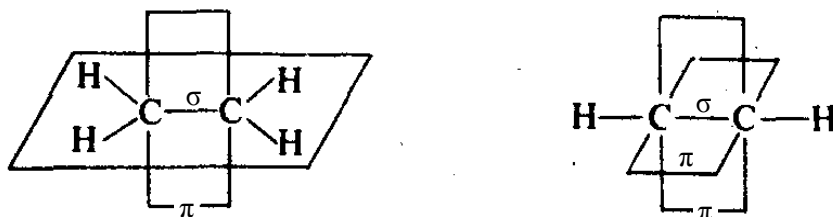
Опыт 1. Определение показателя преломления одной из органических жидкостей

С помощью рефрактометра определите показатели преломления некоторых жидкостей (например, этилового спирта, толуола, хлороформа, водных растворов мочевины, глюкозы, сахарозы) и сравните их с данными, приведенными в литературе.

Контрольные вопросы

1. Назовите методы выделения и очистки органических веществ.
2. Какие смеси можно разделить методом прямой перегонки? ректификацией?
3. Объясните сущность перегонки с водяным паром.
4. Перечислите хроматографические методы анализа. В чем заключается их сущность?
5. Какие физические константы можно использовать для идентификации веществ?

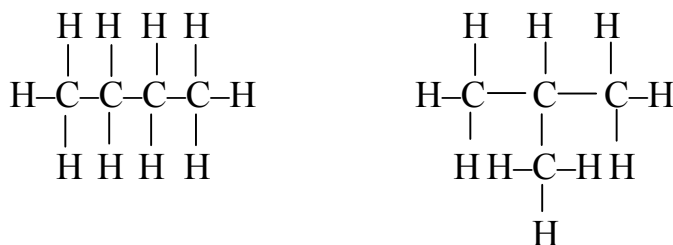
и более подвижны. Например, π -связь в этилене образуется в плоскости, перпендикулярной плоскости расположения σ -связей; в ацетилене две π -связи расположены в двух взаимно перпендикулярных плоскостях:



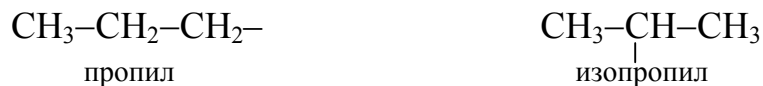
Общая формула предельных углеводородов (алканов, парафинов) C_nH_{2n+2} . Они образуют гомологический ряд, который часто называют рядом метана.

Если от молекулы углеводорода отнять один атом водорода, то образуются частицы – одновалентные радикалы, называемые алкилами и обозначаемые R или Alk. Радикалы имеют общую формулу C_nH_{2n+1} . В названиях алканов присутствует суффикс *-ан*, в названиях радикалов – суффикс *-ил*.

Изомерия предельных углеводородов зависит от структуры углеродного скелета (изомерия цепи или изомерия скелета). Например, бутан – простейший предельный углеводород, способный существовать в виде изомеров:



Изомерия алкильных радикалов начинается с радикала C_3H_7- :



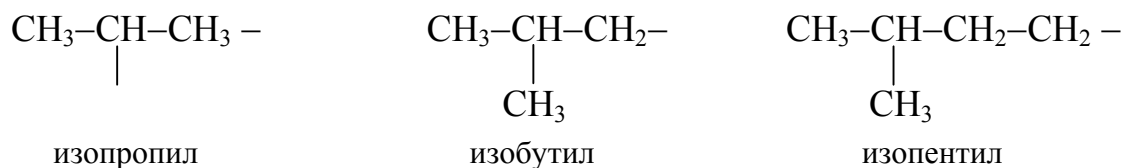
Радикалы C_4H_9- могут существовать в виде четырех изомеров:



Название **втор-бутил** объясняется тем, что этот радикал имеет свободную валентность у вторичного углеродного атома, связанного с двумя

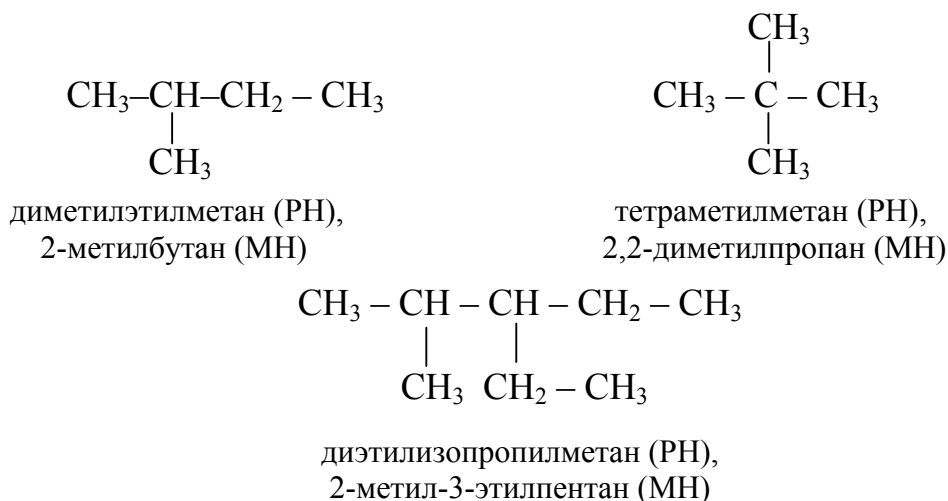
соседними атомами углерода. У *трет*-бутила свободная валентность находится у третичного углеродного атома, связанного с тремя соседними атомами углерода, в радикалах *n*-бутил (**нормальный бутил**; радикал, имеющий неразветвленную цепь) и **изобутил** (радикал с разветвленной цепью) – у первичного углеродного атома, связанного с одним соседним атомом углерода.

Приставку *изо*- присоединяют к названию тех радикалов, в которых две метильные группы находятся на конце неразветвленной цепи:



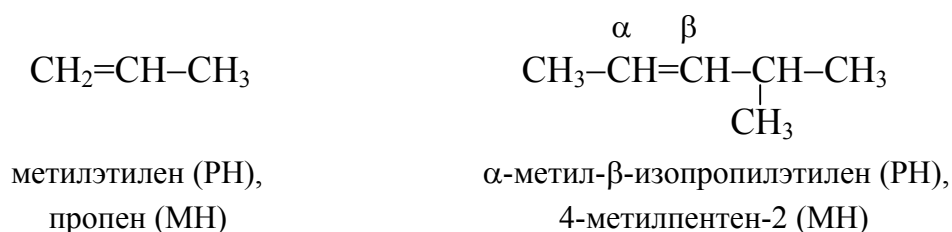
Для составления названия углеводородов с разветвленной цепью пользуются двумя номенклатурами. Одна является рациональной (РН); по этой номенклатуре за основу названия принимается простейший углеводород – метан. В соответствии с РН в названии углеводородов сначала указывают в порядке усложнения радикалы, расположенные около атома углерода, принятого за остаток метана, затем добавляют слово *метан*.

Более новой и совершенной является другая номенклатура, которая разработана Международной организацией химиков (International Union of Pure and Applied Chemistry, сокращенно IUPAC) и называется международной (МН) или номенклатурой ИЮПАК. По этой номенклатуре за основу принимают название алкана, соответствующего самой длинной цепи углеродных атомов (не считая ответвлений) в молекуле. Цепь нумеруют с того конца, к которому ближе расположено разветвление. Согласно этой номенклатуре в названии углеводородов сначала указывают цифрами положение радикалов, затем их название и название углеводорода, взятого за основу:



Углеводороды с двойной связью называются этиленовыми (олефинами, алкенами) (общая формула C_nH_{2n}). По рациональной номенклатуре их названия производят от простейшего члена гомологического ряда – этилена и рассматривают как его производные, в которых атомы водорода замещены на радикалы (в названиях сначала указывают радикалы, затем добавляют слово *этилен*).

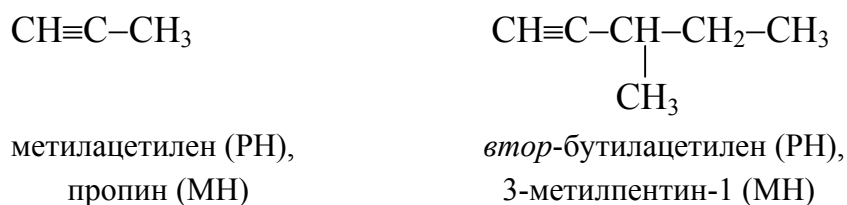
По международной номенклатуре выбирают самую длинную цепь углеродных атомов, содержащую двойную связь, и суффикс *-ан* алканов заменяют на суффикс *-ен*. Углеродные атомы нумеруют с того конца цепи, который ближе к двойной связи. Затем называют ответвления, указывая цифрами их расположение и основную цепь, и обозначают цифрой место нахождения углеродного атома, т. е. начало двойной связи:



Если в молекуле имеются две двойные связи, перед суффиксом *-ен* пишут частицу *ди-*:

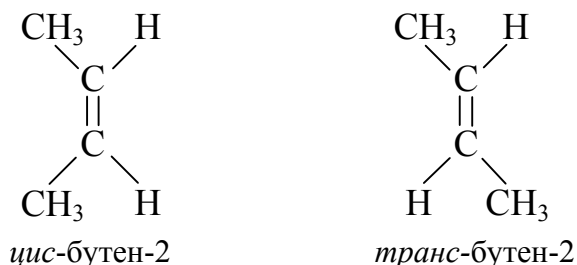


Углеводороды с тройной связью называют *ацетиленовыми* (или *алкинами*) (общая формула C_nH_{2n-2}). Названия составляются так же, как и у олефинов, но по рациональной номенклатуре за основу берется ацетилен, по международной номенклатуре суффикс предельных углеводородов *-ан* заменяется суффиксом *-ин*:



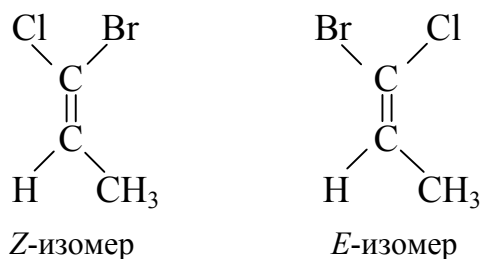
Для всех непредельных углеводородов характерна структурная изомерия, обусловленная различным строением углеродной цепи и положением кратной связи. Кроме того, этиленовые углеводороды, имеющие различные радикалы у углеродных атомов, связанных двойной связью, могут существовать в виде пространственных изомеров в зависимости от расположения замещающих групп относительно плоскости, в которой образуется двойная

связь. Этот вид изомерии называется пространственной *цис-транс*-изомерией (или геометрической). У *цис*-изомера одинаковые замещающие группы расположены по одну сторону, у *транс*-изомера – по разные стороны от плоскости двойной связи:

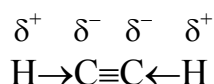


В *цис*- и *транс*-изомерах одинаковый порядок связей атомов в молекулах, они различаются лишь пространственным расположением атомов. Переход одного изомера в другой не может происходить без разрыва связей.

Если с углеродными атомами при двойной связи связаны три или четыре различных заместителя, то их пространственное расположение обозначают символами *Z* и *E*. Изомер, в котором наиболее старшие заместители (имеющие бóльшую атомную массу) находятся по одну сторону, обозначают символом *Z*; если они находятся по разные стороны, изомер обозначают символом *E*:



Предельные углеводороды устойчивы к различным реагентам; для них наиболее характерны реакции замещения, протекающие по радикальному механизму (реакции радикального замещения обозначаются S_R). Непредельные углеводороды более реакционноспособны, чем предельные; для них характерны реакции присоединения (главным образом, электрофильного A_E), окисления и полимеризации, а для ацетиленовых углеводородов – реакции замещения водорода при тройной связи на металл. В последних проявляются кислотные свойства алкинов, обусловленные большей относительной электроотрицательностью атома углерода в состоянии *sp*-гибридизации по сравнению с sp^2 - и sp^3 -гибридизацией, что вызывает сдвиг электронных плотностей в молекулах алкинов:



В настоящее время для идентификации углеводородов используют инфракрасную спектроскопию (ИК-спектроскопию). У алканов наиболее характерные полосы поглощения в ИК-спектрах наблюдаются при $2\ 850\text{--}3\ 000\ \text{см}^{-1}$ (валентные колебания C–H) и $1\ 300\text{--}1\ 500\ \text{см}^{-1}$ (деформационные колебания C–H в метильной и метиле-новой группах), менее характерная полоса поглощения – при $1\ 300\text{--}700\ \text{см}^{-1}$ (валентные колебания C–C). У алкенов в ИК-спектрах характерные полосы поглощения наблюдаются при $3\ 100$, $1\ 420$, $915\ \text{см}^{-1}$ ($=\text{C}\text{--}\text{H}$) и $1\ 650\ \text{см}^{-1}$ (валентные колебания C=C, когда двойная связь расположена на конце цепи), у алкинов – при $2\ 300\text{--}2\ 100\ \text{см}^{-1}$ ($\text{C}\equiv\text{C}\text{--}\text{H}$) и $3\ 300\ \text{см}^{-1}$ ($\equiv\text{C}\text{--}\text{H}$).

Лабораторная работа 3

Получение предельных и непредельных углеводородов, их химические свойства

Реактивы: ацетат натрия обезвоженный; известь натронная; калия перманганат; вода бромная; масло вазелиновое; этанол; кислота серная (конц.); кислота хлороводородная (2 М р-р); оксид алюминия; хлорид меди (I) (аммиачный р-р); карбид кальция.

Оборудование: штатив с набором пробирок, пробка с газоотводной трубкой, спиртовка, стекло предметное.

Опыт 1. Получение метана из ацетата натрия

В пробирку, снабженную пробкой с газоотводной трубкой (рис. 15), поместите смесь обезвоженного ацетата натрия и натронной извести, взятых примерно в равных количествах (высота слоя около 10 мм).



Рис. 15. Установка для получения метана из ацетата натрия

Нагрейте пробирку в пламени горелки. При нагревании смеси ацетата натрия с натронной известью (смесь едкого натра и гидроксида кальция, так как чистый едкий натр разъедает стекло при нагревании) происходит

образование газообразного метана. Одновременно образуется карбонат натрия, наличие которого можно обнаружить, если после остывания пробирки добавить в нее 2–3 капли 2 М HCl (при этом выделяются пузырьки CO₂).

Напишите уравнения реакций получения метана и взаимодействия карбоната натрия с HCl.

Опыт 2. Свойства алканов

На предметное стекло нанесите на некотором расстоянии друг от друга по капле раствора перманганата калия, бромной воды и концентрированной серной кислоты и смешайте каждую с каплей вазелинового масла (смесь предельных углеводородов).

Что вы при этом наблюдаете? Сделайте вывод о реакционной способности алканов.

Опыт 3. Получение и свойства этилена

В пробирку *a* (рис. 16) поместите 8 капель концентрированной серной кислоты (*в вытяжном шкафу!*), 4 капли этилового спирта и несколько крупинок оксида алюминия Al₂O₃ в качестве катализатора. Закройте пробирку *a* пробкой с газоотводной трубкой и конец трубки опустите в пробирку *б*, в которую заранее поместите 4 капли насыщенной бромной воды. Нагрейте пробирку *a* в пламени горелки.

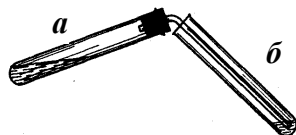
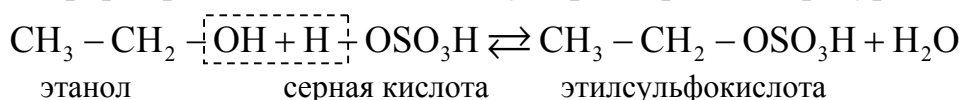


Рис. 16. Установка для получения этилена

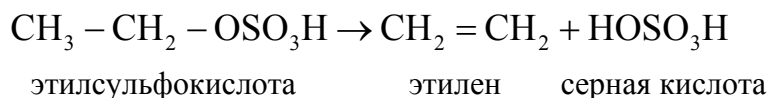
Убедившись, что бромная вода быстро обесцвечивается, немедленно опустите конец газоотводной трубки в заранее приготовленную пробирку *б*, в которой находится капля 0,1 н KMnO₄ и 5 капель дистиллированной воды. Продолжая нагревание пробирки *a*, обратите внимание на быстрое обесцвечивание розового раствора перманганата калия (под обесцвечиванием понимают потерю первоначальной розовой окраски раствора). При избытке KMnO₄ могут выпасть бурые хлопья оксида марганца (IV).

При взаимодействии этилового спирта и концентрированной серной кислоты происходит выделение воды. В результате реакции образуется этиловый эфир серной кислоты – этилсульфат (при температуре 80 °C):

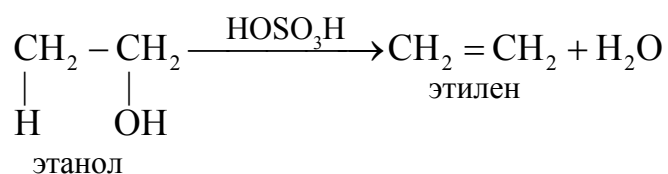


Эфиры серной кислоты, подобно ее солям, также называют сульфатами, например $C_2H_5OSO_3H$ – этилсульфат, $(C_2H_5)_2SO_4$ – диэтилсульфат, аналогичный средней соли серной кислоты.

При нагревании этилсульфата до $t > 140$ °С остаток серной кислоты регенерируется и выделяется газообразный этилен:

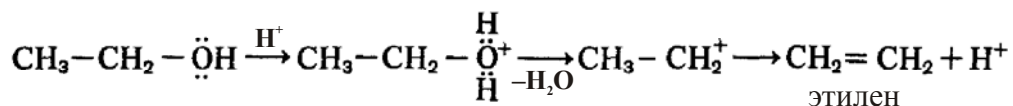


Таким образом, в присутствии серной кислоты от этилового спирта отщепляется молекула воды, поэтому эту кислоту используют как водотнимающее средство:



Для проведения этой реакции могут использоваться и другие водотнимающие средства, например фосфорная кислота, гидросульфат калия, оксиды фосфора и алюминия.

В соответствии с современными представлениями механизм кислотной дегидратации спиртов можно записать в виде



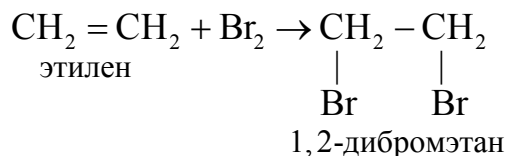
На первой стадии происходит протонизация спирта, т. е. присоединение протона к неподеленной электронной паре атома кислорода. Затем положительно заряженная частица, образующаяся на этой стадии, легко теряет воду, превращаясь в карбокатион, который далее стабилизируется путем отщепления протона водорода.

Дегидратация спирта может происходить и при пропускании его паров через нагретую до 350 °С трубку, наполненную, например, оксидом алюминия.

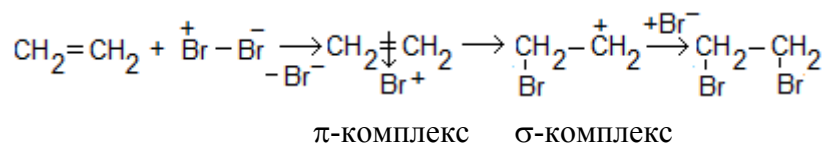
Получение этилена из этилового спирта – один из способов получения непредельных углеводородов из спиртов.

Согласно электронным представлениям двойная связь осуществляется, помимо прочной σ -связи, мало устойчивой π -связью. Эта связь легко разрывается и по месту разрыва происходит присоединение различных

веществ – брома, кислорода и др. Например, из этилена при действии брома получается 1,2-дибромэтан:

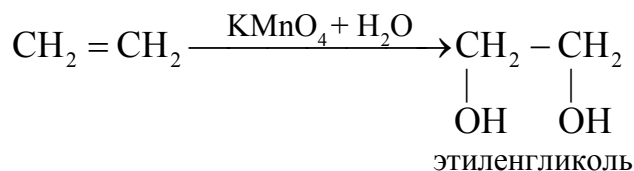


Присоединение брома можно наблюдать по быстрому исчезновению желтой окраски бромной воды. Механизм реакции присоединения A_E можно представить так:



На первой стадии реакции образуется нестойкий π -комплекс с бромкатионом или положительно заряженным концом молекулы брома (поляризация молекулы $\text{Br}_2 \rightarrow \text{Br}^+ - \text{Br}^-$ происходит в процессе реакции). На второй стадии, которая сопровождается расщеплением двойной связи, образуется карбокатион (называемый σ -комплексом), который далее присоединяет нуклеофильную частицу Br^- ; при этом образуется продукт реакции 1,2-дибромэтан.

При окислении раствором перманганата калия в водной среде этилен образует двухатомный спирт этиленгликоль (реакция Вагнера):



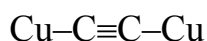
При этом происходит восстановление перманганата калия, о чем свидетельствует исчезновение розовой окраски раствора и образование бурого осадка оксида марганца MnO_2 . Перманганат калия и бромная вода являются качественными реактивами на двойную связь.

Опыт 4. Получение ацетилена и его свойства

В пробирку *a* (см. рис. 16) поместите маленький кусочек карбида кальция CaC_2 и добавьте 2 капли воды; при этом сразу начинает выделяться газообразный ацетилен. Обратите внимание на характерный запах технического ацетилена, обусловленный наличием ядовитых примесей – фосфористого водорода PH_3 (химически чистый ацетилен не имеет запаха). Закройте отверстие пробирки *a* пробкой с газоотводной трубкой и конец трубки опустите в пробирку *b*, в которую предварительно поместите 5 капель

воды, подкрашенной каплей 0,1 н KMnO_4 , – розовый раствор быстро обесцвечивается.

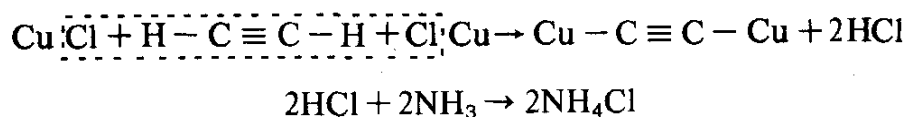
Добавьте в пробирку *a*, в которой находится CaC_2 , 2 капли воды и опустите конец газоотводной трубки в пробирку *b*, содержащую 5 капель бромной воды, которая постепенно обесцвечивается. Затем введите в отверстие пробирки *a* полоску фильтровальной бумаги, смоченной бесцветным аммиачным раствором хлорида меди (I) CuCl , – на бумаге появляется красновато-коричневое окрашивание вследствие образования ацетиленида меди:



По окончании выделения ацетилена в пробирку *a* добавьте каплю спиртового раствора фенолфталеина – наблюдается ярко-красное окрашивание.

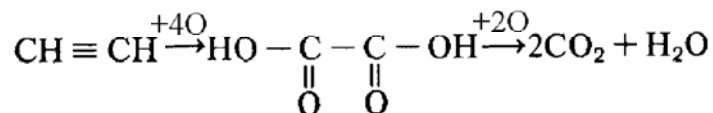
Напишите схемы реакций получения ацетилена, его окисления перманганатом калия KMnO_4 , взаимодействия с бромной водой Br_2 , хлоридом меди (I) CuCl . Объясните изменение окраски фенолфталеина при его добавлении в пробирку *a*.

Наличие ацетилена обнаруживается по образованию ацетиленида меди. Реакцию образования ацетиленида меди можно выразить уравнением

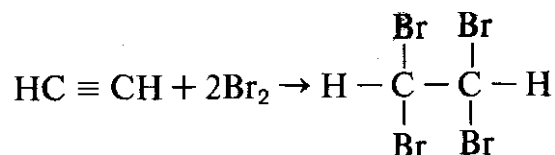


Следует отметить, что ацетиленид меди образуется только в присутствии аммиака (для проведения реакции берут аммиачный раствор CuCl – комплексное соединение $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$). Эту реакцию применяют для открытия следов ацетилена в воздухе цехов промышленных предприятий. Ацетиленид меди требует осторожного обращения, так как в высушенном виде он взрывается при ударе и нагревании.

О неопределенном характере ацетилена, обусловленном согласно электронным представлениям двумя непрочными π -связями, свидетельствует обесцвечивание розового раствора перманганата калия и желтого раствора бромной воды. В условиях опыта в первом случае происходит окисление ацетилена по месту разрыва π -связи с промежуточным образованием щавелевой кислоты, которая окисляется до оксида углерода (IV):



Во втором случае по месту разрыва π -связей присоединяется бром с образованием 1,1,2,2-тетрабромэтана:



Контрольные вопросы

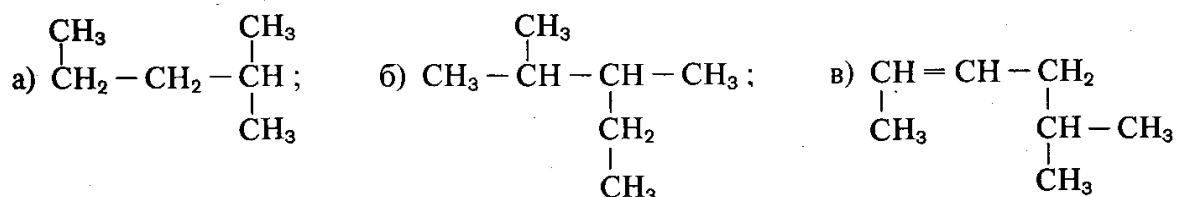
1. Приведите структурные формулы всех возможных изомеров гексана и назовите их в соответствии с международной и рациональной номенклатурами.

2. Приведите структурные формулы возможных этиленовых углеводородов состава C_4H_8 и назовите их в соответствии с международной и рациональной номенклатурами.

3. Напишите структурные формулы всех возможных углеводородов состава C_4H_6 (ацетиленовых и диеновых) и назовите их в соответствии с международной номенклатурой, а ацетиленовые также и с рациональной номенклатурой.

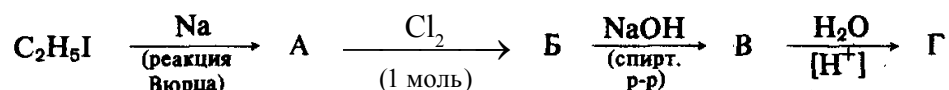
4. Напишите структурные формулы следующих углеводородов:
а) диметилбутилметан; б) 2-метил-3-этилгексан; в) изопропилэтилен;
г) 2-метилбутен-2; д) изобутилацетилен; е) 3-этилпентин-1; ж) дивинил;
з) винилацетилен.

5. Назовите по международной номенклатуре следующие соединения:



6. Напишите формулы *цис*- и *транс*-изомеров гексена-2.

7. Осуществите превращения:



Назовите продукты А, Б, В, Г.

8. Углеводород C_4H_8 при взаимодействии с Br_2 образует соединение $\text{C}_4\text{H}_8\text{Br}_2$, с HBr превращается в третичное бромпроизводное, при озонировании с последующим разложением озонида водой дает HCHO и CH_3COCH_3 .

Напишите структурную формулу исходного углеводорода и схемы указанных реакций.

9. С помощью какой реакции можно различить метилацетилен и диметилацетилен?

10. Приведите схему реакции Кучерова для этилацетилена.

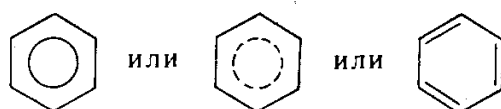
11. Напишите схемы взаимодействия гексадиена-1,3 с молекулами хлора и водорода.

12. Приведите схему реакции взаимодействия этилэтилена с бромистым водородом. Какое правило при этом следует применить? Как это правило можно объяснить, исходя из современных электронных представлений?

2.2. Ароматические углеводороды (арены)

Ароматическими углеводородами (аренами) называются соединения, которые содержат специфическую группировку атомов, называемую бензольным ядром. К ним относятся прежде всего бензол и его производные. Последние могут содержать в молекуле одно или несколько бензольных ядер и характеризуются наличием в циклах сопряженной системы, состоящей из $(4n + 2)$ π -электронов (где $n = 0, 1, 2, 3$ и т. д.), и расположением углеродных атомов в одной плоскости, что обеспечивает значительный эффект сопряжения в молекуле.

Простейший ароматический углеводород – бензол C_6H_6 :

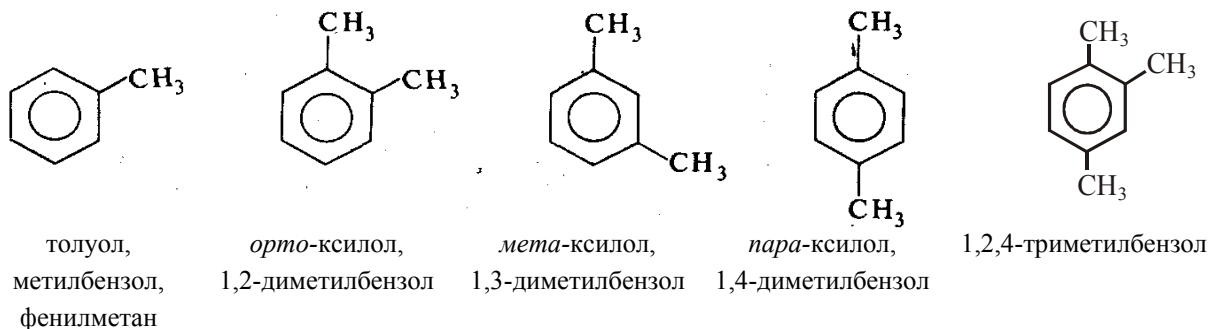


Две первые формулы показывают равномерность распределения электронной плотности в кольце бензола, последняя – формула Кекуле – чередование простых и двойных связей в кольце. Общая формула углеводородов ряда бензола C_nH_{2n-6} ($n \geq 6$).

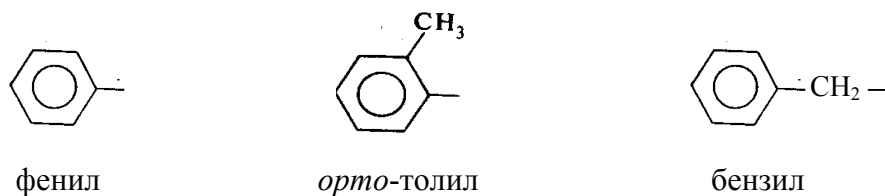
2.2.1. Моноядерные арены

Производные бензола можно рассматривать как продукты замещения атомов водорода в бензольном ядре на алкильные радикалы. Производные бензола с одним заместителем не имеют изомеров. Дизамещенные бензолы имеют три изомера, называемые *орто*- или 1,2-, *мета*- или 1,3- и *пара*- или

1,4-изомер. Если в бензольном кольце содержится три (и более) заместителя, их положение обозначается цифрами.



Радикалы ароматических углеводородов (аренов) имеют общее название – арилы A_r , например:



Для ароматических углеводородов полосы поглощения в ИК-спектрах наблюдаются при $1\ 600\text{--}1\ 500\ \text{см}^{-1}$ (ν_{C-C}) и около $3\ 030\ \text{см}^{-1}$ (ν_{C-H}). В УФ-области присутствуют две полосы поглощения: около 200 и 260 нм, последняя особенно характерна (полоса бензольного поглощения).

Лабораторная работа 4

Получение ароматических углеводородов, их химические свойства

Реактивы: натрия бензоат, известь натронная, кислота серная (конц.), кислота азотная (конц. и 1 М р-р), бензол, вода бромная, перманганат калия (0,1 М р-р), толуол, бром в четыреххлористом углероде (1 %-й р-р), нитрат аммония, хлорбензол, бензил хлористый, нитрат серебра (0,2 М р-р), опилки железные.

Оборудование: штатив с набором пробирок, пробирка с газоотводной трубкой, баня водяная, холодильник воздушный, стекло часовое, бумага лакмусовая.

Опыт 1. Получение бензола из бензоата натрия и нитробензола из бензола

В сухую пробирку *a* (см. рис. 16) поместите смесь равных по массе частей бензоата натрия и натронной извести (высота слоя 5 мм) и закройте

ее пробкой с газоотводной трубкой. Конец трубки опустите в пробирку *б*, в которую предварительно поместите 3 капли концентрированной серной кислоты и 2 капли концентрированной азотной кислоты. Держа рукой пробирку *б* так, чтобы пробирка *а* находилась в горизонтальном положении, нагревайте ее в пламени горелки. Сначала нагрейте верхнюю часть пробирки, чтобы предупредить конденсацию в ней паров бензола, а затем нижнюю часть, где находится реакционная смесь. Как только в пробирке *б* над слоем кислот появится темная капля нитробензола, прекратите нагревание, предварительно удалив газоотводную трубку из пробирки *б*.

Добавьте в пробирку *б* 8–10 капель воды, чтобы разбавить концентрированные кислоты, и взболтайте содержимое. Обратите внимание на плотность нитробензола, на положение его капли до и после разбавления кислот водой.

После того как пробирка *а* остынет, добавьте в нее каплю концентрированной HCl . Обратите внимание на выделение пузырьков газа CO_2 .

Составьте схемы реакций получения бензола и нитробензола.

Опыт 2. Свойства бензола

А. В пробирку, в которой содержится 3 капли бромной воды, добавьте 3 капли бензола и встряхните ее. Так как бензол легче воды, то он в ней не растворяется, поэтому после расслоения смеси бензол всплывает, при этом нижний слой воды обесцвечивается. Это объясняется тем, что бром легче растворяется в бензоле, чем в воде, и потому переходит в верхний слой бензола, окрашивая его в желтый цвет.

Таким образом, бензол, как и другие ароматические углеводороды, отличается от непредельных соединений жирного ряда тем, что не присоединяет бром по месту разрыва двойных связей.

Б. В пробирку, в которую предварительно поместите 5 капель воды, добавьте каплю 0,1 М раствора KMnO_4 и каплю 2 М H_2SO_4 . Затем к полученному розовому раствору добавьте каплю бензола и встряхните пробирку – обесцвечивания раствора не наблюдается.

С помощью современных представлений о строении бензола объясните его инертность по отношению к бромной воде и перманганату калия.

Опыт 3. Окисление боковых цепей гомологов бензола

В пробирку, содержащую 5 капель воды, поместите каплю 0,1 М раствора KMnO_4 и каплю 2 М H_2SO_4 , затем добавьте каплю толуола и, энергично встряхивая смесь, нагревайте ее над пламенем горелки.

Какие изменения вы наблюдаете при нагревании?

Схема реакции



Приведите полную схему реакции окисления толуола и уравняйте ее.

В результате окисления гомологов бензола, независимо от длины и количества углеводородных радикалов (боковых цепей, связанных с бензольным кольцом), образуются карбоксильные группы, непосредственно связанные с бензольным кольцом.

Опыт 4. Бромирование ароматических углеводородов без катализатора

В одну сухую пробирку поместите 10 капель бензола, в другую – 10 капель толуола, затем добавьте в каждую пробирку по 10 капель 1 %-го раствора брома в четыреххлористом углероде. После этого пробирки закройте пробками с газоотводными трубками (см. рис. 15) и нагрейте их на почти кипящей водяной бане. Признаком реакции бромирования является исчезновение окраски и выделение бромистого водорода, который можно обнаружить у отверстия пробирки по покраснению смоченной водой лакмусовой бумажки. Бромирование бензола при нагревании не обнаруживается, бромирование толуола быстро протекает в боковой цепи.

Напишите уравнение реакции бромирования толуола в боковой цепи и поясните ее механизм.

Опыт 5. Бромирование ароматических углеводородов с катализатором

В одну сухую пробирку с газоотводной трубкой (см. рис. 15) поместите 10 капель бензола, в другую – 10 капель толуола. Затем в каждую добавьте по 10 капель раствора брома в четыреххлористом углероде CCl_4 и внесите по лопаточке железных опилок. Полученные смеси нагревайте, как в предыдущем опыте. При нагревании водород бензольного ядра замещается на галоген и из смесей выделяется бромистый водород.

Напишите схемы реакций бромирования бензола и толуола, пользуясь правилами замещения атома водорода в бензольном ядре. Объясните механизм реакции электрофильного замещения атома водорода в бензольном ядре.

Опыт 6. Сульфирование ароматических углеводородов

В одну сухую пробирку поместите 3 капли бензола, в другую – 3 капли толуола, затем в каждую добавьте по 20 капель концентрированной серной кислоты. Закройте пробирки пробками с газоотводными трубками и нагрейте на водяной бане (60–70 °С) при частом и сильном встряхивании.

Углеводороды при сильном встряхивании образуют с кислотой эмульсию и постепенно растворяются. Когда они полностью растворятся, охладите пробирки, а затем их содержимое вылейте в широкие пробирки (или стаканчики) с водой и при этом наблюдайте, выделяется ли исходный углеводород. Отсутствие слоя углеводорода над водой говорит о том, что сульфирование прошло полностью (при сульфировании ароматических углеводородов образуются сульфокислоты, которые хорошо растворяются в воде).

Напишите уравнения реакций сульфирования бензола и толуола.

Опыт 7. Получение динитробензола

В сухую пробирку поместите лопаточку нитрата аммония, растворите его в 1 мл концентрированной серной кислоты (*в вытяжном шкафу!*). Охладите раствор, добавьте 1–2 капли бензола и тщательно перемешайте смесь; при этом бензол растворится (в некоторых случаях пробирку требуется слегка подогреть). Затем вылейте жидкость в другую пробирку с холодной водой и наблюдайте выделение *m*-динитробензола в виде белого осадка.

Напишите схемы реакций и объясните их механизм.

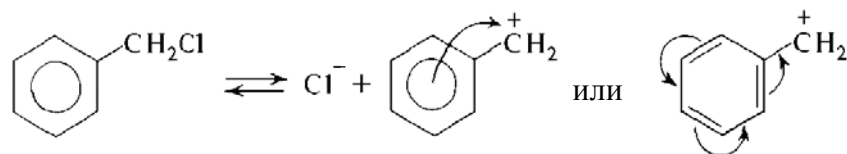
Нитрогруппа является сильным *мета*-ориентантом, поэтому в результате реакции преимущественно образуется *m*-динитробензол.

Опыт 8. Изучение свойств галогена, связанного с ароматическим ядром или боковой цепью

Поместите в одну пробирку каплю хлорбензола, в другую – каплю хлористого бензила и добавьте в каждую по 5 капель воды. Нагрейте пробирки до кипения и добавьте в каждую по капле 0,2 М раствора AgNO_3 .

Из-за высокой подвижности атома галогена в хлористом бензиле осадок AgCl появляется только во второй пробирке, так как хлористый бензил легко гидролизуется с образованием HCl . Подвижность атома галогена в соединениях типа хлористого бензила объясняется сравнительно легким образованием промежуточного карбокатиона $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2^+$, стабилизированного

сдвигом электронной плотности от ароматического ядра к положительно заряженному углероду:

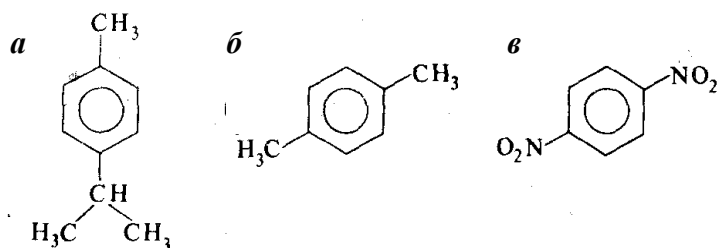


Атомы галогенов обладают положительным мезомерным и отрицательным индуктивным эффектами (причем индуктивный эффект преобладает над мезомерным $|+M| < |-I|$), поэтому затрудняют протекание реакции электрофильного замещения атома водорода в бензольном ядре, так как электронная плотность в бензольном ядре понижается.

В то же время они являются *орто*- и *пара*-ориентантами, поскольку способны за счет положительного мезомерного эффекта участвовать в делокализации положительного заряда в σ -комплексе, образующемся при *орто*- или *пара*-атаке бензольного ядра, и понижать энергию его образования.

Контрольные вопросы

1. Поясните, как можно различить гексан, гексен и бензол. Напишите уравнения реакций.
2. Как можно различить: а) бензол и толуол; б) бензол и нитробензол?
3. Напишите структурные формулы: а) этилбензола; б) толуола; в) стирола; г) *о*-хлорнитробензола; д) *п*-толуолсульфокислоты (*п*-сульфотолуола); е) хлористого бензила; ж) 1-хлор-2-нитро-4-сульфобензола.
4. Назовите соединения:

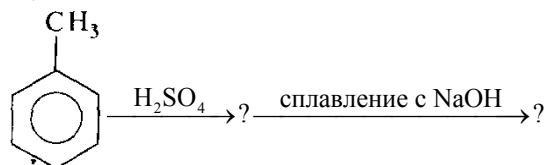


5. Напишите формулы двух соединений C_8H_{10} , если при их окислении получены: из одного – бензойная кислота, из другого – *п*- $C_6H_4(COOH)_2$.

6. Напишите, пользуясь правилами замещения атома водорода в бензольном ядре, схемы реакций между: а) бензойной и азотной кислотами; б) бензойной кислотой и хлором (в присутствии $FeCl_3$); в) толуолом и серной кислотой; г) фенолом и азотной кислотой.

7. По какому механизму протекают реакции замещения атома водорода в бензольном ядре? На примере реакции замещения атома водорода на нитро-группу объясните механизм нитрования бензола.

8. Заполните схему

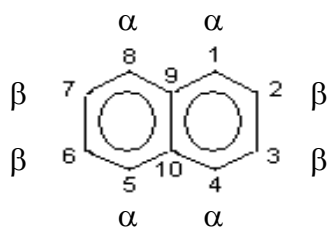


9. Напишите схемы реакций хлорирования толуола: а) в присутствии катализатора при слабом нагревании; б) при отсутствии катализатора при кипячении.

2.2.2. Полиядерные арены с конденсированными ядрами и их производные

Простейшим ароматическим соединением с конденсированными ядрами является нафталин – углеводород, состав которого выражается формулой $C_{10}H_8$. Молекула нафталина представляет собой два конденсированных (т. е. имеющих общую σ -связь) бензольных ядер.

Для составления названия производных нафталина углеродные атомы молекулы нафталина нумеруют или обозначают буквами α и β следующим образом:



В молекуле нафталина не все атомы углерода равноценны. Атомы 9 и 10 (узловые атомы) являются общими для обоих ядер и не связаны с атомами водорода; остальные атомы углерода, как и в молекуле бензола, образуют связь с одним атомом водорода. Углеродные атомы 1, 4, 5 и 8 непосредственно связаны с атомами 9 и 10 и называются α -атомами (или α -положением в молекуле нафталина). Углеродные атомы 2, 3, 6 и 7 удалены от атомов 9 и 10 и называются β -атомами (или β -положением). Вследствие неравноценности α - и β -положений однозамещенные производные нафталина существуют в виде α - и β -изомеров.

В соответствии с международной (систематической) номенклатурой производные нафталина могут быть рассмотрены и как производные других классов органических соединений (в зависимости от положения

свободной валентности одновалентные радикалы нафталина называются нафтилами).

В соответствии с рациональной номенклатурой в качестве родоначальной структуры рассматривается нафталиновое ядро. Перед основой названия *нафталин* указываются заместители и их положение в нафталиновой группировке (при наличии двух и более заместителей их положение указывают только цифрами).

Химические свойства нафталина обусловлены электронным строением нафталиновой группировки. Оба кольца, входящие в ее состав, являются бензольными: все 10 атомов углерода находятся в состоянии sp^2 -гибридизации и располагаются в одной плоскости вместе с водородными атомами, т. е. σ -скелет нафталиновой группировки является плоской структурой.

Таким образом, подобно бензолу, нафталин и его производные проявляют ароматический характер: нафталин с трудом вступает в реакции присоединения; для него наиболее характерны реакции замещения. Однако ароматический характер нафталина несколько нарушен вследствие неравноценности углеродных атомов: молекула нафталина менее устойчива, чем молекула бензола, поэтому во все реакции нафталин вступает легче, чем бензол. Реакционная способность α - и β -атомов в молекуле нафталина различна: наиболее легко в реакции замещения вступают атомы водорода в α -положении, поскольку в этом случае возникает энергетически более выгодный σ -комплекс (выигрыш энергии по сравнению с замещением атома водорода в β -положении составляет примерно 41,8 кДж/моль).

Правила ориентации при электрофильном замещении атома водорода в нафталиновом ядре

В том случае, когда в нафталиновом ядре уже присутствует заместитель, новые заместители вступают в кольцо только в определенные положения к уже имеющемуся заместителю. Правила ориентации атомов водорода в нафталине аналогичны правилам их замещения в бензольном кольце, однако имеется ряд особенностей, связанных с наличием второго кольца.

Место вступления в кольцо нового заместителя определяется: а) ориентационным влиянием имеющегося заместителя; б) различиями в реакционной способности α - и β -положений.

1. Если в одном из колец нафталина имеется электронодонорный заместитель (1-го рода), то электрофильное замещение идет в том же кольце.

При наличии ориентирующего заместителя 1-го рода в α -положении новый заместитель направляется преимущественно в пара-положение, которое одновременно является α -положением по отношению к ориентирующему заместителю; *орто*-изомер образуется в незначительных количествах.

При наличии ориентирующего заместителя 1-го рода в β -положении при электрофильном замещении новый заместитель направляется в α -положение, являющееся ортоположением по отношению к ориентирующему заместителю. Замещение во второе ортоположение происходит редко, обычно при дальнейшем замещении новый заместитель направляется в положение 6 второго кольца.

2. Если в одном из колец нафталина присутствует электроноакцепторный заместитель 2-го рода, то новый заместитель вступает во второе кольцо.

Если ориентирующий заместитель 2-го рода находится в α -положении, наибольшее снижение электронной плотности наблюдается в положениях 2, 4, 5 и 7, а электрофильное замещение происходит преимущественно в положениях 6 и 8 (в положении 3 замещение не происходит в результате дезактивирующего влияния присутствующего в этом кольце заместителя 2-го рода).

Если ориентирующий заместитель 2-го рода находится в β -положении, наибольшее снижение электронной плотности происходит в положениях 1, 3, 6 и 8, а электрофильное замещение наблюдается преимущественно в положениях 5 и 7.

3. Если в нафталиновом ядре в качестве ориентирующего заместителя присутствует галоген, то электрофильное замещение происходит следующим образом. Присутствие галогена в α -положении приводит к электрофильному замещению в положениях 4 и 5; если галоген находится в β -положении, то замещение идет в положениях 5 и 8.

Лабораторная работа 5

Многоядерные арены с конденсированными ядрами и их производные

Реактивы: нафталин, кислота азотная (конц.), кислота серная (конц.), α -нафтол, β -нафтол, гидроксид натрия (2 М р-р), спирт этиловый, хлорид железа (III) (0,3 М р-р), антрахинон, пыль цинковая, ализарин, кислота соляная, квасцы алюминиевые.

Оборудование: штатив с набором пробирок, баня водяная.

Опыт 1. Плавление и возгонка нафталина

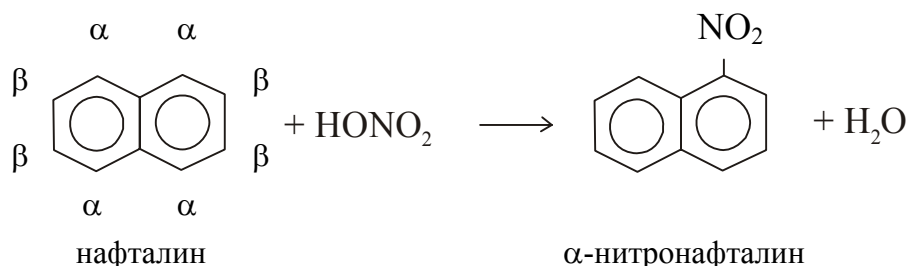
Поместите несколько кристаллов нафталина в сухую пробирку, нагревайте ее над пламенем горелки и наблюдайте за процессом плавления нафталина (он плавится при 80 °С).

В другой пробирке осторожно нагревайте нафталин, не доводя его до плавления. Наблюдайте за возгонкой нафталина и его кристаллизацией на стенках пробирки. Кристаллы при возгонке образуются непосредственно из паров нафталина, минуя жидкое состояние.

Обратите внимание на характерный запах нафталина.

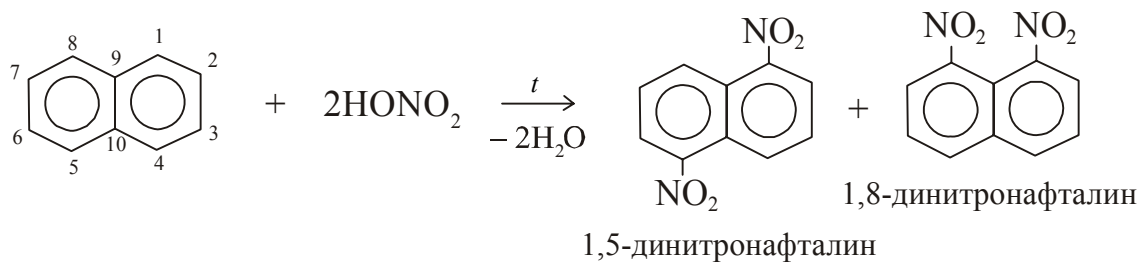
Опыт 2. Нитрование нафталина

В пробирку поместите лопаточку нафталина и 10 капель концентрированной азотной кислоты (*в вытяжном шкафу!*), нагрейте смесь на кипящей водяной бане при частом встряхивании, затем добавьте 10 капель воды. Образовавшийся при этом α -нитронафталин выделяется в виде оранжевого быстро кристаллизующегося масла.



Нафталин нитруется легче, чем бензол и толуол. В отличие от бензола в молекуле нафталина нарушена ароматичность ядра, электронная плотность распределена неравномерно: в α -положении она выше, чем в β -положении, поэтому реакции электрофильного замещения идут преимущественно в α -положение.

При избытке азотной кислоты образуется 1,5- и 1,8-динитронафталин:

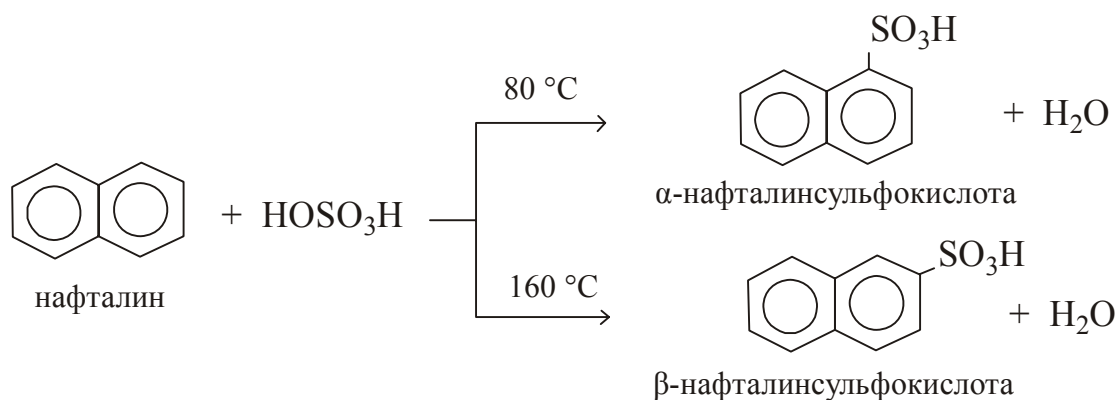


Нитрогруппа $-\text{NO}_2$, являясь *мета*-ориентантом, дезактивирует ядро, в котором находится; следующая нитрогруппа вступает во второе ядро преимущественно в α -положение.

Опыт 3. Сульфирование нафталина

В сухую пробирку поместите лопаточку нафталина и нагрейте ее до расплавления вещества. Затем дайте остыть пробирке, после чего добавьте в нее 10 капель концентрированной серной кислоты (*в вытяжном шкафу!*) и нагревайте смесь при встряхивании в течение 1–2 мин до полной однородности смеси. После этого дайте пробирке остыть, добавьте к полученной жидкости 10 капель воды и снова слегка нагрейте. Далее смесь охладите. При охлаждении выделяются кристаллы β -нафталинсульфокислота, α -нафталинсульфокислота остается в водном растворе, так как она более растворима, чем β -нафталинсульфокислота.

Схему реакции сульфирования нафталина можно представить следующим образом:



При более низкой температуре (80 °C) образуется α -нафталинсульфокислота. Так как α -положение нафталина гораздо более реакционноспособно, то и скорость сульфирования в α -положении гораздо больше, чем скорость сульфирования в β -положении. Однако устойчивость β -нафталинсульфокислоты выше, чем устойчивость α -изомера. Поэтому при повышении температуры до 160 °C α -нафталинсульфокислота переходит в β -изомер.

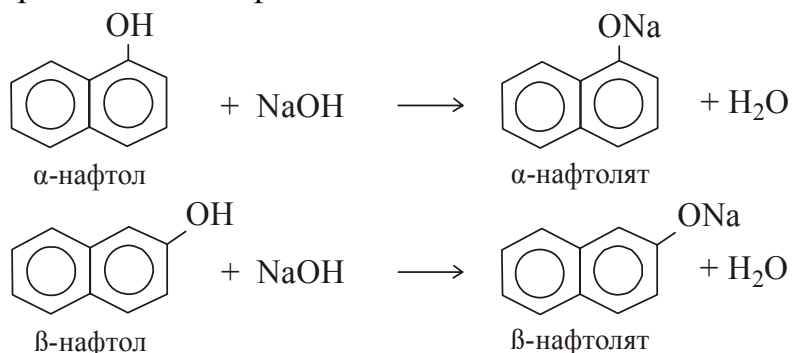
Опыт 4. Доказательство кислотного характера нафтолов.

Качественные реакции на α - и β -нафтолы

Нафтолы рассматриваются как гидроксипроизводные нафталина – двухъядерного ароматического соединения с конденсированными бензольными ядрами. В зависимости от положения гидроксогруппы в конденсированной системе из двух бензольных колец различают α - или β -нафтолы.

В две пробирки поместите небольшое количество α - и β -нафтолов, добавьте по 5 капель воды, встряхните и добавьте в каждую пробирку

по 2 капли 2 М раствора гидроксида натрия – происходит растворение нафтолов с образованием нафтолятов:



Образование нафтолятов свидетельствует о кислотных свойствах α - и β -нафтолов.

В пробирку поместите несколько кристаллов α -нафтола, добавьте 3 капли этилового спирта и каплю 0,3 М раствора хлорида железа – появляется фиолетовое окрашивание, от следующей капли окраска усиливается.

При аналогичной реакции β -нафтола с хлоридом железа наблюдается слабое желтовато-зеленое окрашивание, а затем появление белого осадка.

При окислении хлоридом железа III нафтолы образуют малорастворимые динафтолы, в которых соединены два нафталиновых ядра:



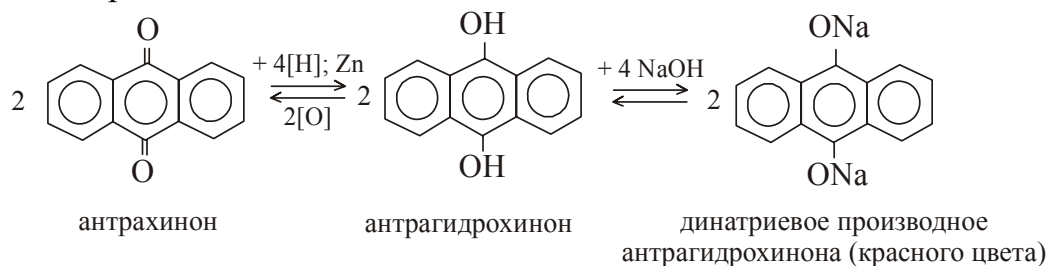
Опыт 5. Восстановление антрахинона

Антрахинон является производным антрацена – ароматического углеводорода с тремя конденсированными ядрами.

В пробирку поместите несколько капель антрахинона, добавьте 5 капель воды, 3–4 капли гидроксида натрия и нагрейте смесь до кипения – видимых изменений не наблюдается. Затем в пробирку внесите лопаточку цинковой пыли (восстановитель) и нагревайте ее содержимое еще 1–2 мин.

При отстаивании появляется ярко-красное окрашивание, а при встряхивании смесь обесцвечивается вследствие окисления ее кислородом воздуха, при этом вновь образуется антрахинон.

Схема реакций имеет вид

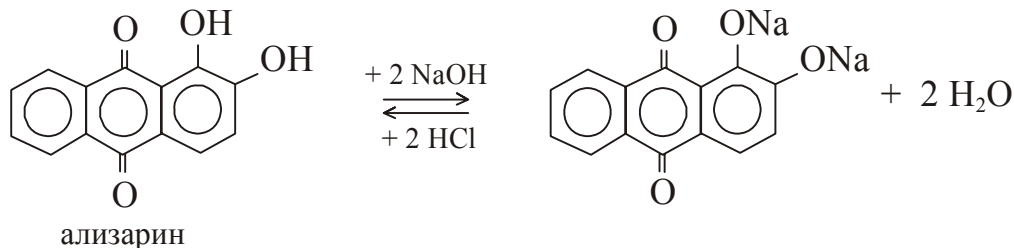


Данная реакция является качественной реакцией на антрахинон.

Опыт 6. Доказательство кислотного характера ализарина.

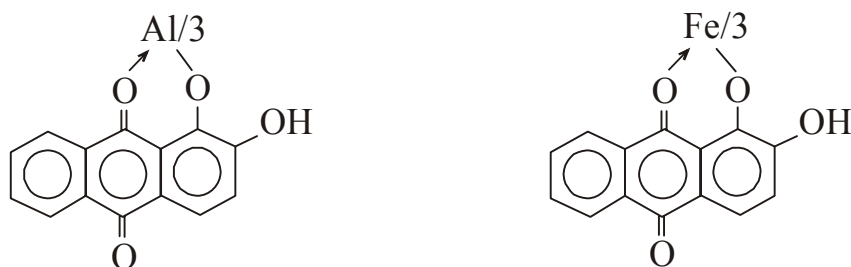
Получение ализариновых лаков

Несколько крупинок ализарина (производного антрацена) поместите в пробирку, добавьте 1 мл воды. При встряхивании растворения не происходит. При добавлении капли NaOH и нагревании смеси до кипения ализарин растворяется и раствор окрашивается в сине-фиолетовый цвет:



Отберите небольшое количество полученного раствора в другую пробирку, добавьте несколько капель HCl – ализарин выпадает в осадок.

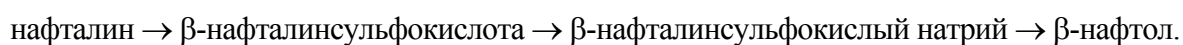
В две чистые пробирки налейте ранее полученный щелочной раствор ализарина, затем в одну добавьте 2–3 капли алюминиевых квасцов, в другую – 2–4 капли раствора хлорида железа (III). В первой пробирке раствор окрашивается в красный цвет и выпадает оранжево-красный осадок алюминиевого ализаринового лака, во второй – образуется буро-фиолетовый раствор железного ализаринового лака. Ализариновый и железный ализариновые лаки представляют собой хелатные комплексные соединения:



Контрольные вопросы

1. Напишите структурные формулы α -нафтола, α -этилнафталина, β -нафтиламина, антрацена.

2. Дополните схему превращений, укажите реагенты и запишите структурные формулы соединений:



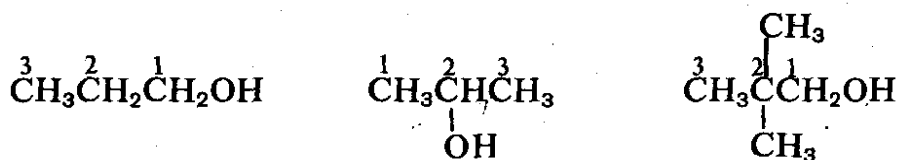
3. Напишите уравнения реакций нафталина: а) окисление кислородом воздуха в присутствии катализатора; б) восстановление водородом в момент выделения.

4. Почему для нафталина реакции замещения атома водорода идут преимущественно в α -положение?

5. Объясните возможность использования ализарина для окрашивания тканей в разные цвета.

2.3. Спирты и простые эфиры

Функциональная группа спиртов OH – окси- или гидроксигруппа. Спирты можно рассматривать как производные углеводородов, в которых один или несколько водородных атомов замещены на гидроксильные группы:



<i>n</i> -пропиловый спирт, первичный пропиловый спирт, этилкарбинол, пропанол-1	изопропиловый спирт, вторичный пропиловый, диметилкарбинол, пропанол-2	<i>трет</i> -бутилкарбинол, 2,2-диметилпропанол-1
-------------------------------------------------------------------------------------------	---------------------------------------------------------------------------------	------------------------------------------------------

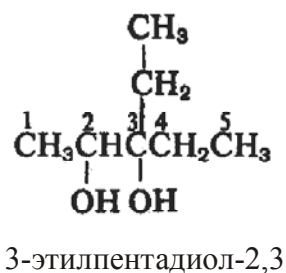
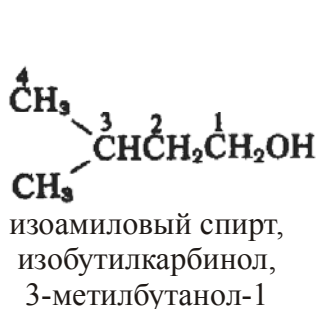
По числу гидроксильных групп они разделяются на одно- и многоатомные, по положению гидроксильной группы – на первичные, вторичные, третичные (в зависимости от того, с каким – первичным, вторичным или третичным – атомом углерода связана OH-группа). Одноатомные спирты называют алкоголями, двухатомные – гликолями, трехатомные – глицеринами. Общая формула одноатомных спиртов ROH или $C_nH_{2n+1}OH$. Изомерия спиртов зависит от строения углеродной цепи и положения гидроксильной группы. Спирты называют:

1) по радикально-функциональной номенклатуре, добавляя к названию радикала слово *спирт*;

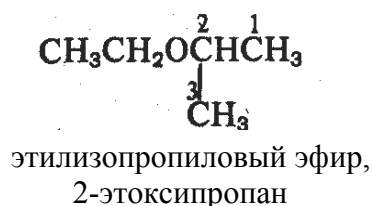
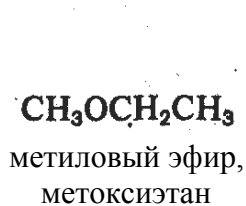
2) рациональной номенклатуре, принимая за основу простейший член гомологического ряда – метиловый спирт (или карбинол);

3) международной номенклатуре, добавляя к названию основного углеводорода (с заместителями, которые указываются перед ним) суффикс *-ол* (последний слог слова "алкоголь"), а затем обозначая цифрой положение

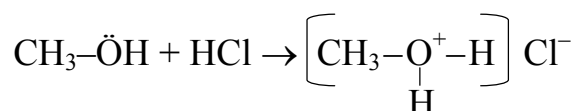
гидроксильной группы в углеродной цепи. Для названия двухатомных спиртов используется суффикс *-диол*, для трехатомных – *-триол* и т. д., например:



Простые эфиры можно рассматривать как продукты замещения водорода в гидроксильной группе спирта на какой-либо радикал. Общая формула эфиров $R-O-R_1$. По рациональной номенклатуре радикалы простых эфиров называют в порядке усложнения, добавляя к последнему радикалу окончание *-овый*, и заканчивают название словом *эфир*. По международной номенклатуре за основу принимают название углеводорода с длинной неразветвленной цепью, а к названию второго радикала эфира добавляют приставку *-окси*, отбрасывая суффикс *-ил* соответствующих радикалов: метокси $\text{CH}_3\text{O}-$, этокси $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}-$, алкокси $\text{RO}-$:



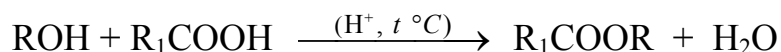
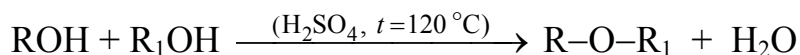
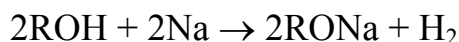
Кислотные свойства спиртов слабее, чем у воды. Они не окрашивают лакмус в красный цвет, практически не взаимодействуют с водными растворами щелочей, однако со щелочными металлами образуют алкоголяты, легко разлагающиеся водой. Спирты можно рассматривать и как слабые основания, так как они могут протонироваться за счет неподеленной электронной пары атома кислорода, образуя при этом оксониевые соли:



Протонизация с образованием непрочного оксониевого катиона является промежуточной стадией реакций спиртов, протекающих в кислой среде. В первом приближении все спирты можно считать нейтральными соединениями (особенно в отличие от фенолов, которым ОН-группа придает кислый характер). Для ИК-спектров спиртов характерная полоса поглощения наблюдается при $3\ 300-2\ 700\ \text{см}^{-1}$ (валентные колебания ОН). Кроме того,

имеются полосы поглощения при $1\,400\text{--}1\,250\text{ см}^{-1}$ (деформационные колебания OH) и $1\,200\text{--}1\,000\text{ см}^{-1}$ (валентные колебания C–O). Последняя область поглощения характерна и для простых эфиров.

Из химических свойств спиртов наиболее важными являются взаимодействия со щелочными металлами, со спиртами с образованием простых эфиров и с кислотами с образованием сложных эфиров:



Простые эфиры инертны к различным реагентам, в частности не реагируют на холоде с металлическим натрием и поэтому часто используются в качестве растворителей при проведении химических реакций. При обычной температуре они взаимодействуют с йодоводородной кислотой с образованием спирта и йодистого алкила:



Лабораторная работа 6

Получение спиртов и простых эфиров, их химические свойства

Реактивы: этанол, кристаллогидрат сульфата меди, натрий металлический, фенолфталеин, метанол, кислота фуксинсернистая, гидроксид натрия (2 М р-р), глицерин, спирт изоамиловый, ацетат натрия, кислота серная (конц.), гидросульфат калия.

Оборудование: штатив с набором пробирок, чашка фарфоровая, шпатель, спираль из медной проволоки, пинцет.

Опыт 1. Влияние радикала и количества гидроксильных групп на растворимость спиртов

Увеличение радикала (углеводородной части молекулы) понижает растворимость спиртов в воде, а увеличение числа гидроксильных групп повышает ее. В разные пробирки внесите по 2–3 капли этилового и изоамилового спиртов и глицерина, затем в каждую добавьте по 4–5 капель воды и взболтайте содержимое. Запишите результаты опыта.

Опыт 2. Обнаружение воды в этиловом спирте и его обезвоживание

Внесите в сухую пробирку 10 капель этилового спирта, добавьте 3 небольшие лопаточки обезвоженного сульфата меди; затем смесь тщательно взболтайте и дайте отстояться. Если спирт содержит воду, осадок сульфата

меди окрасится в голубой цвет вследствие образования кристаллогидрата – медного купороса ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). Сохраните обезвоженный спирт для следующего опыта.

Опыт 3. Образование этилата натрия

Поместите в сухую пробирку небольшой кусочек металлического натрия, добавьте 3 капли обезвоженного в предыдущем опыте этилового спирта и наблюдайте бурное выделение пузырьков газа – водорода. На дне пробирки образуется осадок этилата натрия, который при прибавлении 2–3 капель воды растворяется. При добавлении в пробирку капли спиртового раствора фенолфталеина появляется красное окрашивание.

Приведите схемы реакций взаимодействия этилового спирта с металлическим натрием и схему разложения этилата натрия водой. Объясните, почему после прибавления воды фенолфталеин окрашивается в красный цвет.

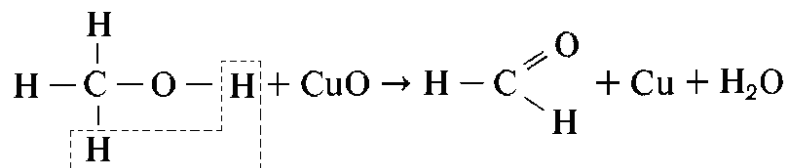
Опыт 4. Окисление и дегидрирование метилового спирта

Поместите в пробирку каплю метилового спирта. **Внимание:** *метиловый спирт (метанол, древесный спирт, карбинол) является сильным ядом!*

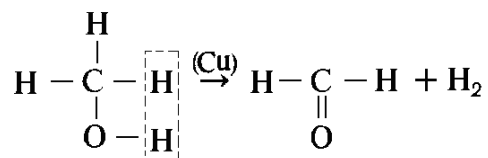
Возьмите небольшую спираль из медной проволоки и, держа пинцетом за верхний конец, нагрейте ее докрасна в пламени горелки. Вынув спираль из огня, убедитесь, что она покрылась слоем оксида меди (II) черного цвета. Снова внесите спираль в пламя горелки, раскалите докрасна и опустите в пробирку, в которую предварительно поместите каплю спирта, – черная поверхность спирали мгновенно превращается в золотистую за счет восстановления оксида меди (II). По характерному резкому запаху можно определить образование муравьиного альдегида (метаналь, формальдегида). Водный раствор формальдегида называют формалином. Эта реакция используется для судебно-химического открытия метилового и этилового спиртов по запаху образующихся соответствующих им альдегидов.

Наиболее убедительным доказательством появления формальдегида служит цветная реакция с фуксинсернистой кислотой (раствор фуксина, обесцвеченный сернистым газом) – качественная реакция на альдегидную группу). Для проведения реакции удалите из пробирки медную спираль и добавьте в пробирку 2 капли раствора фуксинсернистой кислоты. В присутствии формальдегида наблюдается малиново-красное окрашивание раствора,

интенсивность которого постепенно усиливается. Схему реакции окисления метанола оксидом меди (II) можно представить следующим образом:



Металлическая медь также может действовать как катализатор дегидрирования:

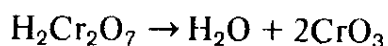
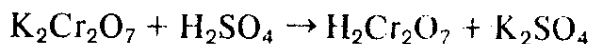


Эта реакция идет при температуре 300...350 °С.

Опыт 5. Окисление этилового спирта хромовой смесью

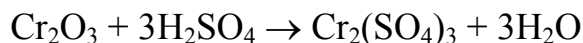
Внесите в пробирку 2 капли этилового спирта, затем добавьте каплю 2 М раствора H_2SO_4 и 2 капли 0,5 М раствора $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Полученный оранжевый раствор нагревайте над пламенем горелки до начала изменения цвета. Обычно уже через несколько секунд цвет раствора становится синевато-зеленым (цвет солей хрома (III)) и появляется характерный запах уксусного альдегида.

С помощью пипетки внесите каплю полученного раствора в пробирку, в которую предварительно поместите 3 капли раствора фуксинсернистой кислоты. При этом наблюдается розово-фиолетовое окрашивание (цветная реакция на альдегид). Эта реакция качественно протекает только в том случае, если фуксинсернистая кислота не содержит избытка оксида серы (II), который может связать образующийся уксусный альдегид. Схемы реакций образования из хромовой смеси кислорода, который идет на окисление этилового спирта, можно представить следующим образом:



идет
на окисление
спирта

Одновременно происходит образование сульфата хрома (III) синезеленого цвета:



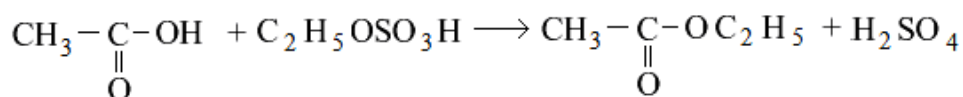
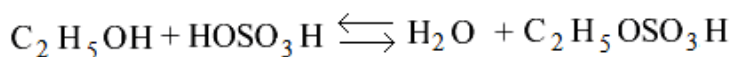
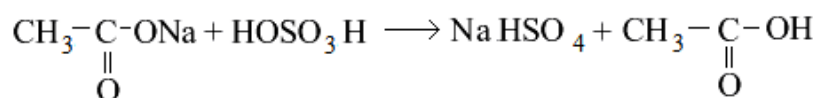
Приведите схему реакции окисления этилового спирта кислородом до образования уксусного альдегида.

Эта реакция может быть использована для открытия этилового спирта (по запаху альдегида).

Опыт 6. Получение этилацетата (уксусноэтилового эфира)

(опыт проводится в вытяжном шкафу!)

В сухую пробирку поместите небольшое количество порошка обезвоженного ацетата натрия (высота слоя около 2 мм) и 3 капли этилового спирта, добавьте 2 капли концентрированной серной кислоты и осторожно нагревайте пробирку над пламенем горелки. Через несколько секунд появляется характерный приятный запах уксусноэтилового эфира. Схемы реакций можно записать так:



Реакция образования этилацетата используется для открытия этилового спирта (по запаху эфира). Уксусноэтиловый эфир, или этилацетат (*Aether aceticus*) – туалетный уксус, который применяется в качестве растворителя.

Опыт 7. Получение изоамилацетата

Пары изоамилацетата вызывают раздражение дыхательных путей, поэтому опыт выполняется только в вытяжном шкафу!

В сухую пробирку поместите небольшое количество порошка обезвоженного ацетата натрия (высота слоя около 2 мм) и 3 капли изоамилового спирта, добавьте 2 капли концентрированной серной кислоты. Осторожно нагревайте пробирку над пламенем горелки, постоянно встряхивая ее содержимое. Через 1–2 мин жидкость бурлит и появляется характерный запах уксусноизоамилового эфира (изоамилацетата) – запах грушевой эссенции.

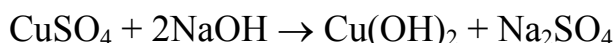
Напишите уравнение реакции образования изоамилацетата (по аналогии с уравнением образования этилацетата в опыте 6) и назовите образовавшийся сложный эфир по систематической номенклатуре.

При недостатке уксусной и относительном избытке серной кислоты может образоваться непредельный углеводород – пентен-1 (вещество с неприятным запахом). Приведите схему реакции его образования.

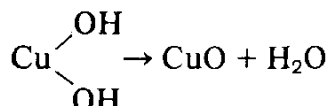
Чтобы освободиться от посторонних примесей, маскирующих запах эфира, добавьте в пробирку 10 капель воды, взболтайте содержимое и вылейте в фарфоровую чашку диаметром 5–6 см или в стакан с водой. Примеси растворяются в воде, а эфир распределяется на поверхности воды, и его запах становится более выраженным.

Опыт 8. Реакция глицерина с гидроксидом меди (II) в щелочной среде

Поместите в пробирку 3 капли 0,2 М раствора CuSO_4 , 3 капли 2 М раствора NaOH и взболтайте содержимое; при этом появляется студенистый голубой осадок гидроксида меди (II):

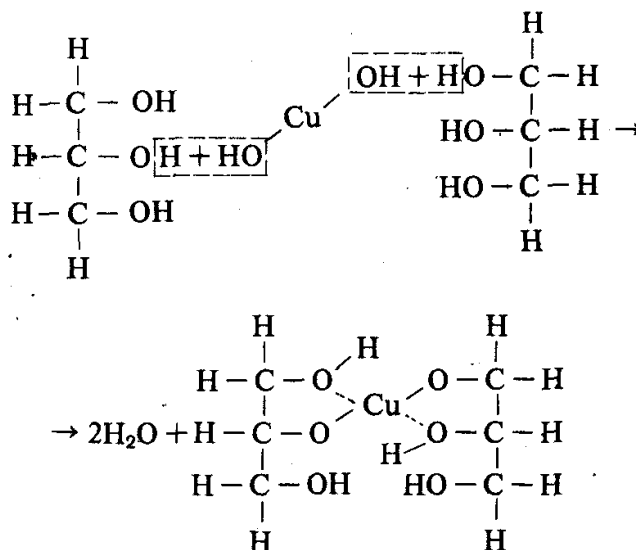


При нагревании в щелочной среде до кипения полученный гидроксид меди (II) разлагается. Это видно по выделению черного осадка оксида меди (II):



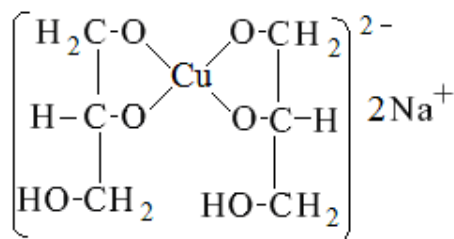
Повторите опыт, но перед кипячением гидроксида меди (II) добавьте в пробирку каплю глицерина. Что происходит с осадком при взбалтывании? Как меняется цвет раствора?

Нагрейте до кипения полученный раствор и убедитесь в том, что раствор глицерата меди при кипячении не разлагается. В данном случае образуется комплексное соединение:



Эта реакция используется для обнаружения многоатомных спиртов и других соединений, содержащих гидроксильные группы при соседних атомах углерода: $-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}(\text{OH})-$.

В настоящее время установлено, что образующиеся по этой реакции комплексные соли (например, глицерат меди) имеют следующее строение:



Щелочной раствор глицерата меди (или *реактив Гайнеса*) применяется для открытия глюкозы в клинических лабораториях.

Опыт 9. Образование акролеина из глицерина

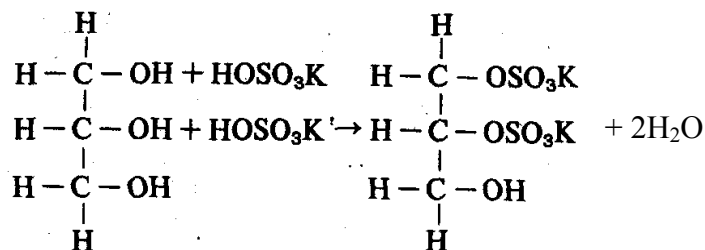
Поместите в пробирку 3–4 кристалла гидросульфата калия KHSO_4 и каплю глицерина. Нагрейте пробирку над пламенем горелки.

Безводный гидросульфат калия плавится при температуре около 205°C . Температура плавления обводненного гидросульфата калия значительно ниже, поэтому, пока вся вода из него не испарится, глицерин не будет разлагаться. Признаком начавшегося разложения глицерина служит побурение жидкости в пробирке и появление тяжелых паров.

Опустите в пробирку узкую полоску (5×30 мм) фильтровальной бумаги, смоченную раствором фуксинсернистой кислоты. Как только пары достигнут бумаги, она покраснеет. О чем это свидетельствует?

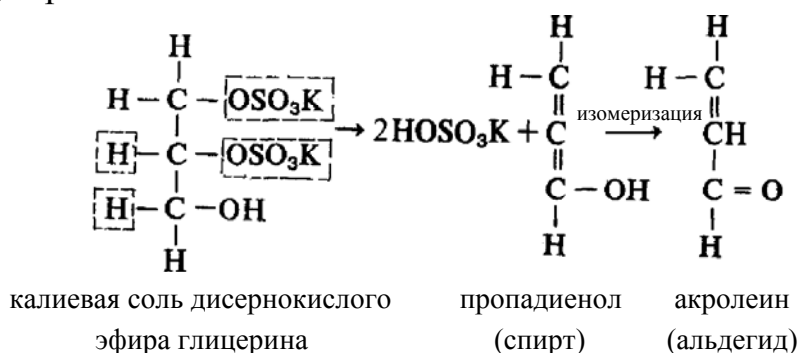
Образование акролеина (от лат. слов *acer*, *acris* – острый, жгучий и *oleum* – масло) можно обнаружить по резкому, острому запаху.

Глицерин – трехатомный спирт, поэтому сначала он образует с двумя молекулами гидросульфата калия дикалиевую соль дисульфата глицерина (по рациональной номенклатуре она называется *калиевая соль дисернокислого эфира глицерина*):



При дальнейшем нагревании соли дисернокислого эфира происходит регенерация гидросульфата калия. Так как атом водорода и остаток гидросульфата калия отщепляются от двух соседних атомов углерода, в результате должен был бы образоваться непредельный спирт – пропадиенол с двумя двойными связями. Однако практически, как показывает реакция

с фуксинсернистой кислотой, вместо такого спирта получается альдегид; очевидно, в момент образования спирта происходит его изомеризация в альдегид акролеин:



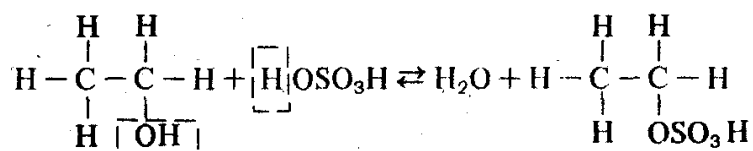
Реакция образования акролеина используется для открытия глицерина и жиров.

Опыт 10. Получение диэтилового эфира

В сухую пробирку поместите 2 капли этилового спирта и 2 капли концентрированной серной кислоты (*в вытяжном шкафу!*). Осторожно нагревайте пробирку над пламенем горелки до незначительного побурения раствора (оно обусловлено реакцией частичного обугливания спирта при нагревании с концентрированной серной кислотой); при этом может происходить частичное восстановление серной кислоты в сернистую. По характерному запаху можно обнаружить образование диэтилового эфира.

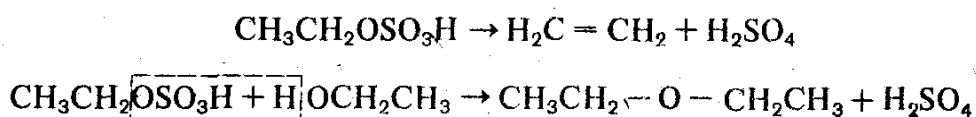
Затем к горячей смеси добавьте 2 капли этилового спирта. Без дополнительного нагревания образуется новая порция диэтилового эфира, запах которого усиливается.

Реакция протекает в две стадии. В начале нагревания спирт постепенно реагирует с серной кислотой, образуя сложный эфир серной кислоты этилсульфат (другое название – этилсерная кислота):



Если в реакцию вступает избыток серной кислоты и небольшое количество спирта, то при дальнейшем нагревании этилсульфата образуется этилен. Это указывает на то, что в данных условиях регенерация серной кислоты происходит за счет внутримолекулярного отщепления атома водорода с образованием непредельного углеводорода (в нашем случае – этилена). При обратном соотношении, когда имеется недостаточное количество

серной кислоты и избыток спирта, образуется простой эфир. Очевидно, регенерация серной кислоты в таких условиях протекает за счет отщепления атома водорода от новой молекулы спирта, так как только в этом случае образуется простой эфир, молекула которого содержит кислородный мостик, связывающий остатки двух молекул спирта. На приведенной схеме показано направление обеих реакций:



Контрольные вопросы

1. С помощью какой реакции можно отличить: а) этиловый спирт от этилового эфира; б) метиловый спирт от этилового спирта; в) этиловый спирт от глицерина; г) этиленгликоль от глицерина?

2. Напишите все возможные структурные формулы спиртов состава $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ и назовите их по международной и рациональной номенклатурам. Укажите первичные, вторичные и третичные спирты.

3. Напишите структурные формулы и приведите другие названия следующих соединений: а) изопропиловый спирт; б) изобутилкарбинол; в) первичный изоамиловый спирт; г) пропандиол-1,3; д) этиленгликоль; е) пропантриол-1,2,3; ж) аллиловый спирт; з) 2-метоксипропан; и) диэтиловый (этиловый) эфир.

4. Приведите схему получения изопропилового спирта из соответствующего олефинового углеводорода в одну и две стадии.

5. Соединение $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ реагирует с металлическим натрием с выделением водорода, с уксусной кислотой оно образует соединение $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2$, с серной кислотой – $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{SO}_4$; при окислении дает соединения $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ и $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$, при нагревании с серной кислотой превращается в *изо*- C_4H_8 . Определите строение исходного соединения и напишите схемы указанных реакций.

6. Приведите схему получения этиленгликоля из этилена по реакции Вагнера. Назовите гликоль по международной номенклатуре и напишите схемы его реакций: а) с азотной кислотой; б) этиловым спиртом, взятым в избытке, в присутствии серной кислоты; в) гидроксидом меди (II).

7. Приведите схему получения диизопропилового эфира двумя способами и назовите его по международной номенклатуре.

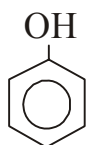
8. Как метоксиэтан реагирует: а) с металлическим натрием при нагревании (реакция Шорыгина); б) йодистым водородом без нагревания и при нагревании; в) концентрированной серной кислотой?

9. Какова структурная формула соединения $C_4H_{10}O$, если известно, что оно реагирует с металлическим натрием только при нагревании, образуя в качестве одного из продуктов йодистый метил, не взаимодействует с уксусной кислотой, с HCl образует не галогенпроизводное, а соль оксония? Напишите все указанные реакции.

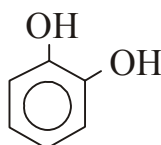
2.4. Фенолы

Фенолы можно рассматривать как производные ароматических углеводородов (аренов), в бензольном ядре которых один или несколько атомов водорода замещены на гидроксильную группу.

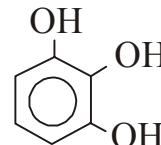
В зависимости от числа гидроксильных групп различают одно-, двух- и трехатомные фенолы:



гидроксибензол,
фенол



1,2-гидроксибензол,
пирокатехин

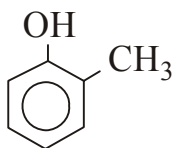


1,2,3-тригидроксибензол,
пирогаллол

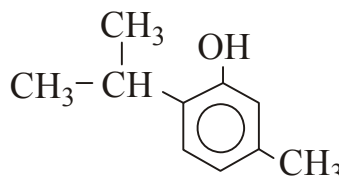
Изомерия фенолов и их производных обусловлена взаимным положением заместителей в бензольном ядре (у незамещенного одноатомного фенола изомеров не существует).

Названия фенолов составляют с учетом того, что для родоначальной структуры по правилам ИЮПАК сохранено тривиальное название "фенол". Нумерацию атомов углерода бензольного кольца начинают от атома, непосредственно связанного с гидроксильной группой (если она является старшей), и продолжают в такой последовательности, чтобы имеющиеся заместители получили наименьшие номера. В соответствии с правилами рациональной номенклатуры фенолы могут быть рассмотрены как производные бензола. В этом случае перед названием родоначальной структуры "бензол" перечисляют заместители в алфавитном порядке с указанием положения каждого заместителя в бензольном ядре.

Во многих случаях для производных фенола используют тривиальные названия:



1-гидрокси-2-метилбензол,
2-метилфенол,
орто-крезол



1-гидрокси-2-изопропил-5-метилбензол,
2-изопропил-5-метилфенол,
ТИМОЛ

Анион фенола $C_6H_5O^-$ называется фенолятом.

Лабораторная работа 7

Химические свойства фенолов

Реактивы: фенол, вода фенольная, хлорид железа (III) $FeCl_3$ (0,3 М), гидроксид аммония NH_4OH (2 М), вода бромная (насыщ.), гидроксид натрия $NaOH$ (2 М р-р), фенолят натрия (полученный в опыте 4), кислота соляная (2 М), фенолы (1 %-е р-ры пирокатехина, резорцина, гидрохинона, пирогаллола), раствор белка (желатина или куриный белок).

Оборудование: штатив с набором пробирок, фарш рыбный, ступка с пестиком, центрифуга, пипетка, полоски фильтровальной бумаги (3×7 см), стекло предметное.

Опыт 1. Растворимость фенола в воде

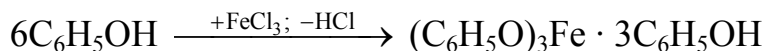
Внимание! При попадании на руки фенол обжигает кожу, оставляя на ней белые пятна!

В пробирку поместите каплю жидкого фенола, добавьте каплю воды и взболтайте. В результате этих действий получили мутную жидкость – эмульсию фенола. При стоянии происходит расслоение эмульсии: вверху – раствор фенола в воде (карболовая вода), внизу – раствор воды в феноле (жидкий фенол). Смесь в пробирке подогревают (при взбалтывании) до тех пор, пока граница между слоями не исчезнет. Это происходит при +68 °С. При температуре ниже +68 °С растворимость фенола в воде ограничена, выше +68 °С он смешивается с водой в любых соотношениях. При охлаждении фенол вновь выделится в виде эмульсии, к которой прибавляют по каплям воду (периодически встряхивая пробирку) до тех пор, пока не получится прозрачный раствор фенола в воде.

Запомните характерный запах фенола и сохраните полученную фенольную воду для выполнения следующих опытов.

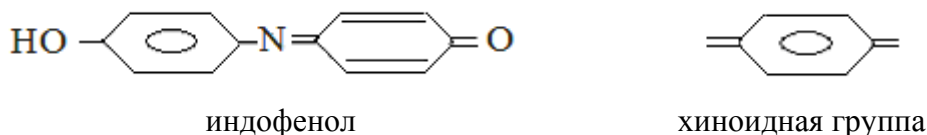
Опыт 2. Цветные реакции на фенольную группу

1. С помощью пипетки в пробирку поместите 3 капли прозрачной фенольной воды и добавьте каплю 0,3 М FeCl₃. Появление фиолетового окрашивания – характерная реакция на фенольный гидроксил:



2. Во вторую пробирку поместите каплю прозрачной карболовой воды, добавьте 3 капли 2 М NH₄OH и 3 капли насыщенного раствора бромной воды. При наблюдении за происходящей реакцией на фоне белой бумаги видим появление синего окрашивания, постепенно усиливающегося за счет образования красящего вещества – индофенола.

Появление синей окраски обусловлено возникновением в молекуле индофенола характерной хиноидной группировки:

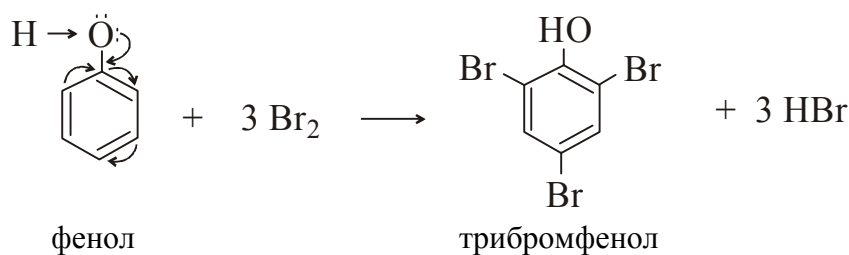


3. Навеску рыбного фарша (2–3 г) разотрите в ступке с 3–5 мл воды, полученную массу поместите в пробирку и центрифугируйте. С помощью пипетки отберите в две пробирки по 1 мл водной вытяжки и в соответствии с пп. 1, 2 проведите качественные реакции на фенольный гидроксил (образование фенолята железа и индофенола).

Опыт 3. Получение трибромфенола

В пробирку поместите 3 капли бромной и каплю фенольной воды – бромная вода обесцвечивается.

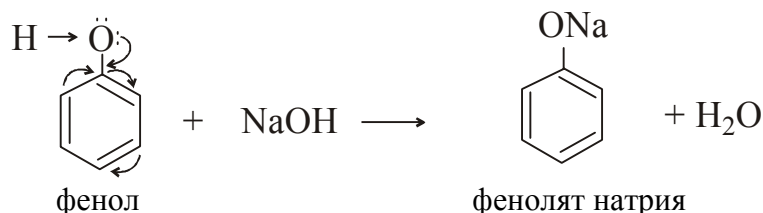
Под влиянием гидроксильной группы (ориентанта 1-го рода) атомы водорода бензольного ядра в орто- и параположениях по отношению к гидроксильной группе приобретают подвижность и легко замещаются бромом с образованием трибромфенола (осадок белого цвета):



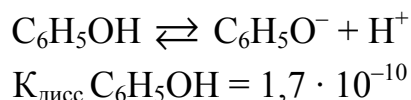
Эта реакция является качественной на фенол.

Опыт 4. Доказательство кислотного характера фенола

К остатку фенольной воды, полученной в опыте 1, добавьте каплю фенола и взболтайте смесь. К полученной эмульсии фенола в воде добавьте каплю 2 М NaOH – сразу же образуется прозрачный раствор фенолята натрия, так как он хорошо растворим в воде:



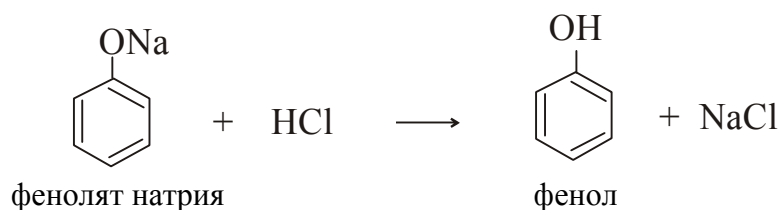
Кислотные свойства фенола обусловлены его электронным строением. Неподделенная электронная пара атома кислорода находится в сопряжении с π -электронами бензольного ядра и притягивается к ядру. Это уменьшает электронную плотность на атоме кислорода, и поэтому он в меньшей степени, чем в спиртах, притягивает атом водорода. Этим объясняется большая, чем у спиртов, возможность диссоциации фенола по O–H-связи с отщеплением протона:



В водных растворах фенол ведет себя как слабая кислота, в отличие от спиртов образует феноляты под действием водных растворов щелочей.

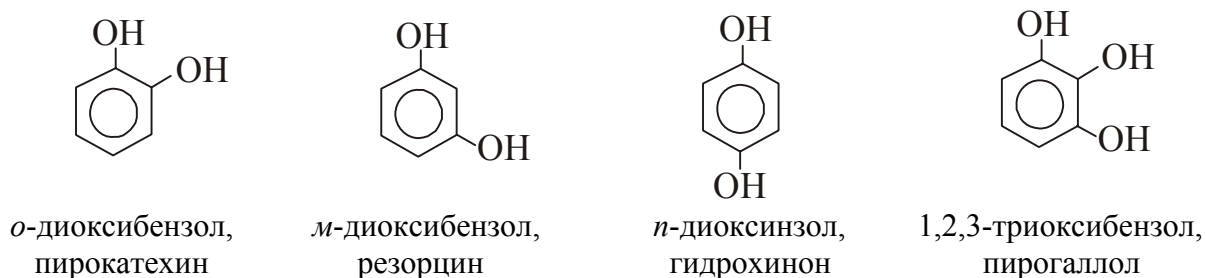
Опыт 5. Разложение фенолята натрия кислотой

К прозрачному раствору фенолята натрия добавьте 1–2 капли 2 М HCl – жидкость мутнеет вследствие выделения фенола:



Опыт 6. Цветные реакции фенолов с хлоридом железа (III)

С помощью реакции с FeCl₃ можно легко различить фенолы по характерной окраске:

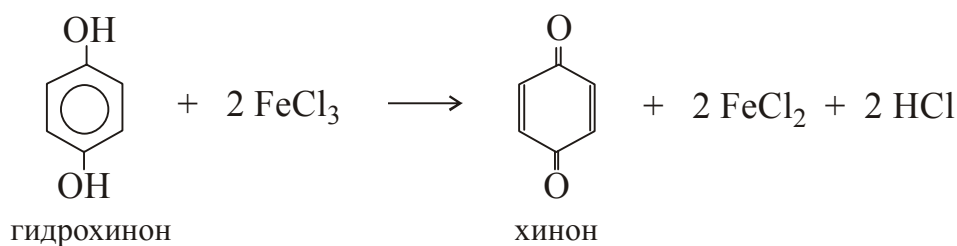


В четыре пробирки поместите по 5 капель 1 %-х растворов соответственно пирокатехина, резорцина, гидрохинона, пирогаллола, затем в каждую прибавьте по капле 0,3 М FeCl₃. В первой пробирке наблюдается зеленое окрашивание, во второй – фиолетовое, в третьей – зеленое, быстро переходящее в желтое, в четвертой – красное.

При наблюдении за происходящей реакцией на фоне белой бумаги уловить появление зеленой окраски от гидрохинона (третья пробирка) удастся лишь в момент попадания капли FeCl₃ в раствор. Окраска будет тем заметнее, чем насыщеннее раствор гидрохинона и слабее раствор FeCl₃. Появление в этой пробирке быстро изменяющейся зеленой окраски указывает на то, что при окислении гидрохинона до хинона образуется промежуточное соединение из двух молекул хинона – хингидрон:



Реакцию окисления гидрохинона до хинона можно представить следующим образом:



Можно проделать реакции пирокатехина и пирогаллола с FeCl₃ на фильтровальной бумаге. На полоску фильтровальной бумаги (3×7 см) нанесите по капле растворов пирокатехина и пирогаллола. Когда капли растекутся, в центр каждого пятна поместите каплю FeCl₃; при этом наблюдается эффект распределительной хроматографии – распределение продуктов окисления в виде концентрических колец.

Опыт 7. Осаждение белковых тел фенолом

На предметное стекло поместите 1–2 капли фенола и каплю раствора белка – смесь мутнеет вследствие свертывания белка фенолом. На этом свойстве основано применение фенола при дезинфекции.

Контрольные вопросы

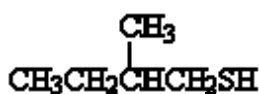
1. Напишите структурные формулы: *n*-крезола, 2,4,6-трибромфенола, *o*-нитрофенола, пикриновой кислоты.
2. Напишите схемы реакций взаимодействия фенола с раствором NaOH, уксусным ангидридом, бромной водой, азотной кислотой, серной кислотой.
3. В чем заключается сходство и различие между спиртами жирного ряда и фенолами?
4. Какое ориентирующее действие оказывает гидроксильная группа на реакции электрофильного замещения водорода в бензольном ядре?
5. Приведите схему получения фенола из кумола (изопропилбензола).
6. С помощью каких реакций можно: а) доказать наличие фенола в растворе; б) доказать, что фенол имеет более слабые кислые свойства, чем угольная кислота; в) различить фенол, спирт и уксусную кислоту; г) различить двухатомные фенолы?

2.5. Серосодержащие аналоги спиртов, простых эфиров, фенолов

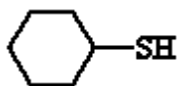
Тиолы RSH, сульфозфиры (сульфиды) R₁SR₂ и тиофенолы ArSH следует рассматривать как серосодержащие производные спиртов, эфиров и фенолов.

Тиолы – вещества с неприятным запахом, нерастворимые в воде. Встречаются в нефти, веществах растительного и животного происхождения. Например, в составе таких растений, как лук, чеснок, содержится тиол C₃H₇SH.

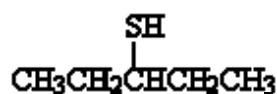
Тиолы согласно номенклатуре ИЮПАК имеют суффикс *-тиол*:



2-метил-1-бутантиол



циклогексантиол



3-пентантиол

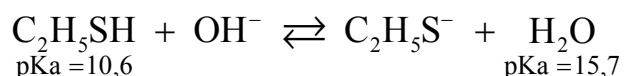


1-пропантиол

Другое название серосодержащих аналогов спиртов – меркаптаны и SH-группы – меркапто в настоящее время практически не употребляется.

По строению тиолы напоминают спирты, но C–S-связь значительно длиннее C–O-связи. Энергетический барьер вращения вокруг C–S-связи такой же, как и для C–O-связи, и составляет 1,1 ккал/моль. Тиолы прояв-

ляют свойства более сильных кислот, чем спирты. Для тиолов рKa изменяется в интервале 9,5–11,0, поэтому гидроксид-ион полностью превращает тиол в тиолат-ион:



S–H-связь в тиолах менее полярна, чем O–H-связь в спиртах, поэтому тиолы связаны между собой очень слабой межмолекулярной водородной связью в отличие от спиртов. Этим объясняется более низкая температура кипения тиолов по сравнению со спиртами. Так, например, этантиол кипит при 37 °С, а этанол – при 78 °С.

Тиолат-ионы являются более сильными нуклеофильными агентами, чем алкоголят-ионы, поэтому скорость образования тиоэфиров в $10^3 - 10^4$ раз превышает скорость реакции для их кислородных аналогов, что позволяет проводить реакцию в более мягких условиях.

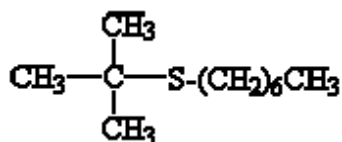
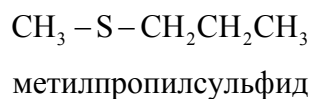
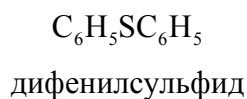
Важным физическим свойством тиолов является неприятный запах. Человек распознает запах тиола в концентрации $10^{-7} - 10^{-8}$ моль/л (т. е. 1 мл тиола в 50 миллиардах миллилитров воздуха), недоступной для многих спектральных и хроматографических методов. В связи с этим низшие тиолы (например, изопентантиол) в очень низкой концентрации вводят в природный газ в качестве одорантов, чтобы по их запаху можно было определить утечки газа в помещении; кроме того, их используют для получения пестицидов.

Тиолы с числом атомов углерода в углеводородном радикале $\text{C}_8 - \text{C}_{16}$ применяются как регуляторы полимеризации в производстве латексов, каучуков (например, додекантиол). Тиолы, являющиеся "ловушками" для радикалов, используются для защиты от радиации, а также в качестве антиокислителей.

Сульфозфиры – подвижные бесцветные жидкости, которые не растворяются в воде, но хорошо растворяются в органических растворителях. Технические сульфозфиры обладают неприятным запахом, чистые – не имеют запаха.

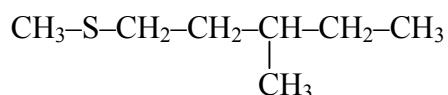
В природе сульфозфиры содержатся в неочищенной нефти в качестве примесей, некоторые сульфозфиры являются биологически активными природными соединениями, например метионин.

Сульфозфиры называют аналогично простым эфирам. В соответствии с номенклатурой сульфозфиры перед словом *сульфид* дается название двух алкильных или арильных групп, например:

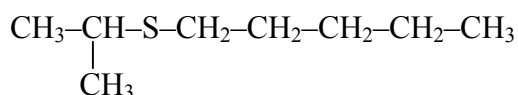


гептил-(1,1-диметил)этилсульфид

Согласно номенклатуре ИЮПАК сульфозфиры называются алкилтиоалканами. Префикс *алкилтио-* равнозначен префиксу *алкокси-* в названии простых эфиров. У сульфозфиры, как и у простых эфиров, бóльшая из алкильных групп дает название главной цепи алкана:



3-метил-(1-метилтио)пентан



1-(изопропилтио)пентан

Сульфозфиры применяют в качестве одорантов горючих газов, антиоксидантов, стабилизаторов топлив, смазочных масел и полимеров, ингибиторов радикальных реакций в химической промышленности. В виде структурных фрагментов они входят в состав пестицидов, лекарственных средств, полимеров, вулканизаторов, ингибиторов коррозии.

При действии на живой организм сульфозфиры вызывают дистрофические изменения внутренних органов, сосудистые расстройства, раздражают кожу (например, иприт (дихлордиэтилсульфид) – отравляющее вещество кожно-нарывного действия), глаза и органы дыхания, в больших концентрациях вызывают отек легких.

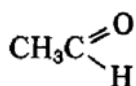
Тиофенолы – группа химических соединений (жидкие или кристаллические вещества), которые содержат атомную группировку –SH, связанную с ароматическим радикалом. Используются в производстве пестицидов, красителей, лаков, полимеров, в пищевой и парфюмерной промышленности, в качестве антиоксидантов и др. В органическом синтезе тиофенол применяется в реакциях деметилирования арилдиметиламинов – замещения метильного радикала на атом водорода.

2.6. Альдегиды и кетоны

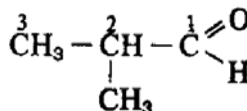
Альдегиды и кетоны – производные углеводородов, содержащие карбонильную (или *оксо-*) группу >C=O . В альдегидах она связана с углеводородным радикалом и атомом водорода R-C(=O)-H , в кетонах – с двумя углеводородными радикалами R-C(=O)-R' .

Альдегиды и кетоны являются изомерами, их общая формула $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}$.

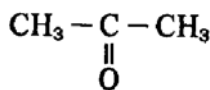
Изомерия альдегидов и кетонов зависит от изомерии углеродного скелета, у кетонов также и от положения карбонильной группы. Альдегиды называют по тем кислотам, в которые они превращаются при окислении: муравьиный (или формальдегид) окисляется в муравьиную, уксусный (или ацетальдегид) – в уксусную кислоту и т. д. Для альдегидов с разветвленным радикалом за основу названия принимают уксусный альдегид. Кетоны по рациональной (радикально-функциональной) номенклатуре называют, прибавляя к названиям обоих радикалов слово *кетон*. По международной номенклатуре в названиях альдегидов имеется суффикс *-аль*, у кетонов – суффикс *-он*. Нумерацию атомов углерода начинают с альдегидной группы, у кетонов – со стороны, ближайшей к карбонильной группе (в названии положение заместителей указывается цифрой):



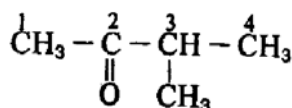
ацетальдегид,
уксусный альдегид,
этаналь



изомасляный альдегид,
диметилуксусный,
2-метилпропаналь



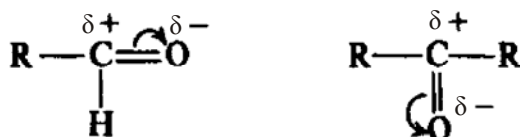
ацетон,
диметилкетон,
пропанон



метилизопропилкетон,
3-метилбутанол-2

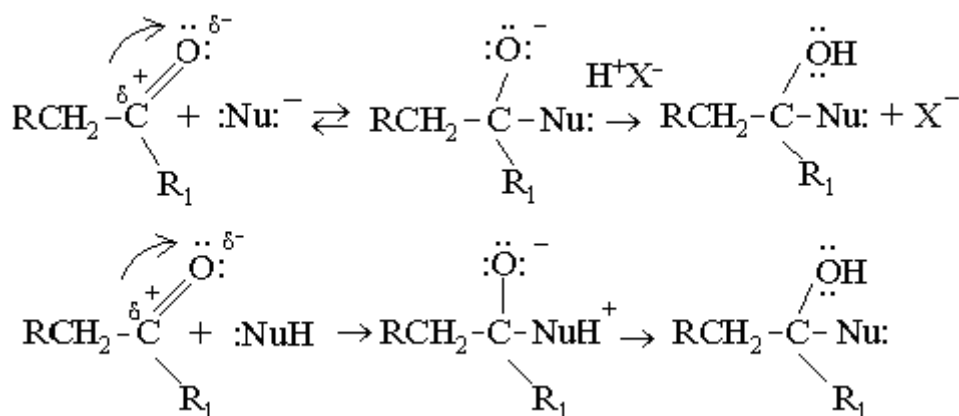
В ИК-спектрах альдегидов и кетонов наблюдается характерная полоса поглощения около 1700 см^{-1} (валентные колебания C=O). Кроме того, для альдегидов характерна полоса поглощения около 2720 см^{-1} (валентные колебания C-H в альдегидной группе). Альдегиды и кетоны – полярные соединения, так как в карбонильной группе более электроотрицательный

кислород притягивает к себе электроны, образующие двойную C=O-связь (главным образом, более подвижные π -электроны):



Кетоны менее реакционноспособны, так как алкильные радикалы, обладающие электроноотталкивающим действием (положительный индукционный эффект +I), компенсируют в некоторой степени частичный положительный заряд δ^+ на карбонильном углероде и тем самым уменьшают электрический момент диполя карбонильной группы.

Различная реакционная способность альдегидов и кетонов в большей степени сказывается в их отношении к окислителям: альдегиды легко окисляются при действии слабых окислителей (например, аммиачных растворов оксида серебра и гидроксида меди (II)), кетоны окисляются только сильными окислителями (например, перманганатом калия, хромовой смесью) при нагревании. Для альдегидов и кетонов характерны реакции нуклеофильного присоединения по карбонильной группе (A_N). В ряде случаев продукты присоединения отщепляют воду. В реакциях A_N участвуют как ионы, так и нейтральные частицы, которые имеют электронодонорный характер:



Лабораторная работа 8

Получение альдегидов и кетонов, их химические свойства

Реактивы: альдегид муравьиный (формалин, 40 %-й и 1 %-й р-ры), нитрат серебра (0,2 М р-р), гидроксид натрия (2 М и 0,2 М р-ры), гидроксид аммония (2 М р-р), ацетон, сульфат меди (0,2 М р-р), альдегид уксусный, раствор белка, ацетат натрия, кислота хлороводородная (2 М и конц. р-ры),

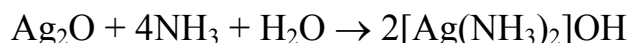
гидросульфит натрия (насыщ.), фарш рыбный, индикатор метиловый красный, фенолфталеин, кислота фуксинсернистая, раствор йода в растворе йодида калия, нитропруссид натрия (0,5 М р-р), гидроксилламин солянокислый.

Оборудование: штатив с набором пробирок, стекло предметное, ступка с пестиком, пипетка, микроскоп, спиртовка.

Опыт 1. Окисление формальдегида аммиачным раствором оксида серебра (реакция "серебряного зеркала")

Альдегиды легко окисляются, поэтому могут служить хорошими восстановителями, например, оксидов металлов (серебра, меди, висмута и др.). Особенно быстро реакция восстановления протекает в присутствии щелочи.

Качественным реактивом на альдегидную группу является аммиачный раствор оксида серебра. Его готовят непосредственно перед применением, добавляя к нитрату серебра щелочь. При этом образуется темно-коричневый осадок Ag_2O . К полученному осадку постепенно добавляют столько аммиака, чтобы получился бесцветный раствор комплексной соли:



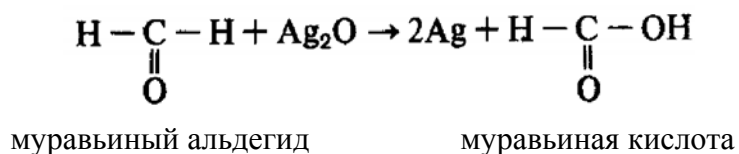
Для проведения опыта возьмите два предметных стекла *a* и *б* и нанесите на каждое по капле 0,2 М раствора AgNO_3 . Затем к капле на стекле *a* добавьте каплю 0,2 М раствора NaOH . К полученному бурому осадку, помещивая его тонкой стеклянной палочкой, добавляйте по каплям 2 М NH_4OH до растворения осадка (обычно достаточно добавить 1–2 капли).

К капле нитрата серебра на стекле *б*, не добавляя NaOH , прибавьте каплю 2 М NH_4OH . Образующийся бурый осадок оксида серебра растворите, добавляя по каплям избыток раствора аммиака (1–2 капли).

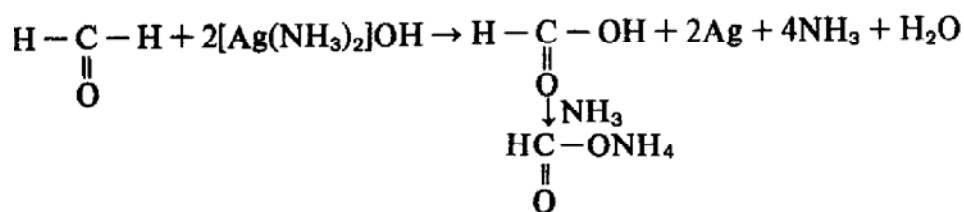
К прозрачным каплям на обоих стеклах добавьте по капле 1 %-го формалина (для его получения 40 %-й формалин разбавьте водой в 40 раз) – на стекле *a* без подогревания сразу же появится восстановленное серебро в виде черного пятна.

На стекле *б* при комнатной температуре восстановление идет очень медленно. Если его слегка подогреть, держа над пламенем горелки на расстоянии 15–20 см, то при медленном восстановлении (если поверхность стекла не была загрязнена маслами и хорошо смачивалась) серебро может выделиться в виде блестящего зеркального налета. Именно поэтому реакцию восстановления аммиачного раствора оксида серебра часто называют реакцией "серебряного зеркала", хотя положительной реакцией на альде-

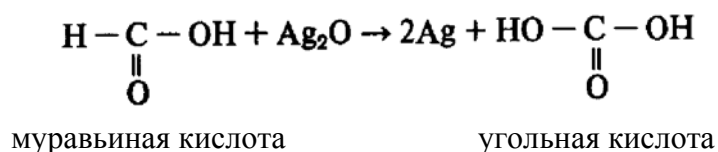
гидную группу считается и просто почернение или даже побурение бесцветного аммиачного раствора оксида серебра. Схему реакции можно представить в виде



Эту реакцию, учитывая, что в ней участвует аммиачный комплекс оксида серебра, следует записать так:



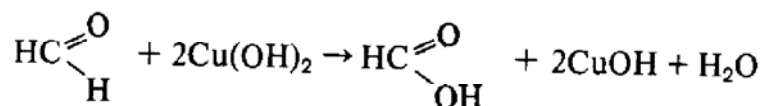
При избытке аммиачного раствора оксида серебра муравьиная кислота окисляется до угольной кислоты:



Опыт 2. Окисление формальдегида гидроксидом меди (II)

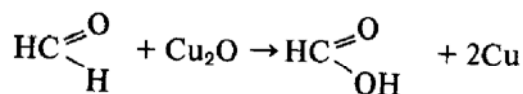
Поместите в пробирку 6 капель 2 М NaOH, добавьте 6 капель воды, каплю 0,2 М CuSO₄. К выпавшему осадку гидроксида меди прибавьте 2–3 капли 40 %-го формалина и взболтайте раствор.

Нагрейте до кипения над пламенем горелки только верхнюю часть раствора. При этом в нагретой части пробирки образуется желтый осадок, который постепенно окрашивается в красный цвет (если пробирка чистая, на ее стенках может выделяться даже "медное зеркало" – слой металлической меди). Ход реакции можно записать так:



Желтый осадок гидроксида меди (I) при нагревании легко теряет воду и превращается в оксид меди (I) красного цвета: $2\text{CuOH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{Cu}_2\text{O}$. Это характерная качественная реакция на альдегидную группу и ее восстанавливающую способность. Она известна в биохимии и медицине как проба Троммера; ее используют для количественного определения сахаров.

В некоторых случаях, в частности у формальдегида (наиболее активный альдегид), реакция может идти и дальше до образования металлической меди (реакция "медного зеркала"):



Опыт 3. Реакция Канницаро

Поместите в пробирку 2–3 капли 40 %-го формалина, добавьте каплю индикатора метилового красного. Убедитесь, что раствор покраснел (это указывает на кислую реакцию). Как было сказано выше, альдегиды легко окисляются. Например, в водных растворах может протекать окислительно-восстановительная реакция за счет окисления одной молекулы альдегида до кислоты и восстановления другой его молекулы до спирта. Эта реакция, известная под названием реакции дисмутации (реакция Канницаро), протекает по схеме



Из этой реакции следует, что водные растворы формальдегида всегда кислые (pH < 7). Поэтому в тех случаях, когда для работы требуется нейтральный формалин, его нужно нейтрализовать щелочью непосредственно перед использованием.

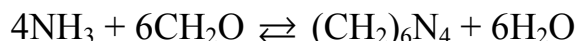
Опыт 4. Получение и гидролиз гексаметилентетрамина (уротропина)

Поместите в пробирку каплю 10 %-го спиртового раствора фенолфталеина и 2 капли 2 М NH₄OH – смесь окрашивается в ярко-розовый цвет. Прибавьте к ней каплю 40 %-го формалина, и через несколько секунд произойдет обесцвечивание жидкости. Добавьте в пробирку 2 капли раствора аммиака, при этом жидкость покраснеет, но затем снова быстро обесцветится, так как аммиак и без нагревания энергично вступает в реакцию с формальдегидом, образуя уротропин (гексаметилентетрамин (CH₂)₆N₄).

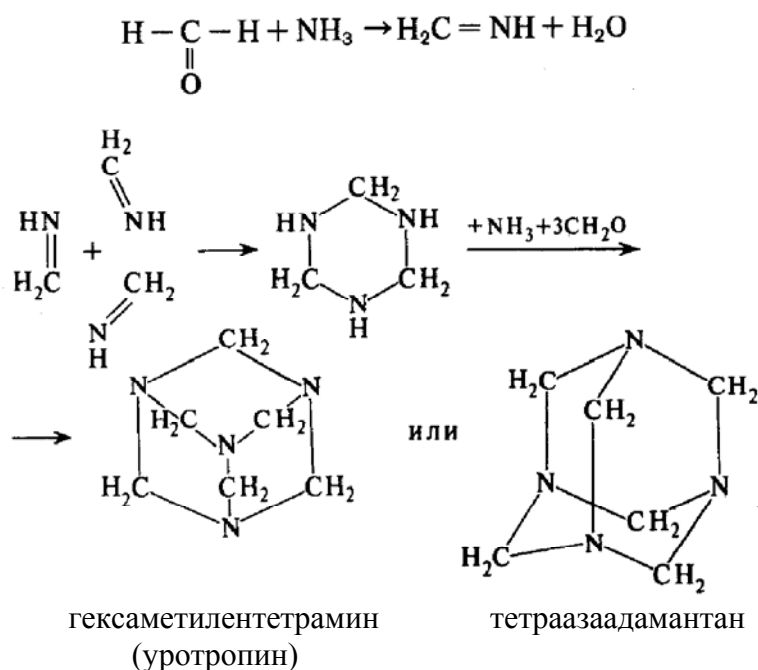
Добавляйте по каплям раствор аммиака до тех пор, пока не получится исчезающее розовое окрашивание, указывающее на то, что весь формальдегид уже связан аммиаком и в полученном растворе уротропина имеется небольшой избыток аммиака. Поместите несколько капель розового раствора на предметное стекло и осторожно выпаривайте раствор над пламе-

нем горелки; для ускорения процесса помешивайте капли тонкой стеклянной палочкой. После испарения воды на стекле остаются кристаллы уротропина.

К оставшемуся в пробирке раствору уротропина добавьте каплю 2 М HCl и прокипятите его, встряхивая пробирку. Внесите по стенкам пробирки 2 капли бесцветного раствора фуксинсернистой кислоты. Появление розового кольца указывает на наличие формальдегида. Обратимую схему реакции образования уротропина и его гидролиза можно записать так:



Уротропин был впервые получен А. М. Бутлеровым в 1860 г. Реакция образования уротропина обратима, однако гидролиз идет лишь под влиянием катализатора (в данном случае – соляной кислоты, которая связывает образующийся при гидролизе аммиак в виде хлорида аммония и при этом сдвигает направление реакции влево). На приведенной ниже схеме показано получение уротропина:



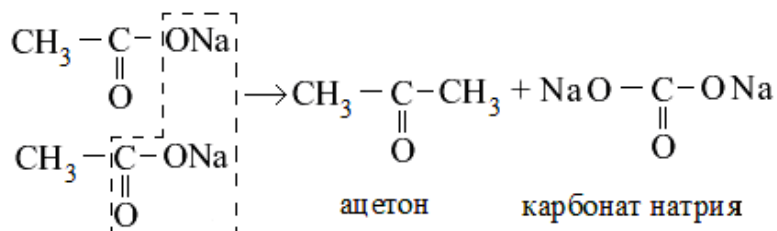
Дезинфицирующее действие уротропина обусловлено его разложением в кислой среде с образованием формальдегида. Уротропин используется в производстве пластических масс и взрывчатых веществ.

Опыт 5. Осаждение (денатурация) веществ белковой природы

Налейте в пробирку 0,5 мл раствора белка (желатина или куриного белка), прибавьте несколько капель формалина и перемешайте смесь. Наблюдайте выпадение осадка белка под действием формалина. Объясните причину денатурации белковых молекул под действием формалина.

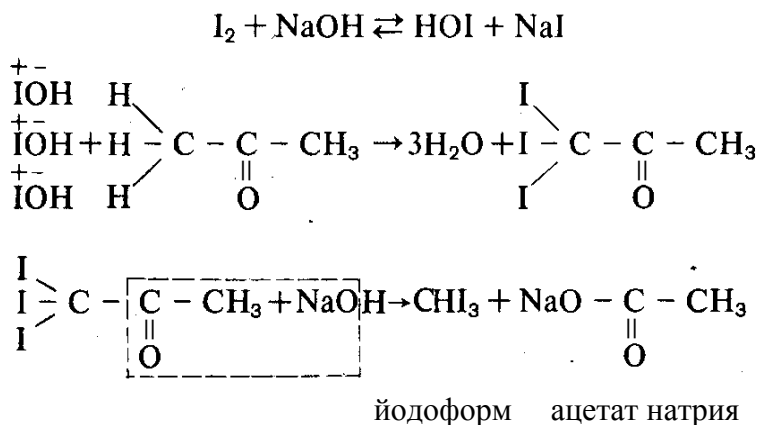
Опыт 6. Получение ацетона из ацетата натрия

В сухую пробирку *a*, снабженную пробкой с газоотводной трубкой (см. рис. 15), поместите примерно 0,1 г обезвоженного ацетата натрия (высота слоя 6–7 мм) и закройте ее. Нижний конец трубки опустите в пробирку *б*, в которую предварительно поместите 0,5 мл (10 капель) воды. Держа пробирку *б* с водой так, чтобы пробирка *a* находилась в горизонтальном положении, нагревайте последнюю в пламени горелки. Ацетат натрия сначала плавится, потом начинает пениться от паров ацетона, которые перегоняются, а затем конденсируются в воде, находящейся в пробирке *б*. В этой пробирке ощущается характерный запах ацетона. После того как пробирка *a* охладится, добавьте в нее каплю концентрированной соляной кислоты – наблюдается сильное вспенивание от выделения оксида углерода (IV). Ход реакции можно представить следующим образом:



Опыт 7. Получение йодоформа из ацетона (качественная реакция на ацетон)

Поместите в пробирку каплю раствора йода в растворе йодида калия, затем по каплям добавляйте 2 М NaOH до обесцвечивания раствора. К обесцвеченному раствору прибавьте пипеткой каплю водного раствора ацетона, после чего практически сразу выпадает желтовато-белый осадок с характерным запахом йодоформа. Ход реакции можно записать так:



Йодоформная проба очень чувствительна и позволяет обнаружить ацетон в водных растворах уже при его содержании около 0,04 %.

Опыт 8. Цветная реакция на ацетон с нитропруссидом натрия

Поместите в пробирку каплю 0,5 М раствора нитропруссид натрия $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$, 5 капель воды и каплю водного раствора ацетона, затем добавьте каплю 2 М NaOH . Отметьте, что при этом наблюдаете.

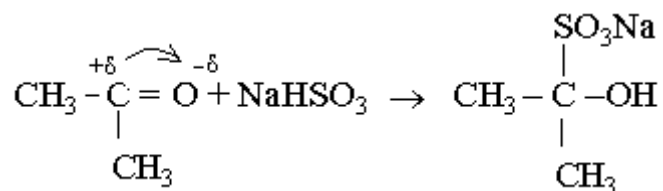
Разлейте раствор в две пробирки и в одну прибавьте каплю 2 М CH_3COOH . Сравните цвета растворов в обеих пробирках; отметьте в отчете изменение окраски раствора.

Цветная реакция с нитропруссидом натрия (проба Легалья) дополняет йодоформную пробу на ацетон (проба Либена) и широко применяется в клинической практике для открытия ацетона.

Опыт 9. Реакция ацетона с гидросульфитом (бисульфитом) натрия

На предметное стекло поместите каплю насыщенного раствора гидросульфита натрия NaHSO_3 , добавьте каплю ацетона и размешайте содержимое тонкой стеклянной палочкой; при этом выпадает кристаллический осадок гидросульфитного соединения ацетона (под микроскопом видны разнообразные четырехугольные кристаллы неправильной формы).

Схему реакции можно записать так:

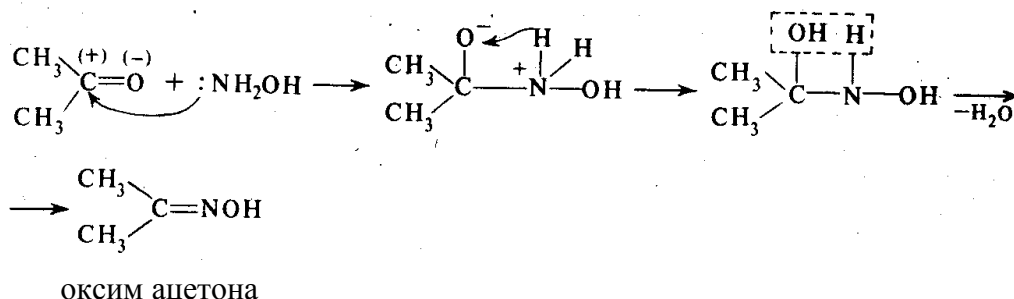


Приведенная реакция – пример нуклеофильного присоединения по карбонильной группе. Эту реакцию применяют для выделения и идентификации альдегидов и кетонов из трудно разделяемых смесей, например, со спиртами или углеводородами, так как гидросульфитные соединения имеют характерные температуры плавления и легко разлагаются под действием разбавленного раствора кислоты или соды с выделением свободного альдегида или кетона.

Опыт 10. Получение оксима ацетона

В пробирку поместите по одной лопаточке солянокислого гидроксил-амин и безводной соды и растворите их в 10–15 каплях воды. Подождите, пока выделится основная масса CO_2 , затем охладите смесь и добавьте в нее при тщательном перемешивании 15 капель ацетона; при этом смесь разогревается и выпадают кристаллы оксима ацетона.

На первой стадии нуклеофильный реагент гидроксилламин, у которого имеется атом азота с неподеленной электронной парой, присоединяется к электронодефицитному атому углерода карбонильной группы, на следующей стадии происходит отщепление молекулы воды:



Контрольные вопросы

1. Напишите структурные формулы альдегидов и кетонов с молекулярной формулой C_4H_8O ; назовите альдегиды и кетоны по рациональной и международной номенклатурам.

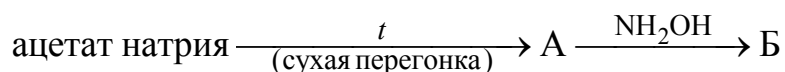
2. Напишите структурные формулы соединений: а) *n*-валерианового альдегида; б) 2-метилбутанала; в) метилизопропилкетона; г) метил-*трет*-бутилкетона; д) 3,7-диметил-октадиен-2,6-аля (цитраля); е) бромацетона.

3. Перечислите общие способы получения альдегидов и кетонов.

4. Назовите реакции, характеризующие химические свойства альдегидов и кетонов.

5. Расположите соединения в ряд по убывающей активности в реакциях нуклеофильного присоединения: муравьиный альдегид, ацетон, пропионовый альдегид. Ответ поясните.

6. Осуществите превращения и назовите образовавшиеся соединения:



7. Какова структурная формула соединения C_3H_4O , если известно, что оно дает гидросульфитное производное и фенилгидразон, восстанавливает Ag_2O и $Cu(OH)_2$, при мягком окислении по Вагнеру образует $C_3H_4O_4$, при жестком окислении – муравьиную и щавелевую кислоты. Дайте этому соединению название по систематической и рациональной номенклатурам и напишите схемы всех указанных реакций.

8. Напишите схемы следующих реакций метилбутилкетона: а) с HCN ; б) с семикарбазидом; в) окисления (по правилу Попова); г) восстановления до соответствующего пинакона.

2.7. Карбоновые кислоты

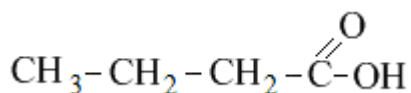
Карбоновыми кислотами называются соединения, содержащие карбоксильную группу $\text{—C} \begin{array}{l} \text{= O} \\ \text{OH} \end{array}$.

По числу карбоксильных групп кислоты разделяются на одно-, двух-, трех- и многоосновные, по структуре углеводородного радикала – на предельные, непредельные, ароматические и циклические.

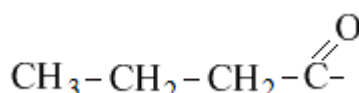
Изомерия карбоновых кислот зависит от строения углеводородного радикала. Для карбоновых кислот используют тривиальные названия. По рациональной номенклатуре их названия производят от углеводорода с добавлением слов *карбоновая кислота*; для кислот, содержащих разветвленный углеводородный радикал, за основу названия принимается уксусная кислота (см. рациональное название изомаляновой кислоты). По международной номенклатуре (как и для других органических соединений) за основу берут название углеводорода, соответствующего наиболее длинной цепи углеродных атомов, затем к этой основе добавляют суффикс *-овая* (в случае двухосновных кислот – *-диовая*) и слово *кислота*. Нумерацию углеродных атомов в цепи начинают с углеродного атома карбоксильной группы.

Радикалы кислот, образующиеся при отнятии гидроксильной группы от карбоксила, называются *ацилами*. Их названия производят от латинских названий кислот; по международной номенклатуре ацилы называют, прибавляя к названию углеводорода окончание *-оил*.

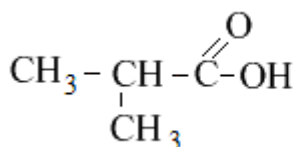
Кислота	Радикал
$\text{H—C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{=O} \\ \text{OH} \end{array}$ <p>муравьиная кислота, метановая кислота (МН)</p>	$\text{H—C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{=O} \\ \text{—} \end{array}$ <p>формил, метаноил</p>
$\text{CH}_3\text{—C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{=O} \\ \text{OH} \end{array}$ <p>уксусная кислота, метанкарбоновая кислота (РН), этановая кислота (МН)</p>	$\text{CH}_3\text{—C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{=O} \\ \text{—} \end{array}$ <p>ацетил, этанойл</p>
$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{=O} \\ \text{OH} \end{array}$ <p>пропионовая кислота, этанкарбоновая кислота (РН), пропановая кислота (МН)</p>	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{=O} \\ \text{—} \end{array}$ <p>пропионил, пропаноил</p>



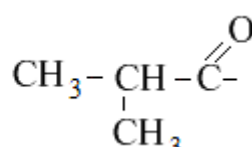
масляная кислота,
пропанкарбоновая кислота (РН),
бутановая кислота (МН)



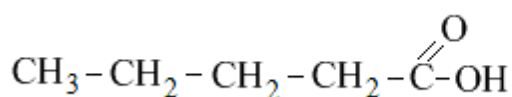
бутирил,
бутаноил



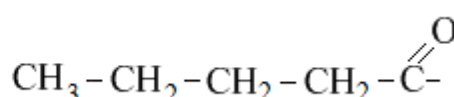
изомасляная кислота,
диметилуксусная кислота (РН),
2-метилпропановая кислота (МН)



изобутирил,
2-метилпропаноил

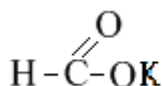


валериановая кислота,
бутанкарбоновая кислота (РН),
пентановая кислота (МН)

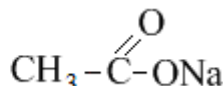


валерил,
n-пентаноил

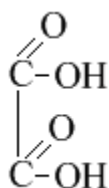
Названия солей и эфиров кислот производят от латинских названий кислот, а по международной номенклатуре – от названий углеводородов, добавляя суффикс *-оат*:



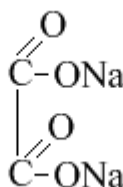
формиат калия,
метаноат калия



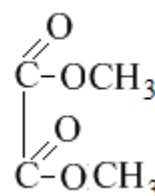
ацетат натрия,
этанат натрия



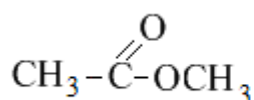
щавелевая кислота,
этандиовая кислота



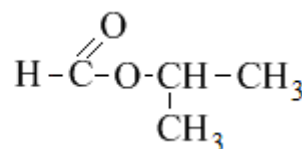
оксалат
натрия



диметилоксалат,
диметиловый эфир
щавелевой кислоты

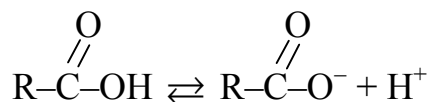


метилацетат,
метилэтанат,
метиловый эфир
уксусной кислоты

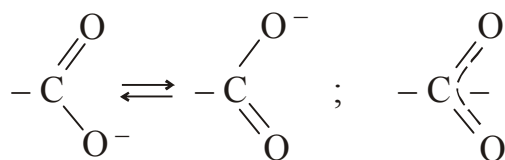


изопропилформиат,
изопропилметаноат,
изопропиловый эфир
муравьиной кислоты

Карбоксильная группа служит примером взаимного влияния атомов в молекуле. Содержащаяся в ней карбонильная группа C=O уже не имеет своих специфических свойств, так как ее кислород притягивает к себе электроны от кислорода гидроксильной группы. Кислород гидроксила менее прочно удерживает атом водорода, поэтому становится возможной диссоциация, характерная для растворов карбоновых кислот:



В образующемся карбоксилат-ионе отрицательный заряд в одинаковой степени принадлежит обоим атомам кислорода, поэтому его строение следует показывать в виде мезомерных структур:



Лабораторная работа 9

Получение карбоновых кислот, их химические свойства

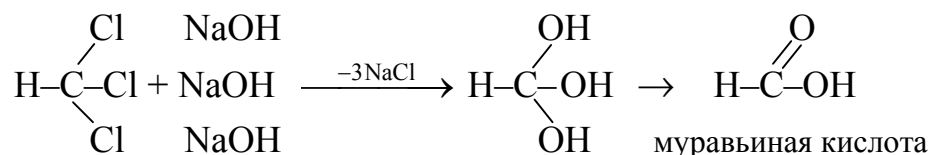
Реактивы: формиат натрия, кислота серная (1 М и конц. р-ры), перманганат калия (0,1 М р-р), вода баритовая, кислота уксусная (2 М р-р), кислота щавелевая (крист.), нитрат серебра (0,2 М р-р), гидроксид натрия (2 М и 0,2 М р-ры), гидроксид аммония (2 М р-р), хлороформ.

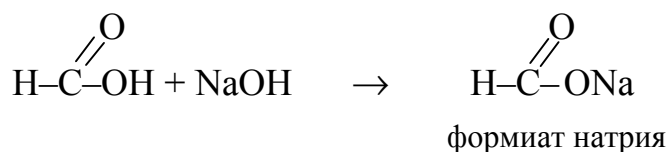
Оборудование: штатив с пробирками, пробка с газоотводной трубкой, спиртовка.

Опыт 1. Получение муравьиной кислоты из хлороформа и ее открытие

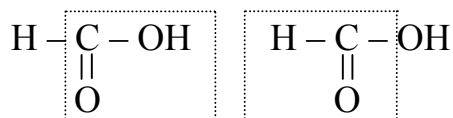
В пробирке *a* (см. рис. 16) приготовьте аммиачный раствор оксида серебра – реактив для открытия альдегидной группы. Для этого возьмите каплю 0,2 М AgNO₃ и каплю 2 М NaOH. Образовавшийся осадок оксида серебра растворите, прибавив 2 капли 2 М NH₄OH и 2 капли воды.

В пробирку *b* поместите каплю хлороформа, 3 капли 2 М NaOH и осторожно нагревайте над пламенем горелки, пока не исчезнет капля хлороформа:



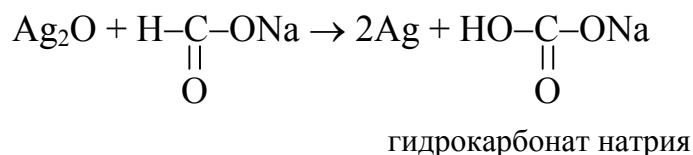


Муравьиная кислота содержит карбоксильную и альдегидную группы



и обладает восстанавливающими свойствами, поэтому для ее открытия можно воспользоваться реакцией "серебряного зеркала".

Для открытия образовавшегося формиата натрия влейте в пробирку *б* заготовленный реактив (аммиачный раствор оксида серебра) – оксид серебра восстанавливается до серебра, которое выделяется в виде черного осадка:



Опыт 2. Окисление муравьиной кислоты перманганатом калия

Поместите в пробирку *а* (см. рис. 16) несколько крупинок формиата натрия HCOONa , прибавьте 3 капли 1 М серной кислоты H_2SO_4 и 2 капли 0,1 М перманганата калия KMnO_4 . Плотнo закройте пробирку пробкой с газоотводной трубкой, нижний конец трубки поместите в пробирку *б*, в которой находится 4–5 капель баритовой воды $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Осторожно нагревайте пробирку *а* над пламенем горелки.

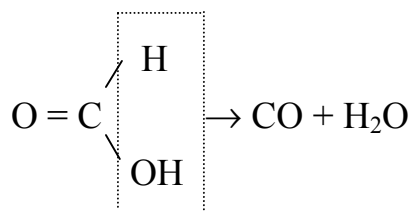
Какие изменения наблюдаете в обеих пробирках? Приведите схему окисления муравьиной кислоты перманганатом калия и объясните, почему появляется осадок в пробирке *б*.

Опыт 3. Разложение муравьиной кислоты при нагревании с концентрированной серной кислотой

Поместите в пробирку несколько крупинок формиата натрия (высота слоя 1–2 мм), добавьте 2 капли концентрированной серной кислоты (*в вытяжном шкафу!*) и нагревайте содержимое пробирки над пламенем горелки.

Вначале выделяется свободная муравьиная кислота (см. опыт 2), затем концентрированная серная кислота отнимает от нее воду, в результате чего

происходит разложение муравьиной кислоты с выделением оксида углерода (II):



С помощью этой реакции можно отличить муравьиную кислоту от похожей на нее по запаху уксусной кислоты, которая при нагревании с концентрированной серной кислотой не выделяет оксида углерода (II).

Опыт 4. Диссоциация уксусной кислоты

Налейте в пробирку 2–3 капли уксусной кислоты, прибавьте 2–3 капли воды и испытайте реакцию раствора на лакмус. В какой цвет окрашивается лакмус? Приведите схему диссоциации уксусной кислоты.

Опыт 5. Устойчивость уксусной кислоты к окислителям

К раствору уксусной кислоты, полученному в опыте 4, добавьте несколько капель перманганата калия и 1 М H_2SO_4 и перемешайте содержимое пробирки. Отметьте, что при этом наблюдаете. Какой вывод можно сделать из данного опыта об отношении уксусной кислоты к окислителям?

Опыт 6. Открытие уксусной кислоты

Поместите в пробирку несколько крупинок ацетата натрия CH_3COONa , добавьте 3 капли воды и 2 капли 0,1 М FeCl_3 . В результате произошедшей реакции образовалась соль уксусной кислоты (ацетат железа), которая окрасила содержимое пробирки в желто-красный цвет.

Приведите схему реакции.

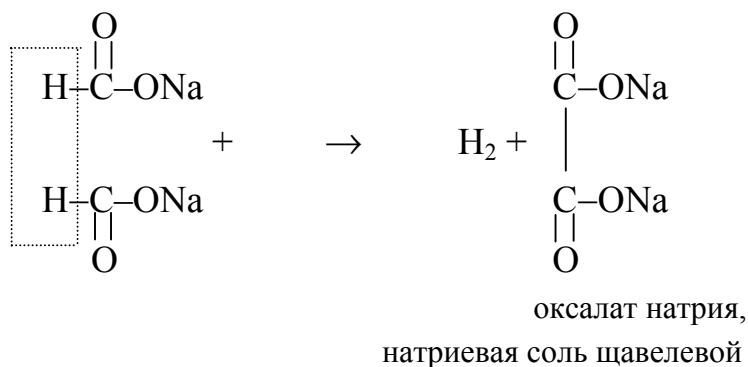
Следует отметить, что ацетат железа частично гидролизуется с образованием комплексного соединения. Подогрейте раствор до кипения, при этом происходит гидролиз ацетата железа с образованием красно-бурого осадка нерастворимой в воде основной соли – гидроксоацетата железа:



Образовавшийся над осадком раствор не содержит ионов железа и поэтому становится бесцветным.

Опыт 7. Получение натриевой соли щавелевой кислоты (оксалата натрия)

Поместите в сухую пробирку несколько крупинок формиата натрия и нагревайте ее над пламенем горелки. *Нагревайте пробирку осторожно, чтобы вещество не обуглилось!* Сначала соль плавится, потом начинается ее разложение с бурным выделением водорода. Ход реакции можно записать так:

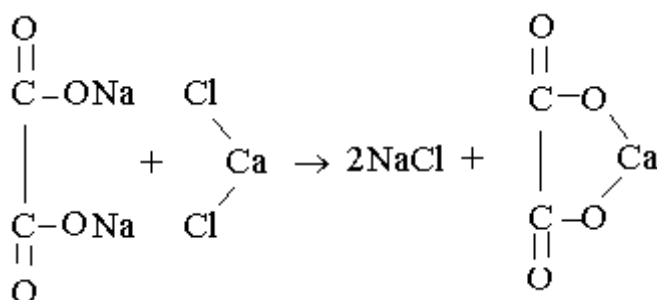


Приведенная реакция может служить подтверждением структурной формулы щавелевой кислоты, которая состоит из двух остатков муравьиной кислоты, соединенных ковалентной связью. В переводе на латинский язык щавелевая кислота называется *Acidum oxalicum*, поэтому ее соли называются *оксалатами*.

Опыт 8. Открытие щавелевой кислоты в виде кальциевой соли

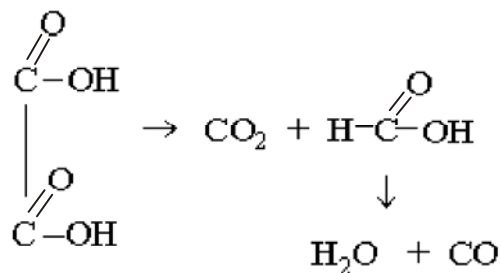
Полученный в предыдущем опыте сплав оксалата натрия растворите в 4–5 каплях воды (для полного растворения смесь подогрейте). При наличии обуглившихся частиц дайте им сначала осесть на дно, затем с помощью пипетки возьмите каплю раствора, нанесите ее на предметное стекло и добавьте каплю 0,5 М CaCl₂. Отметьте, что при этом наблюдаете.

Прибавьте к осадку оксалата кальция каплю 2 М CH₃COOH – осадок не растворяется. Если добавить 1–2 капли 2 М HCl, осадок полностью растворится (обратите внимание на эту характерную особенность оксалата кальция). Ход реакции образования оксалата кальция можно представить следующим образом:



Опыт 9. Разложение щавелевой кислоты при нагревании

Насыпьте в сухую пробирку *a* (см. рис. 16) щавелевую кислоту (высота слоя 10–15 мм), закройте ее пробкой с газоотводной трубкой и опустите трубку в пробирку *b*, в которую предварительно поместите 2–3 капли баритовой воды (водный раствор $\text{Ba}(\text{OH})_2$). Нагревайте пробирку *a* до тех пор, пока в пробирке *b* не образуется осадок BaCO_3 . Ход реакции можно записать так:



Последняя реакция проходит в присутствии концентрированной серной кислоты (водоотнимающее средство) при более низкой температуре.

Напишите реакцию образования карбоната бария BaCO_3 при взаимодействии $\text{Ba}(\text{OH})_2$ с CO_2 .

Контрольные вопросы

1. Напишите формулы и названия первых пяти членов гомологического ряда одно- и двухосновных карбоновых кислот. Дайте кислотам названия по систематической и рациональной номенклатурам.

2. Напишите схемы реакций получения масляной кислоты: а) окислением спирта; б) из соответствующего нитрила.

3. Покажите, как из ароматического углеводорода можно получить терефталевую кислоту.

4. Приведите схемы реакций получения уксусной кислоты из ацетилену.

5. Приведите схемы реакций получения из пропионовой кислоты: а) соли; б) хлорангидрида; в) сложного эфира; г) амида; д) ангидрида.

6. Какой объем 2 М уксусной кислоты будет израсходован на нейтрализацию 20 г 10 %-го раствора едкого натра? Сколько соли при этом образуется?

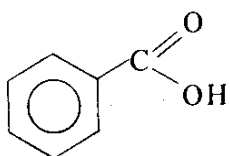
7. С помощью каких реакций можно получить из пропионовой кислоты акриловую?

8. Напишите уравнение реакции взаимодействия линоленовой кислоты с йодом.

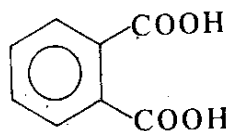
2.8. Ароматические кислоты

В молекулах ароматических карбоновых кислот карбоксильная группа может быть связана с бензольным ядром (C_6H_5-COOH) или разделена цепью атомов углерода ($C_6H_5-CH_2-CH_2-COOH$).

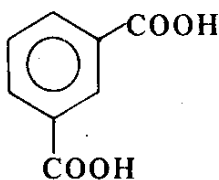
Карбоновые кислоты, в которых карбоксильная группа и ароматическое ядро разделены цепью насыщенных атомов углерода, обладают, с одной стороны, свойствами алифатических карбоновых кислот, с другой – свойствами алкилбензолов. Свойства этих соединений рассматривались выше, поэтому здесь рассмотрим только такие соединения, в молекулах которых ароматическое ядро и карбоксильная группа непосредственно связаны друг с другом:



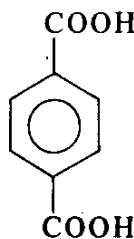
бензойная кислота,
бензолкарбоновая



фталевая кислота,
o-бензолдикарбоновая

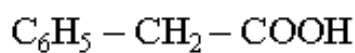


изофталевая кислота,
m-бензолдикарбоновая

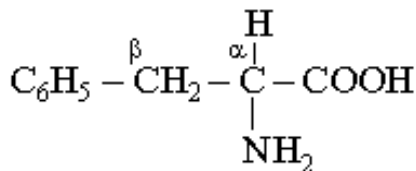


терефталевая кислота,
p-бензолдикарбоновая

За основу названий кислот, содержащих карбоксильную группу в боковой цепи, принимают названия соответствующих кислот жирного ряда:



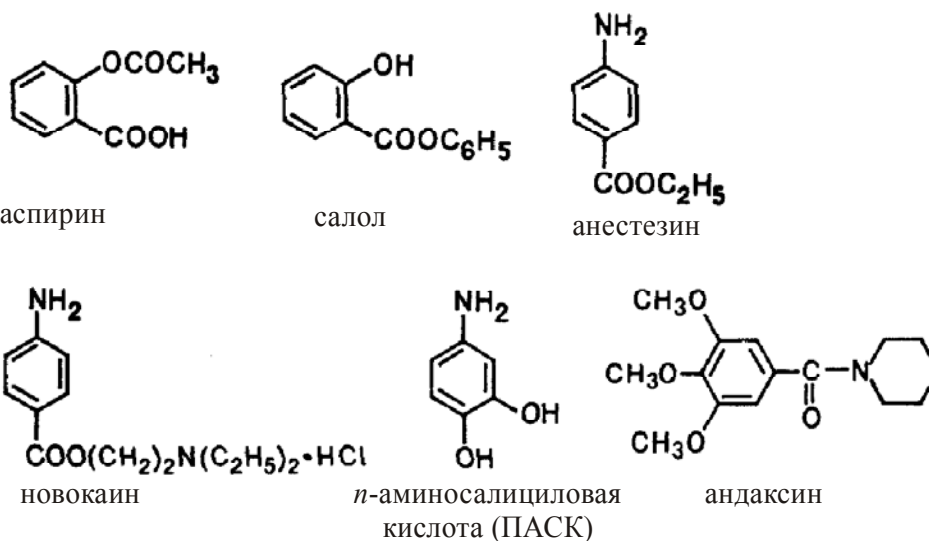
фенилуксусная кислота



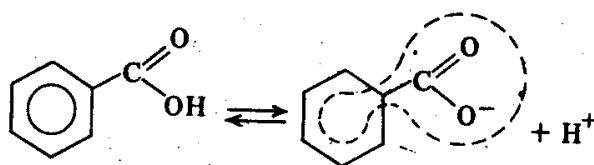
фенилаланин,
 α -амино- β -фенилпропионовая кислота,
2-амино-3-фенилпропановая кислота

Ароматические карбоновые кислоты и их производные широко применяются в парфюмерной промышленности (например, бензойная кислота содержится во многих бальзамах; эфиры антраниловой и салициловой кислот входят в состав душистых веществ; производные гидроксibenзойных

кислот – в состав дубильных веществ), многие лекарственные препараты являются производными ароматических карбоновых кислот:



Свойства ароматических кислот аналогичны свойствам кислот жирного ряда, однако их кислотность выше вследствие того, что образование карбоксилат-иона облегчается его взаимодействием (сопряжением) с бензольным ядром:



Лабораторная работа 10

Химические свойства ароматических кислот

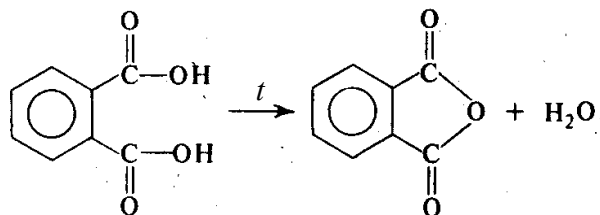
Реактивы: кислота фталевая, фталевый ангидрид, формалин, кислота серная (конц. и 1 М р-ры), формиат натрия, гидроксид натрия (2 М и 0,2 М р-ры), резорцин, кислота салициловая, хлорид железа (III) (0,1 М р-р), спирт этиловый, аспирин, фенолсалицилат, перманганат калия (0,1 М р-р), кислота бензойная, вода бромная.

Оборудование: штатив с пробирками, пробка с газоотводной трубкой, спиртовка.

Опыт 1. Образование фталевого ангидрида

Поместите в сухую пробирку лопаточку фталевой кислоты и нагрейте ее в пламени горелки, держа пробирку почти горизонтально. Фталевая кислота не возгоняется, но, плавясь при 245 °С, постепенно превращается

во фталевый ангидрид, который возгоняется и осаждается на холодных частях пробирки:



Опыт 2. Получение фенолфталеина

В сухую пробирку поместите несколько кристаллов ангидрида фталевой кислоты и каплю жидкого фенола, затем добавьте каплю концентрированной серной кислоты и осторожно нагревайте содержимое над пламенем горелки до появления темно-красного окрашивания.

Когда смесь остынет, осторожно (*концентрированная H₂SO₄!*) прибавьте к ней 8–10 капель воды. С помощью пипетки каплю полученного раствора нанесите на кусочек фильтровальной бумаги (3×3 см). Когда капля расплывется, в центр пятна поместите каплю 2 М NaOH. При этом сразу образуется пятно малиново-красного цвета, которое постепенно принимает форму кольца. Часть кольца смочите каплями 2 М HCl – происходит его обесцвечивание. При подщелачивании каплями 2 М NaOH обесцвеченный участок кольца вновь принимает малиновую окраску. Изменение окраски фенолфталеина при подкислении и подщелачивании позволяет применять его в качестве индикатора при кислотно-основном титровании.

Опыт 3. Получение флуоресцеина и эозина

В сухую пробирку поместите несколько кристаллов резорцина и примерно столько же кристаллов ангидрида фталевой кислоты, затем добавьте каплю концентрированной серной кислоты (*в вытяжном шкафу!*) и осторожно нагревайте содержимое над пламенем горелки до появления темно-красного окрашивания. В случае избытка фталевого ангидрида наблюдается его возгонка и осаждение на холодной части пробирки.

После того как смесь остынет, осторожно прибавьте 5–6 капель воды для растворения образовавшегося флуоресцеина. Чтобы ускорить растворение, слегка нагрейте пробирку.

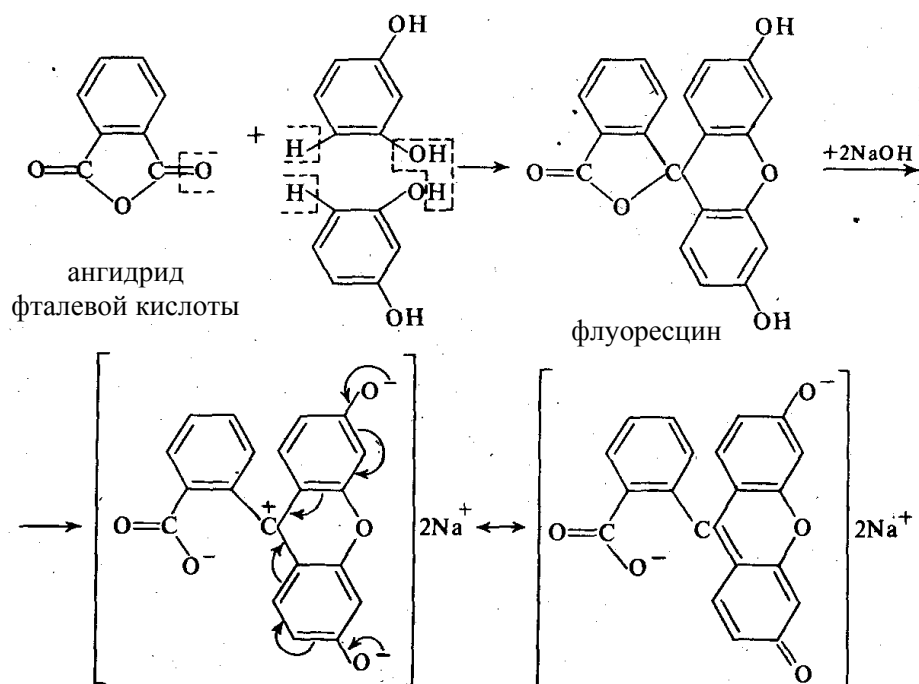
Каплю полученного оранжево-красного раствора флуоресцеина поместите в пробирку и долейте в нее воду (почти доверху). К полученному раствору бледно-желтого цвета добавьте 1–2 капли 2 М NaOH, после чего сразу наблюдается ярко-зеленая флуоресценция раствора. После подкисления раствора 2 М HCl флуоресценция сразу пропадает, но при подщелачивании

чивании снова появляется. Это позволяет использовать флуоресцеин в качестве индикатора при качественном анализе.

Флуоресценция остается заметной даже при разведении одной части флуоресцеина на 40 000 000 частей воды. Это позволяет использовать его при проведении санитарно-химических исследований (для выяснения путей загрязнения источников питьевой воды).

Каплю оранжево-красного кислого раствора флуоресцеина поместите в пробирку и добавьте 4 капли насыщенного раствора бромной воды – образуется желтый осадок тетрабромфлуоресцеина (другое название – *эозин*). Нагрейте смесь до его растворения и охладите, при этом снова выпадет осадок. Добавьте 2–3 капли 2 М NaOH, чтобы нейтрализовать кислоту, – осадок снова растворяется. После этого долейте в пробирку воду (почти доверху) и взболтайте содержимое – получается раствор эозина желтовато-розового цвета с сильной желто-зеленой флуоресценцией.

Схему реакции можно записать следующим образом:



В зависимости от полноты бромирования можно получить эозин различных оттенков. Он широко применяется при анализе крови, тканей и для обнаружения микробов.

Опыт 4. Возгонка и разложение салициловой кислоты при нагревании (декарбоксилирование)

В сухую пробирку поместите 1–2 небольших кристалла салициловой кислоты и нагревайте ее над пламенем горелки. Салициловая кислота плавится при 156–157 °С и возгоняется в виде белого налета, который быстро

поднимается кверху по мере нагревания пробирки. Если ее нагревают быстро и при этом пары кислоты проходят через нагретую зону, наблюдается частичное отщепление CO_2 – декарбоксилирование кислоты и образование фенола, который определяется по характерному запаху.

Приведите схему реакции декарбоксилирования салициловой кислоты.

Опыт 5. Доказательство наличия фенольного гидроксила в салициловой кислоте (цветная реакция с хлоридом железа (III))

Поместите в пробирку 1–2 небольших кристалла салициловой кислоты, добавьте для растворения 3–4 капли воды и каплю 0,1 М FeCl_3 .

Отметьте, что при этом наблюдаете; поясните результат опыта. Приведите схему реакции взаимодействия салициловой кислоты с FeCl_3 .

Опыт 6. Получение этилового эфира салициловой кислоты (этилсалицилата)

Поместите на дно сухой пробирки небольшое количество (высота слоя 1 мм) кристаллов салициловой кислоты, добавьте 3 капли этилового спирта и каплю концентрированной серной кислоты (*в вытяжном шкафу!*).

Осторожно нагревайте пробирку над пламенем горелки, постоянно встряхивая ее, чтобы не выбросило жидкость. Эфир образуется не сразу, а постепенно. Через 2–3 мин появляется плавающая сверху бурая капля жидкости с характерным запахом этилового эфира салициловой кислоты. Чтобы лучше различить запах, после остывания пробирки вылейте ее содержимое в фарфоровую чашку или стакан с водой.

Приведите схему реакции образования этилсалицилата.

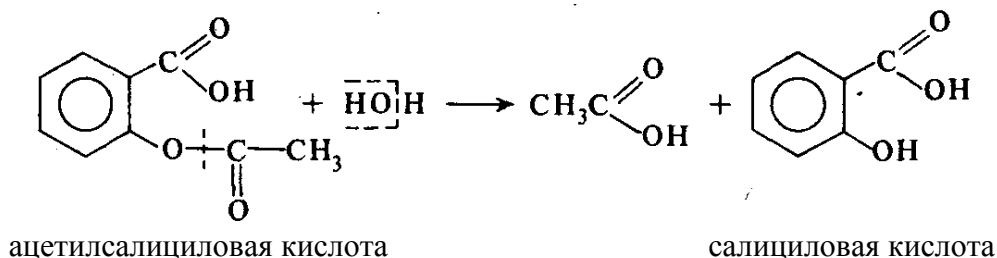
Опыт 7. Доказательство отсутствия фенольного гидроксила в ацетилсалициловой кислоте (аспирине) и ее гидролиз

Поместите в пробирку *a* крупинку аспирина и 5–6 капель воды. Встряхните пробирку, чтобы ускорить растворение вещества, затем отлейте часть раствора в пробирку *б* и добавьте в нее каплю 0,1 М FeCl_3 – фиолетового окрашивания не наблюдается. Какой вывод можно сделать о наличии фенольного гидроксила в аспирине?

Остаток раствора ацетилсалициловой кислоты в пробирке *a* прокипятите в течение 30 с и затем прибавьте каплю 0,1 М FeCl_3 . Как меняется цвет раствора? Как можно объяснить изменение цвета?

Аспирин – сложный эфир, образованный уксусной и салициловой кислотами. Как следует из проведенного опыта, эфирная связь осуществляется в нем за счет фенольной группы салициловой кислоты, при этом карбоксильная группа остается свободной, сообщая аспирину кислые свойства.

Отсюда и рациональное название аспирина – ацетилсалициловая кислота. Как сложный эфир, эта кислота легко подвергается гидролизу при кипячении с водой. При этом, как видно из уравнения реакции, образуются уксусная и салициловая кислоты (последняя содержит свободную фенольную группу):



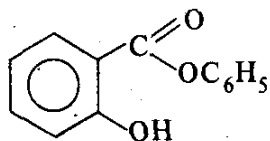
Проба с хлоридом железа (III) служит для определения чистоты ацетилсалициловой кислоты, которая при неправильном хранении может гидролизоваться.

Опыт 8. Доказательство наличия фенольного гидроксила в фенолсалицилате (салоле)

Поместите в пробирку крупинку фенолсалицилата (салола) и прибавьте для его растворения 2 капли этилового спирта. К полученному раствору салола добавьте каплю 0,1 М FeCl_3 – сразу появляется красновато-фиолетовое окрашивание, характерное для свободной фенольной группы.

Добавьте в пробирку 2–3 капли воды. Вследствие выпадения салола, плохо растворимого в воде, жидкость мутнеет, при этом исчезает и фиолетовое окрашивание.

Структурная формула фенолсалицилата (салола, фенолового эфира салициловой кислоты) имеет вид



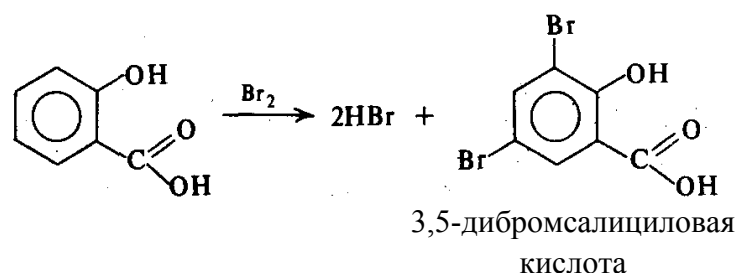
Приведенная выше реакция с хлоридом железа (III) указывает на то, что при образовании салола фенольная группа (C_6H_5-) замещает атом водорода в карбоксильной группе салициловой кислоты, а фенольная группа остается свободной.

Напишите схему реакции получения салола и его взаимодействия с FeCl_3 .

Опыт 9. Взаимодействие бензойной и салициловой кислот с бромной водой и перманганатом калия

В одну пробирку поместите несколько кристаллов бензойной, в другую – салициловой кислоты, растворите их в нескольких каплях воды.

Затем в каждую пробирку прибавьте по несколько капель насыщенной бромной воды и встряхните их. Бензойная кислота не обесцвечивает бромную воду, салициловая обесцвечивает ее с образованием осадка:



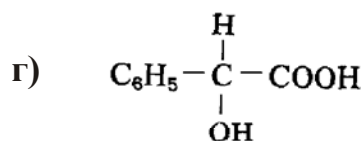
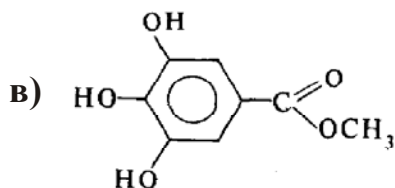
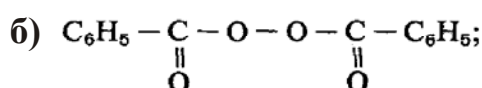
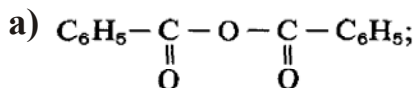
При избытке бромной воды салициловая кислота декарбоксилируется и образуется белый осадок трибромфенола, который далее может переходить в тетрабромфенол желтого цвета.

Аналогично проведите опыт с перманганатом калия и убедитесь, что бензойная кислота не обесцвечивает, а салициловая обесцвечивает перманганат, окисляясь и давая смесь продуктов различного строения. Как можно объяснить бóльшую активность салициловой кислоты по сравнению с бензойной?

Контрольные вопросы

1. Напишите формулы: а) *n*-оксибензойной кислоты; б) β-фенилпропионовой кислоты; в) антраниловой кислоты; г) фталевого ангидрида; д) салицилата натрия; е) фенилсалицилата.

2. Назовите соединения:



3. Какие способы используют в промышленности для получения: а) бензойной кислоты; б) салициловой кислоты?

4. Приведите схемы получения соединений: а) этилбензоата; б) диметилфталата; в) хлористого бензоила; г) амида бензойной кислоты; д) кальциевой соли салициловой кислоты; е) *m*-дигалловой кислоты; ж) метоксифенилуксусной кислоты; з) ацетоксифенилуксусной кислоты.

5. Определите структуру и приведите схему синтеза соединения $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4$ (производного салициловой кислоты, которое широко используется в ка-

честве лекарственного средства), если известно, что при взаимодействии с FeCl_3 оно не дает окрашивания, после кипячения его раствора проба с FeCl_3 окрашивается и в растворе могут быть обнаружены уксусная и салициловая кислоты.

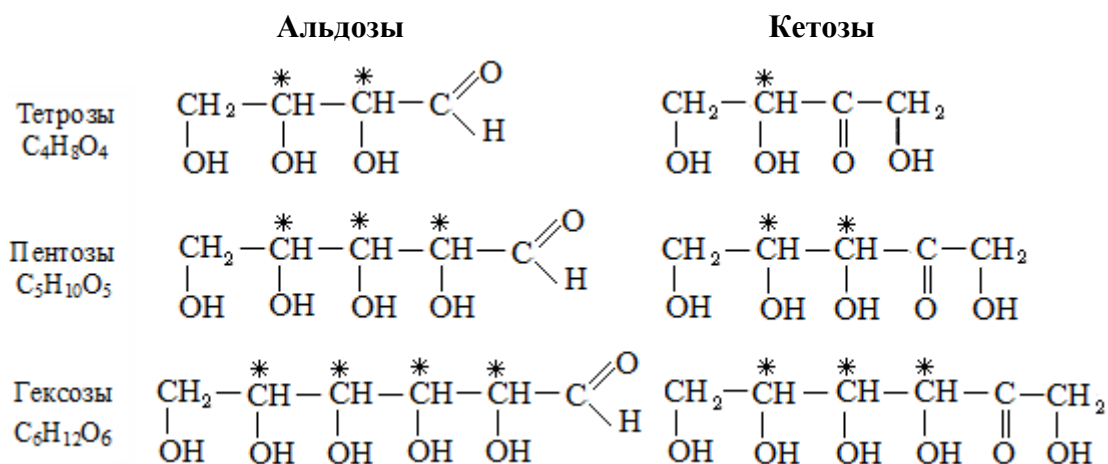
2.9. Углеводы

Углеводы широко встречаются в природе: составляют приблизительно 80 % от сухой массы растений и 2 % от сухой массы животных организмов. Они играют важную роль во многих жизненных процессах, входят в состав пищевых продуктов и служат исходным веществом для промышленного производства искусственного волокна, взрывчатых веществ, бумаги, этилового спирта и других органических соединений.

Название *углеводы* ввел в 1844 г. К. Шмидт, так как элементный состав углеводов можно выразить общей формулой $\text{C}_n(\text{H}_2\text{O})_m$.

Углеводы подразделяют на моно-, олиго- и полисахариды.

Моносахариды классифицируют по числу углеродных атомов в молекуле и присутствию альдегидной или кетогруппы:



По строению моносахариды являются полигидроксиальдегидами или полигидроксикетонами. Молекулы моносахаридов хиральны, имеют два или более асимметрических углеродных атома (в формулах отмечены *). Это обуславливает существование большого количества пространственных изомеров, проявляющих оптическую активность. Углеводы, полученные из природных продуктов, – оптически активные вещества.

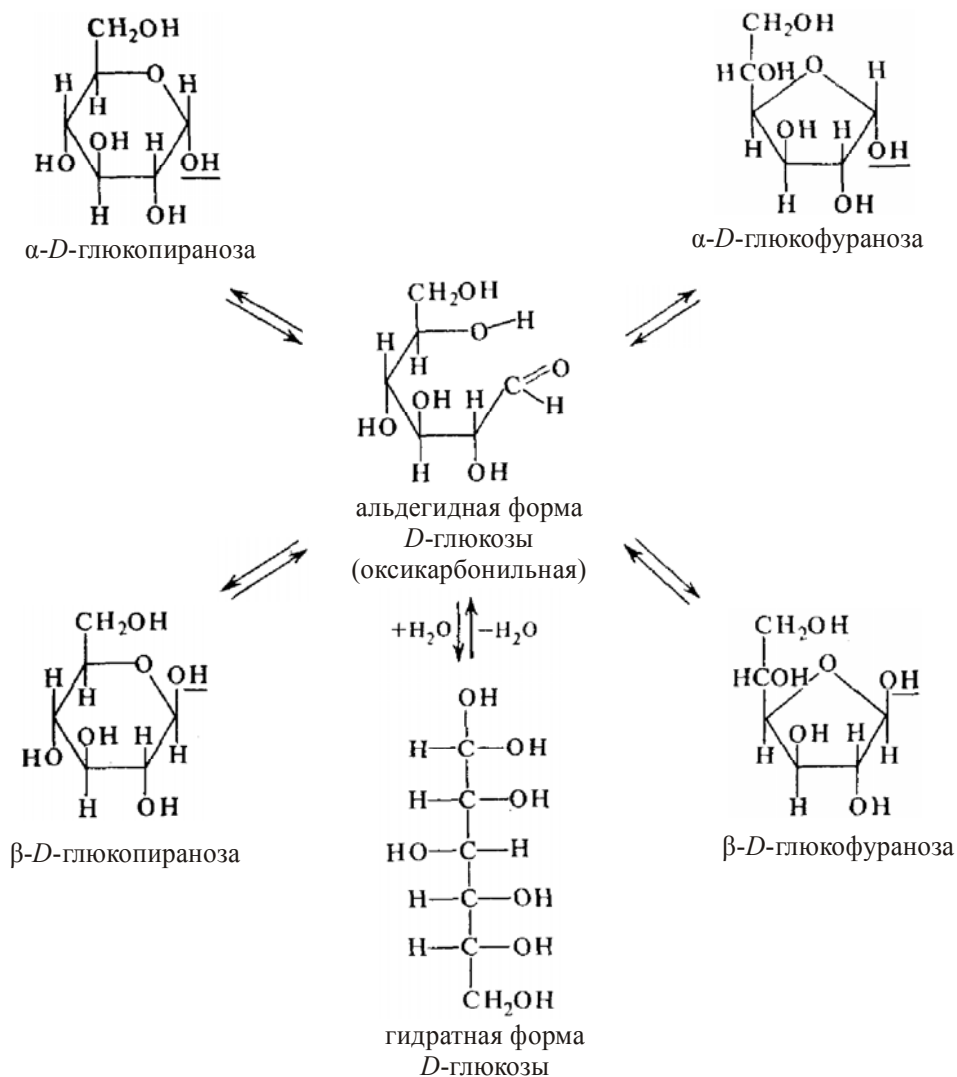
К углеводам формально могут быть отнесены триозы $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ (глицериновый альдегид и 1,3-дигидроксиацетон). Ряд альдоз и кетоз может быть дополнен гептозами $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{O}_7$, октозами $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_8$ и другими соединениями.

Многие моносахариды имеют тривиальные названия: глюкоза, фруктоза, манноза. Направление оптического вращения (отклонение плоскости поляризации плоскополяризованного света на некоторый угол вправо или влево) обозначают знаками плюс или минус, буквами *D* или *L* – принадлежность данного моносахарида к *D*- или *L*-ряду (см. раздел 4).

В растворе моносахариды существуют в нескольких таутомерных формах, например наиболее распространенный в природе моносахарид глюкоза $C_6H_{12}O_6$ – в пяти таутомерных и одной гидратной форме, которая образуется путем присоединения молекулы воды к альдегидной группе.

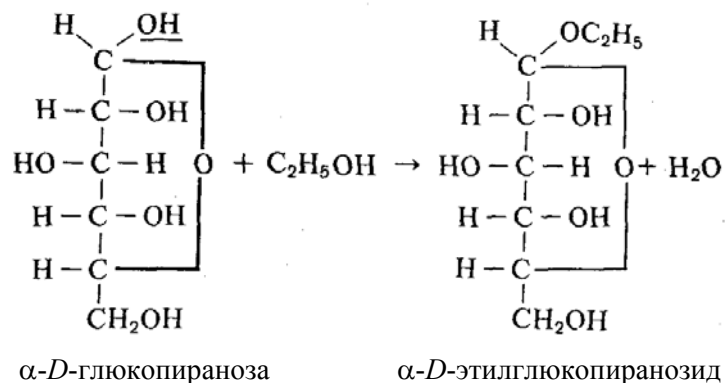
Циклические формы углеводов называются полуацетальными. Все углеводы, имеющие в одной из таутомерных форм альдегидную группу, легко окисляются и потому часто используются в качестве восстановителей. Альдегидная и кетонная форма моносахаридов называется оксикарбонильной.

На схеме, приведенной ниже, показаны взаимные превращения различных форм моносахаридов в растворе (таутомерное равновесие) на примере глюкозы:



Кристаллическая глюкоза – это α -*D*-глюкопираноза.

Одна из важнейших реакций моносахаридов – образование гликозидов в результате взаимодействия полуацетального (гликозидного) гидроксила (в формулах подчеркнут) с оксипроизводными (спиртами, фенолами) и первичными или вторичными аминами с выделением воды, например:



Сложными углеводами (или полисахаридами) называются высокомолекулярные соединения, макромолекулы которых образованы из большого количества молекул моносахаридов, связанных между собой гликозидной связью. Они делятся на олигосахариды (от гр. *олигос* – немногие), или сахароподобные полисахариды (их молекула при гидролизе образует от 2 до 10 молекул моноз), и высшие полиозы, или несахароподобные полисахариды (их молекула при гидролизе образует более 10 молекул моносахаридов). Все они построены по типу гликозидов, т. е. в образовании связи между молекулами моносахаридов участвует гликозидный гидроксил одной молекулы и спиртовый или гликозидный гидроксил другой.

Гликозидная связь в дисахаридах зависит от типа гидроксильных групп, участвующих в ее образовании. Восстанавливающие дисахариды характеризуются гликозидной связью, образованной из гликозидной гидроксильной группы одной молекулы моносахарида и спиртового гидроксила другого моносахарида (обычно находящегося у четвертого атома углерода по отношению к альдегидной группе). Восстанавливающие свойства дисахаридов обусловлены тем, что они имеют свободную гликозидную гидроксильную группу. В образовании невосстанавливающих дисахаридов участвуют две гликозидные гидроксильные группы.

Высшие полиозы обычно являются невосстанавливающими, так как количество свободных полуацетальных гидроксильных групп очень мало; поэтому их восстанавливающую способность невозможно обнаружить с помощью качественных аналитических реакций.

В названии олигосахаридов используют названия составляющих их моносахаридов, заменяя суффикс *-оза* на суффикс *-озидо* или *-озил* в зависимости от того остатка, с которым связан полуацетальный гидроксил. Для высших полисахаридов, как правило, используют тривиальные названия или полурациональные названия моносахаридов, из которых состоит полиоза, например пентозан – полисахарид, состоящий из остатков пентозы, арабан – из остатков арабинозы, ксилан – из остатков ксилозы.

Лабораторная работа 11

Получение углеводов, их химические свойства

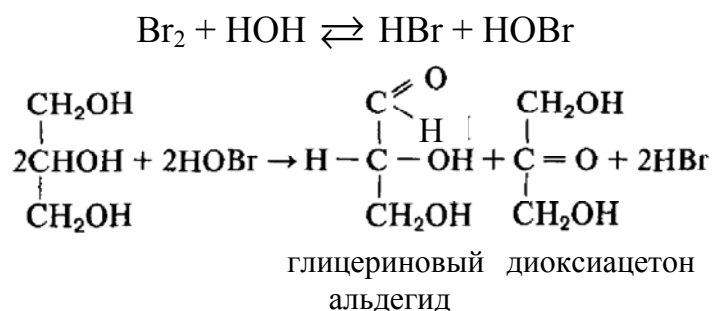
Реактивы: глицерин, вода бромная, гидроксид натрия (2 н р-р), сульфат меди, глюкоза (0,5 %-й р-р), нитрат серебра (0,2 М р-р), гидроксид аммония (2 М р-р), резорцин, кислота соляная (конц. и 2 М р-р), кислота серная (конц. и 1 М р-р), фруктоза, сахароза (1 %-й р-р), лактоза (1 %-й р-р), крахмал (0,5 %-й р-р).

Оборудование: набор пробирок, спиртовка, пробиркодержатель, баня водяная, вата, бумага фильтровальная.

Опыт 1. Получение глицерозы окислением глицерина

Глицероза – смесь глицеринового альдегида и диоксиацетона, которая получается при окислении глицерина (может рассматриваться как смесь простейших сахаров).

Растворите 3–4 капли глицерина в 3 мл воды и разделите получившуюся смесь на две пробирки; в одну добавьте бромной воды до исчезающего желтого окрашивания. Обе пробирки нагревайте на водяной бане до обесцвечивания брома в одной из них (10–15 мин). К горячим растворам в обеих пробирках прибавьте по 3–5 капель 2 н NaOH и по 2–3 капли раствора сульфата меди. В пробирке, в которую была добавлена бромная вода, происходит образование желтого или красного осадка. Схемы реакций можно представить следующим образом:



Глицериновый альдегид восстанавливает гидроксид меди (II) до гидроксида меди (I) желтого цвета, теряющего воду с образованием оксида меди (I) красного цвета:



желтый



красный

Глицериновый альдегид, так же как и другие моно- и олигосахариды, в щелочной среде окисляется с расщеплением связей между углеродными атомами и образованием кислот с меньшим числом углеродных атомов по сравнению с исходным веществом.

Опыт 2. Доказательство наличия гидроксильных групп в глюкозе

Поместите в пробирку каплю 0,5 %-го раствора глюкозы и 6 капель 2 н NaOH. К полученной смеси добавьте каплю 0,2 н раствора сульфата меди. Образующийся осадок гидроксида меди $\text{Cu}(\text{OH})_2$ сразу растворяется и получается прозрачный раствор сахарата меди светло-синего цвета. Растворение гидроксида меди (II) указывает на наличие гидроксильных групп в глюкозе. Приведите схему реакции. Полученный раствор сохраните для следующего опыта.

Опыт 3. Восстановление гидроксида меди (II) глюкозой в присутствии щелочи (проба Троммера)

К полученному в предыдущем опыте щелочному светло-синему раствору сахарата меди добавьте несколько капель воды, чтобы высота слоя жидкости составила 18–20 мм. Нагревайте пробирку над пламенем горелки, держа ее наклонно, чтобы нагревалась только верхняя часть раствора (рис. 17).

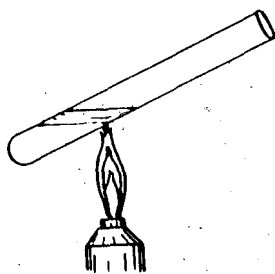


Рис. 17. Открытие глюкозы

Нагрейте раствор до кипения, но не кипятите его, так как глюкоза восстанавливает гидроксид меди (II) и без кипячения. Отметьте, что при этом наблюдаете.

Схема реакции восстановления $\text{Cu}(\text{OH})_2$ аналогична схеме в опыте 1.

При незначительном повышении содержания щелочи или при более продолжительном нагревании гидроксид меди (II) отщепляет воду, в результате чего может образоваться желто-красный осадок оксида меди (I):



Выделяющийся при восстановлении гидроксида меди (II) кислород идет на окисление глюкозы. Этот процесс протекает сложно. Вместо ожидаемой глюконовой кислоты в продуктах реакции обнаруживают глицериновую, гликолевую и муравьиную кислоты. Это указывает на то, что окисление глюкозы в щелочной среде сопровождается глубоким расщеплением ее молекулы. Тот факт, что окисление глюкозы в щелочной среде с помощью таких слабых окислителей, как гидроксид меди $\text{Cu}(\text{OH})_2$ или аммиачный раствор оксида серебра Ag_2O (см. опыт 5), происходит уже при слабом нагревании, свидетельствует о том, что расщепление глюкозы сопровождается образованием продуктов, обладающих сильной восстанавливающей способностью. К таким продуктам относятся гликолевый альдегид и формальдегид, которые при дальнейшем окислении образуют гликолевую и муравьиную кислоты.

Реакция восстановления гидроксида меди (II) глюкозой называется пробой Троммера; она используется, например, для открытия глюкозы в клинических исследованиях.

Фруктоза в щелочном растворе таутомерно превращается в глюкозу, поэтому она также может дать положительную пробу Троммера.

Опыт 4. Открытие глюкозы со щелочным раствором глицерата меди (реактив Гайнеса)

Поместите в пробирку каплю 0,2 н CuSO_4 и 2 капли 2 М раствора NaOH . К образовавшемуся осадку гидроксида меди (II) добавьте каплю глицерина и перемешайте содержимое пробирки. Отметьте, что происходит с осадком $\text{Cu}(\text{OH})_2$. К полученному раствору добавьте каплю 0,5 %-го раствора глюкозы и несколько капель воды, чтобы высота слоя жидкости составила 18–20 мм. Хорошо взболтайте раствор и, держа пробирку наклонно (рис. 17), нагрейте до кипения только верхнюю часть раствора и наблюдайте, что при этом происходит. Запишите формулу образовавшегося соединения и укажите его цвет.

При использовании щелочного раствора глицерата меди определение глюкозы происходит быстрее, чем с помощью пробы Троммера. Кроме того, при небольшом количестве глюкозы избыток гидроксида меди (II), находящийся в виде комплексного соединения с глицерином, не разрушается при кипячении с образованием черного осадка оксида меди (II), маскирующего реакцию.

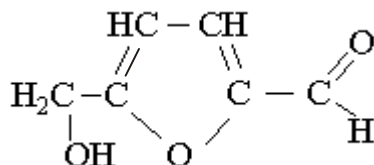
Опыт 5. Восстановление аммиачного раствора оксида серебра глюкозой

Поместите в пробирку каплю 0,2 н раствора AgNO_3 . Подщелочите раствор, прибавив 2 капли 2 М раствора NaOH , и добавьте 3–4 капли 2 М раствора NH_4OH для растворения образующегося осадка оксида серебра.

Полученный прозрачный бесцветный аммиачный раствор оксида серебра является реактивом, которым можно окислить глюкозу (реакция "серебряного зеркала"). Добавьте к реактиву каплю 0,5 %-го раствора глюкозы и, держа пробирку над пламенем, нагревайте ее до начала побурения раствора. Далее реакция идет без нагревания, и металлическое серебро выделяется либо в виде черного осадка, либо, если стенки пробирки были чистыми, в виде блестящего зеркального налета.

Опыт 6. Реакция Селиванова на фруктозу

Поместите в пробирку крупинку сухого резорцина и 2 капли концентрированной соляной кислоты, затем добавьте 2 капли 0,5 %-го раствора фруктозы и нагревайте пробирку до кипения. Постепенно жидкость окрашивается в красный цвет, что обусловлено образованием нестойкого соединения – оксиметилфурфура:



Под влиянием концентрированной соляной кислоты оксиметилфурфурол конденсируется с резорцином, образуя окрашенное соединение. Реакция Селиванова характерна для фруктозы (и для других кетогексоз). Она основана на том, что оксиметилфурфурол образуется из кетоз легче, чем из альдоз (реакция с кетозами не требует кипячения).

Опыт 7. Доказательство наличия гидроксильных групп в сахарозе (дисахарид, состоящий из остатков глюкозы и фруктозы)

Поместите в пробирку каплю 1 %-го раствора сахарозы и 6 капель 2 М раствора NaOH, затем добавьте 5–6 капель воды, чтобы высота слоя жидкости была 18–20 мм, и каплю 0,2 н CuSO₄. В результате этих действий образуется раствор сахарата меди. Отметьте цвет раствора. Сохраните раствор для следующего опыта.

Напишите схему реакции образования сахарата меди.

Опыт 8. Отсутствие восстанавливающей способности у сахарозы

Раствор сахарата меди, полученный в опыте 6, осторожно нагревайте в пробирке над пламенем горелки, держа ее в таком положении, чтобы нагревалась только верхняя часть раствора (см. рис. 17). Нагревание проводите до кипения. Как можно было убедиться ранее (см. опыт 3), глюкоза при этих условиях восстанавливает (проба Троммера положительная), а сахароза не восстанавливает (проба Троммера отрицательная) комплексный раствор сахарата меди.

Объясните, почему раствор сахарозы не восстанавливает комплексный раствор сахарата меди.

Опыт 9. Доказательство гидролиза сахарозы

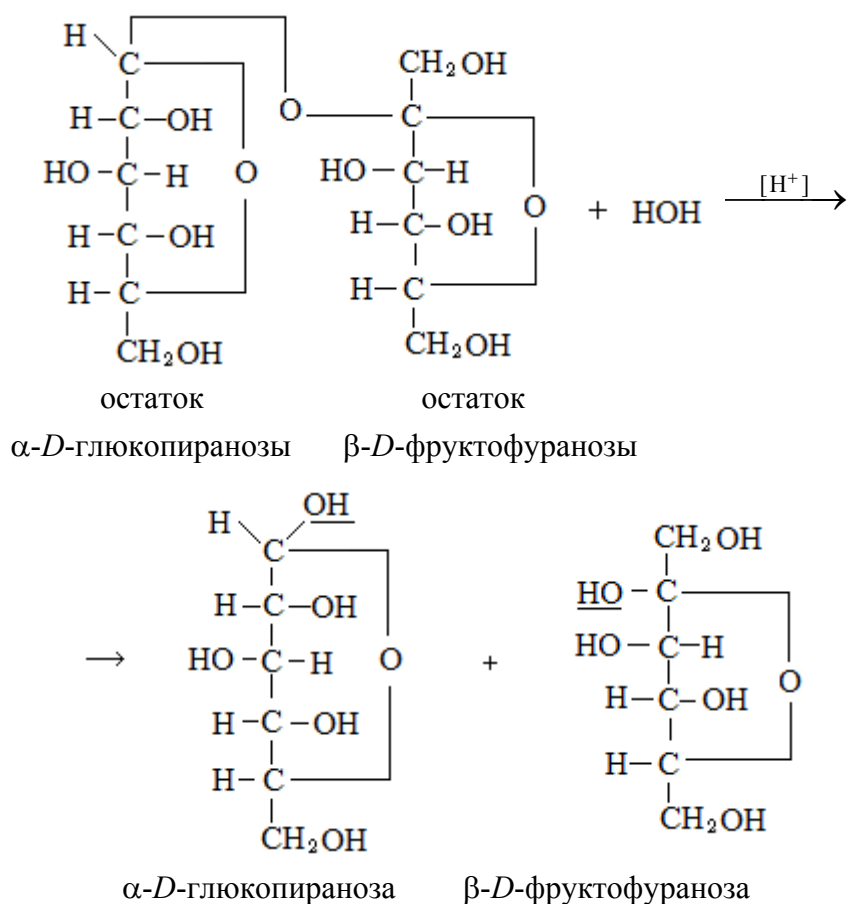
Возьмите две пробирки. Поместите в первую пробирку каплю 1 %-го раствора сахарозы, добавьте каплю 2 М раствора HCl и 6 капель воды и нагревайте ее над пламенем горелки в течение 0,5–1 мин. Держите пробирку как можно более наклонно и постоянно встряхивайте, чтобы раствор не выбросило из пробирки.

Отлейте половину раствора во вторую пробирку и добавьте в нее 6 капель 2 М раствора NaOH и 4–5 капель воды, чтобы высота слоя жидкости составила 18–20 мм. Щелочь добавляют с избытком, чтобы нейтрализовать кислоту, взятую для гидролиза, и создать необходимую для реакции восстановления щелочную среду. Затем добавьте каплю 0,2 н CuSO₄ и нагрейте верхнюю часть раствора до кипения. Запишите ваши наблюдения и формулу вещества, выпадающего в осадок. Объясните, почему раствор приобрел восстанавливающую способность.

Для второй части гидролизата, оставшейся в первой пробирке, проведите реакцию Селиванова. Для этого в пробирку поместите кристалл ре-

зорцина и 2 капли концентрированной соляной кислоты. При нагревании смеси до кипения наблюдается отчетливое красное окрашивание. На присутствие какого вещества указывает положительная проба Селиванова? Следует иметь в виду, что сахароза и без специального гидролиза дает слабую реакцию Селиванова, так как при ее проведении в кислой среде сахароза успевает частично гидролизоваться.

На основании выполненных опытов можно сделать вывод о том, что гидролиз сахарозы (сахароза – тростниковый сахар, α -D-глюкопиранозил- β -D-фруктофуранозид) и расщепление ее на глюкозу и фруктозу протекают легко:



Как видно из приведенной формулы строения сахарозы, входящий в ее молекулу остаток фруктозы находится в виде непрочного пятичленного кольца – фуранозы. Процесс гидролиза сахарозы протекает легко. Это объясняется тем, что в молекуле сахарозы между глюкозой и фруктозой имеется гликозидная связь, характерной особенностью которой является легкость разрыва при гидролизе по месту кислородного мостика и освобождение гликозидных гидроксильных групп (в формулах подчеркнуты). Полученная в результате гидролиза сахарозы эквимолекулярная смесь глюкозы и фрук-

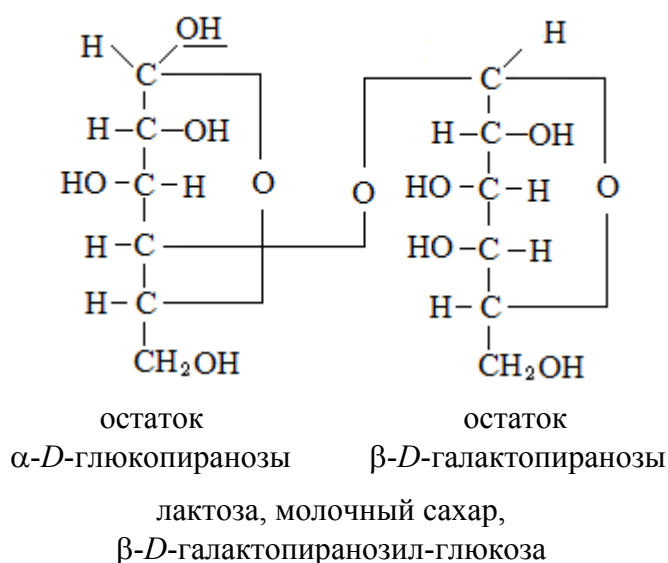
тозы называется инвертным сахаром. Сам процесс гидролиза сахарозы называют *инверсией* (от фр. *inverse* – обратный), так как раствор сахарозы, отклонявший плоскость поляризации плоскополяризованного света вправо, после гидролиза отклоняет ее влево.

Опыт 10. Доказательство наличия восстанавливающей способности у лактозы (молочного сахара)

Поместите в пробирку каплю 1 %-го раствора лактозы и 4 капли 2 М раствора NaOH, добавьте каплю 0,2 н CuSO₄. Появившийся голубой осадок гидроксида меди (II) при встряхивании пробирки растворяется, образуя раствор синего цвета (доказательство наличия гидроксильных групп).

Для разбавления раствора добавьте 5–6 капель воды, чтобы смыть остатки сульфата меди CuSO₄, если они попали на стенки пробирки. Для выполнения реакции необходимо, чтобы высота слоя жидкости была 18–20 мм. Затем нагрейте верхнюю часть раствора до кипения. Через несколько секунд в нагретой части появляется желтовато-оранжевое окрашивание и выпадает осадок. Какое соединение вызывает это окрашивание?

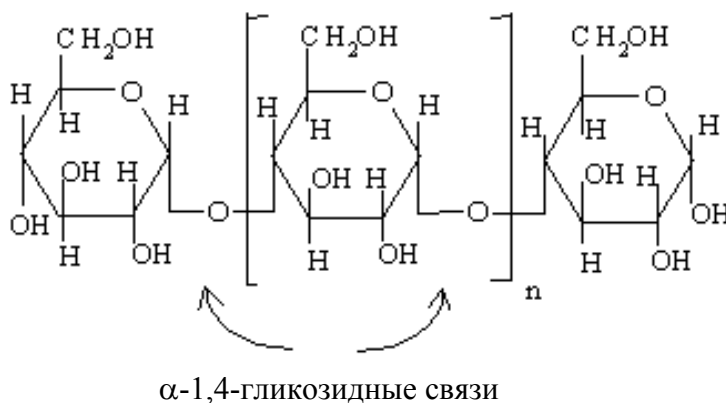
Лактоза является дисахаридом, который при гидролизе расщепляется на глюкозу и галактозу. В отличие от сахарозы она имеет в остатке глюкозы свободный полуацетальный гидроксил (в приведенной формуле подчеркнут), который при размыкании пиранозного кольца образует свободную альдегидную группу. Поэтому лактозу относят к группе дисахаридов, обладающих восстановительной способностью (дают положительную пробу Троммера):



Опыт 11. Открытие крахмала

Крахмал имеет общую формулу $(C_6H_{10}O_5)_n$, где $n = 1\ 000$ (и более); он является полигликозидом, содержащим α -1,4-гликозидные связи в амилозе и α -1,4- и α -1,6-гликозидные связи в амилопектине. Амилоза и амилопектин – две фракции крахмала.

Формула амилозы



Крахмал не растворяется в воде, но образует коллоидный раствор – крахмальный клейстер.

В пробирку поместите 5 капель крахмального клейстера и каплю сильно разбавленного раствора йода – раствор окрашивается в синий цвет вследствие образования комплексных соединений. При нагревании раствор обесцвечивается, при остывании он вновь приобретает окраску.

Опыт 12. Отсутствие восстанавливающей способности у крахмала

Поместите в пробирку 1 мл крахмального клейстера, добавьте 2–3 капли 2 М раствора NaOH и каплю раствора сульфата меди, перемешайте содержимое. При перемешивании выпадает осадок гидроксида меди (II).

Нагрейте жидкость. При этом восстановление гидроксида меди (II) до гидроксида меди (I) не происходит. Осадок гидроксида меди (II) может почернеть, так как при нагревании он теряет воду и превращается в черный оксид меди (II). Это объясняется наличием в крахмале небольшого количества восстанавливающих групп, которые нельзя обнаружить с помощью $Cu(OH)_2$.

Опыт 13. Кислотный гидролиз крахмала

Поместите в пробирку каплю 0,5 %-го крахмального клейстера, добавьте 2 капли 2 М раствора H_2SO_4 и поставьте пробирку в кипящую водяную баню. Через 20 мин мутный раствор клейстера становится прозрачным. С помощью

пипетки нанесите каплю гидролизата на предметное стекло и добавьте каплю сильно разбавленного раствора йода в йодиде калия. Для получения такого раствора каплю раствора йода в йодиде калия поместите в отдельную пробирку и долейте ее доверху водой, чтобы получился светло-желтый раствор. Изменяется ли цвет раствора йода после добавления его к раствору, полученному после нагревания крахмального клейстера с разбавленной серной кислотой?

Убедившись в отсутствии негидролизованного крахмала, добавьте к продукту гидролиза избыток щелочи для нейтрализации кислоты и создания щелочной среды (для этого потребуется примерно 8 капель 2 М раствора NaOH), затем – каплю 0,2 н CuSO₄. Что при этом происходит? Нагрейте верхнюю часть раствора. Какие изменения должны произойти после окончания гидролиза? Будет ли положительной проба Троммера? Приведите схему реакции гидролиза крахмала.

Опыт 14. Растворение клетчатки (целлюлозы) в аммиачном растворе оксида меди (II) (реактив Швейцера)

С помощью пинцета поместите в пробирку небольшой кусочек гигроскопической ваты и добавьте 6–8 капель насыщенного аммиачного раствора оксида меди – реактив Швейцера. Энергично встряхивайте содержимое пробирки до полного растворения ваты, которое происходит постепенно. Не следует брать слишком большой кусок ваты, так как это увеличивает продолжительность растворения.

К полученному вязкому раствору добавьте 4 капли воды и взболтайте его, затем добавьте одну или (в случае необходимости) 2 капли концентрированной соляной кислоты до выделения клетчатки. Обратите внимание на то, что выделившаяся клетчатка утратила волокнистое строение и имеет вид гомогенного студня.

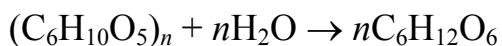
Опыт 15. Кислотный гидролиз клетчатки

Целлюлоза, или клетчатка (C₆H₁₀O₅)_n (где $n = 6\,000\text{--}12\,000$) – полисахарид клеточных стенок растений. Она состоит из остатков β-D-глюкопиранозы и имеет β-1,4-гликозидные связи, при гидролизе образует глюкозу. Напишите структурную формулу элементарного звена молекулы клетчатки и приведите схему ее гидролиза (глюкозу изобразите в виде β-D-глюкопиранозы).

Поместите в пробирку кусочек фильтровальной бумаги (0,5×1 см), добавьте 3 капли концентрированной серной кислоты (*в вытяжном шкафу!*) и размешивайте содержимое стеклянной палочкой до полного растворения клетчатки. Можно слегка подогреть смесь (осторожно), чтобы ускорить растворение. В результате растворения получается слабо окрашенная жидкость, которая после добавления 10 капель воды становится бесцветной.

Поставьте пробирку в кипящую водяную баню. Через 20 мин проведите пробу Троммера на глюкозу. Для этого с помощью пипетки поместите в пробирку 8 капель 2 М раствора NaOH с таким расчетом, чтобы не только нейтрализовать взятую для гидролиза кислоту, но и создать избыток щелочи, необходимый для реакции восстановления, и прибавьте каплю 0,2 н CuSO₄. Нагрейте верхнюю часть раствора до кипения – в нагретой части раствора выделяется желтый осадок гидроксида меди (I). Таким образом, положительная проба Троммера указывает на появление глюкозы в результате гидролиза клетчатки.

Схема реакции гидролиза клетчатки



клетчатка

глюкоза

Контрольные вопросы

1. С помощью каких реакций можно различить глюкозу и фруктозу?
2. Приведите схемы реакций, доказывающих наличие в глюкозе: а) карбонильной группы; б) нескольких гидроксильных групп.
3. Можно ли считать реакции "серебряного зеркала" и восстановления Cu(OH)₂ до Cu₂O доказательством наличия в молекуле глюкозы альдегидной группы?
4. Напишите структурные формулы моносахаридов: а) α-*D*-глюкопиранозы; б) β-*D*-фруктофуранозы; в) α-*D*-рибофуранозы; г) гидратной формы *D*-ксилозы; д) β-*L*-арабинофуранозы.
5. Приведите схемы реакций получения следующих гликозидов: а) метил-β-*D*-глюкофуранозиды; б) этил-α-*D*-галактопиранозиды; в) изопропил-β-*D*-фруктопиранозиды; г) изобутил-α-*D*-маннофуранозиды.
6. Приведите схему синтеза фенилозона глюкозы. Укажите, какие гексозы будут давать фенилозон такой же структуры.
7. Приведите схемы реакций получения следующих эфиров моносахаридов: а) пентаацетата α-*D*-глюкопиранозы; б) пентаметилглюкозы (метил-

2,3,4,6-тетраметил- α -*D*-глюкопиранозид); в) метил-2,3,4,6-тетраацетил- α -*D*-галактопиранозид).

8. Приведите схемы реакций окисления *D*-глюкозы: а) бромноватистой кислотой; б) азотной кислотой. Назовите продукты окисления.

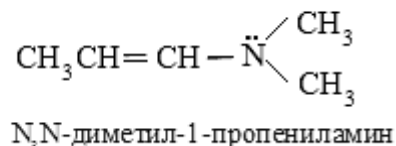
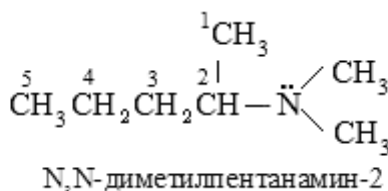
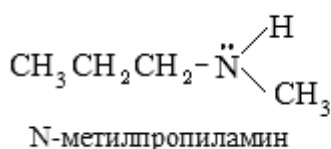
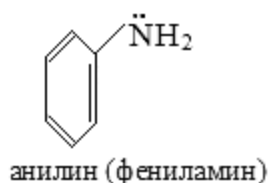
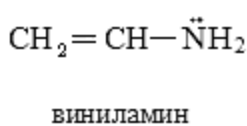
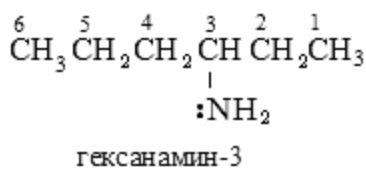
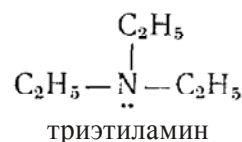
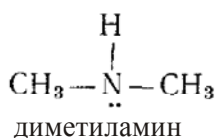
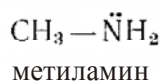
9. Что произойдет с пентаметил- α -*D*-глюкопиранозой при нагревании ее с разбавленной HCl? Назовите полученный продукт и приведите схему реакции.

10. Что произойдет при нагревании пентаацетил- α -*D*-глюкопиранозы с разбавленной HCl? Приведите схему реакции.

2.10. Амины и амиды кислот

К аминосоединениям относятся органические вещества, содержащие в своем составе аминные группы $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}$ и $-\text{NR}_2$. Амины подразделяют на первичные, вторичные и третичные.

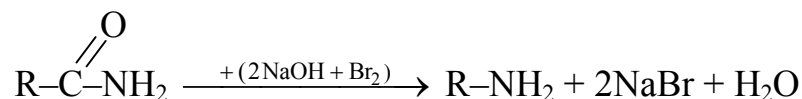
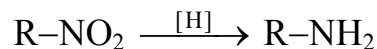
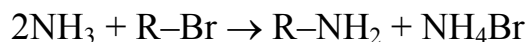
Номенклатура аминов основывается на названии углеводородных остатков или углеводорода и слова *амин*. Если к атому азота присоединены различные углеводородные остатки, за основу принимают название самой длинной углеродной цепи, непосредственно связанной с атомом азота:



Буква N в названиях соединений свидетельствует о том, что радикал находится у атома азота. Для названия более сложных аминов, в молекулах которых имеется кислородсодержащая функциональная группа, используется приставка *амино-*, например 2-N-метиламиноэтанол:



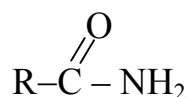
Алкиламины получают реакцией алкилирования аммиака и аминов (реакция Гофмана), восстановлением азотсодержащих соединений и специальными методами:



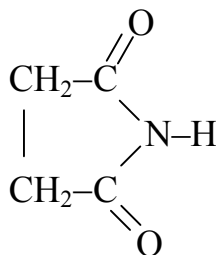
Химические свойства аминов обусловлены, главным образом, наличием неподеленной электронной пары у атома азота. Алифатические амины имеют более сильные основные свойства, чем аммиак, так как алкильные радикалы обладают положительным индукционным эффектом и увеличивают электронную плотность на атоме азота.

В инфракрасных спектрах первичных и вторичных аминов полоса поглощения наблюдается в области $3\ 200\text{--}3\ 500\ \text{см}^{-1}$, что связано с валентными колебаниями N–H-связи.

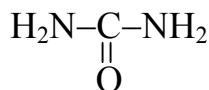
Амидами кислот называются продукты замещения гидроксила в карбоксильной группе карбоновых кислот на группу $-\text{NH}_2$. Общая формула амидов



Группа $-\text{NH}_2$, заменяющая гидроксил в кислотном остатке, называется *амидной*; группа $=\text{NH}$, соединяющая два кислотных остатка, – *имидной*. Например, имид янтарной кислоты (сукцинимид) имеет структуру



Особое место в классе амидов карбоновых кислот занимает полный амид угольной кислоты – карбамид (или мочевины – конечный продукт азотистого обмена животных организмов):



Лабораторная работа 12

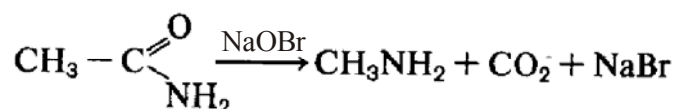
Получение аминов и амидов кислот, их химические свойства

Реактивы: ацетамид (крист.), натрий бромноватистый, нитрит натрия (0,5 М р-р), кислота серная (1 М р-р), этанол, хлороформ, NaOH (конц. и 2 М р-ры), кислота азотная (конц.), мочеви́на, раствор гидроксида бария, сульфат меди (0,2 М р-р), аммиак (2 М р-р), формалин (40 %-й р-р формальдегида).

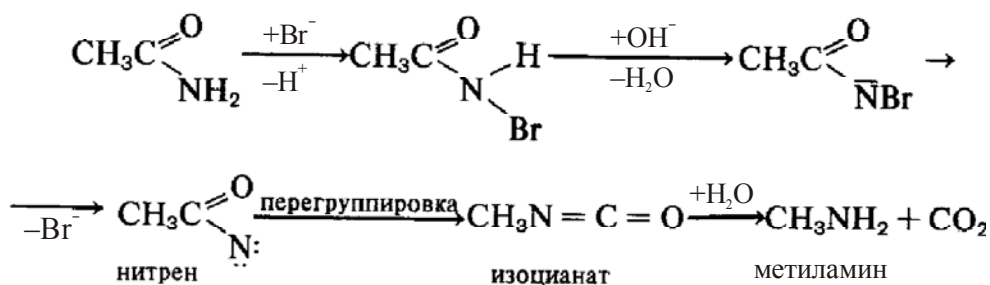
Оборудование: набор пробирок, спиртовка, пробиркодержатель, баня водяная, бумага лакмусовая.

Опыт 1. Получение аминов из амидов кислот (реакция Гофмана)

В пробирку *a* (см. рис. 16), снабженную пробкой с газоотводной трубкой, поместите две лопаточки ацетамида и 2–3 мл бромноватистого натрия. Смесь нагрейте, конец газоотводной трубки опустите в пробирку *б*, в которую предварительно поместите 1–2 мл дистиллированной воды. При кипячении смеси в пробирке *a* образуется метиламин CH_3NH_2 , который поглощается водой в пробирке *б*:



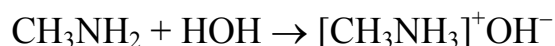
Механизм реакции можно представить следующим образом:



Раствор метиламина следует разделить на две части и сохранить для следующих опытов.

Опыт 2. Щелочная реакция аминов

Возьмите часть раствора метиламина, полученного в опыте 1, и определите рН раствора с помощью индикатора (лакмуса):



В какой цвет окрашивается лакмус в присутствии CH_3NH_2 ?

Опыт 3. Реакция первичного амина с азотистой кислотой

В пробирку с раствором метиламина, полученного в опыте 1, добавьте по несколько капель раствора нитрита натрия и несколько капель 1 М раствора серной кислоты – происходит выделение пузырьков азота и образование метилового спирта.

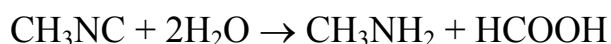
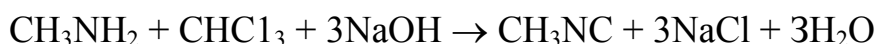
Приведите схему реакции первичного амина с азотистой кислотой. Эта реакция является примером реакций дезаминирования (отщепления аминогруппы).

Опыт 4. Получение изонитрила и его гидролиз

Реакция образования изонитрилов является качественной реакцией на первичную аминогруппу.

В пробирку с раствором амина, полученным в опыте 1, прилейте такой же объем этанола, добавьте 2 капли хлороформа и 1 мл концентрированного раствора щелочи. Затем нагрейте содержимое пробирки до появления изонитрила CH_3NC и проведите его гидролиз, добавив несколько миллилитров 1 М раствора H_2SO_4 .

Ход реакций можно записать следующим образом:



Опыт 5. Гидролиз ацетамида

Поместите в пробирку несколько кристаллов ацетамида, добавьте 10 капель 2 М раствора NaOH и нагрейте ее содержимое. Резкий запах аммиака и посинение лакмусовой бумаги свидетельствуют о гидролизе ацетамида.

Приведите схемы реакции гидролиза ацетамида и взаимодействия продукта гидролиза со щелочью.

Опыт 6. Растворимость мочевины и ее нитрата в воде

Поместите в пробирку шпатель сухой мочевины и добавьте каплю воды – получаем концентрированный раствор мочевины. Обратите внимание на то, что мочевина хорошо растворяется в воде.

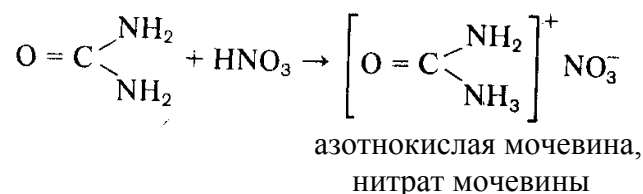
С помощью полоски универсальной индикаторной бумаги убедитесь, что раствор мочевины имеет нейтральную реакцию.

Основные свойства мочевины можно обнаружить по ее способности образовывать соли с кислотами. Добавьте к полученному концентрированному раствору мочевины 2 капли концентрированной азотной кислоты (*в вытяжном шкафу!*) и встряхните пробирку. В зависимости от концент-

рации мочевины сразу или через несколько секунд начинается выделение кристаллов нитрата мочевины, имеющих форму шестиугольников (сохраните эти кристаллы для опыта 8).

Основные свойства азота аминной группы в мочеvine выражены гораздо слабее, чем у аминогрупп первичных аминов, поэтому мочеvine образует соль только с одной молекулой азотной кислоты.

Образование нитрата мочевины можно выразить уравнением



Способность мочевины образовывать относительно труднорастворимые соли с кислотами можно использовать для обнаружения мочевины в растворах. Кроме нитрата мочевины, можно также получить труднорастворимую соль – оксалат мочевины (при взаимодействии мочевины со щавелевой кислотой).

Опыт 7. Гидролиз мочевины

Поместите в пробирку шпатель мочевины, осторожно добавьте 5–6 капель баритовой воды (раствор $\text{Ba}(\text{OH})_2$), при этом края пробирки должны оставаться сухими. Закройте пробирку пробкой, но не плотно, иначе при нагревании раствора она выскочит из пробирки. Между пробкой и стенками пробирки (рис. 18) поместите узкую полоску (4×10 мм) универсальной индикаторной бумаги.

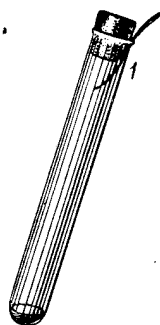


Рис. 18. Гидролиз мочевины: 1 – красная лакмусовая бумага

Поместите пробирку в нагретую до кипения водяную баню. Через 15–20 мин наблюдайте позеленение индикаторной бумаги в результате выделения аммиака и появление белой мути в пробирке вследствие образования карбоната бария.

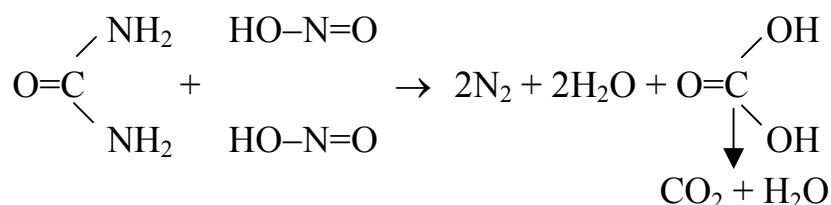
Приведите реакции гидролиза мочевины и образования карбоната бария.

В природных условиях гидролиз мочевины протекает без нагревания под влиянием фермента уреазы (образовано от латинского названия мочевины *urea* и суффикса соответствующего фермента *-аза*).

Опыт 8. Разложение мочевины азотистой кислотой

К кристаллам нитрата мочевины, подкисленным азотной кислотой (см. опыт 6), добавьте 2 капли 0,5 М раствора NaNO_2 и встряхните пробирку. При взаимодействии NaNO_2 с азотной кислотой образуется азотистая кислота HNO_2 .

При встряхивании пробирки сразу начинается бурное выделение пузырьков газа (азота и оксида углерода (IV)). Под действием азотистой кислоты мочевины количественно разлагается. Схему реакции можно представить уравнением



Эта реакция используется для количественного определения мочевины по методу Ван Слайка (измеряют объем выделившегося азота).

Разрушение аминогруппы под действием азотистой кислоты с выделением азота служит примером реакции дезаминирования.

Опыт 9. Разложение мочевины бромноватистым натрием

В пробирку поместите 4–5 капель воды и растворите в ней шпатель мочевины. Затем добавьте (по каплям) раствор бромноватистого натрия – наблюдается обильное выделение пузырьков бесцветного газа без запаха. Напишите уравнение реакции.

Опыт 10. Разложение мочевины при нагревании.

Образование биурета и циануровой кислоты

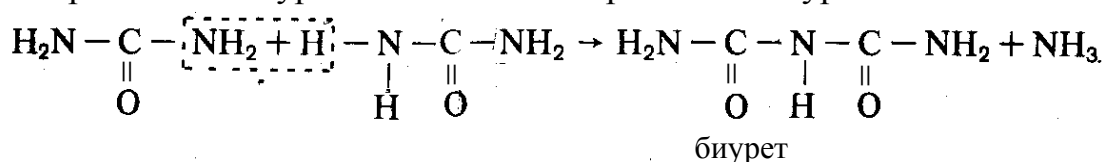
В сухую пробирку поместите шпатель мочевины и осторожно нагрейте ее над пламенем горелки. Сначала мочевины плавится, при этом наблюдается частичная возгонка цианата аммония. Через несколько секунд начинают выделяться пузырьки аммиака, который можно легко узнать по запаху или посинению красной лакмусовой бумаги.

Вскоре выделение пузырьков аммиака прекращается, и реакционная масса при продолжающемся нагревании затвердевает вследствие образования новых веществ – биурета и циануровой кислоты. Для разделения

этих веществ можно использовать их различную растворимость в воде. Охладив пробирку, добавьте в нее 5–6 капель воды и кипятите смесь в течение 2–3 мин; при этом более легко растворимый биурет перейдет в раствор.

Дайте отстояться труднорастворимому осадку циануровой кислоты. Затем осторожно слейте раствор биурета в другую пробирку и прибавьте к нему 2 капли 2 М раствора NaOH; при этом незначительная муть от следов циануровой кислоты исчезнет. Добавьте каплю 0,2 М раствора CuSO₄ – появляется розово-фиолетовое окрашивание комплексной медной соли биурета (биуретовая реакция). Избыток сульфата меди вызывает посинение раствора, маскирующее характерную розовую окраску.

Образование биурета из мочевины протекает по уравнению

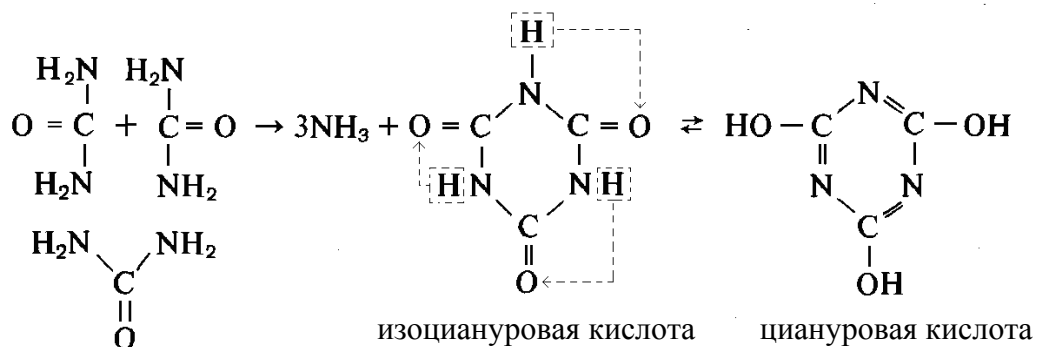


При образовании биурета молекула аммиака отщепляется от двух молекул мочевины. Отсюда и название *биурет*, свидетельствующее о наличии двух остатков мочевины.

Биуретовая реакция – одна из цветных реакций на белок и полипептиды.

К оставшемуся в пробирке осадку циануровой кислоты добавьте 2–3 капли 2 М раствора аммиака, энергично встряхните и добавьте в нее каплю 0,2 М раствора сульфата меди. В результате образуется сиреневый осадок комплексной медной соли циануровой кислоты.

Образование циануровой кислоты, в состав которой входят три остатка молекулы мочевины, можно представить следующим образом:



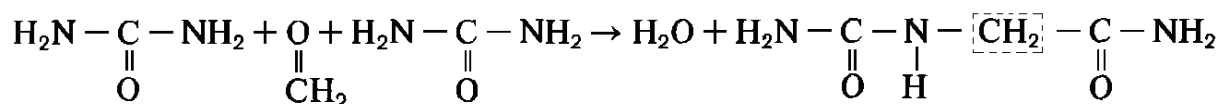
Циануровая и изоциануровая кислоты – таутомерные формы.

Опыт 11. Конденсация мочевины с формальдегидом

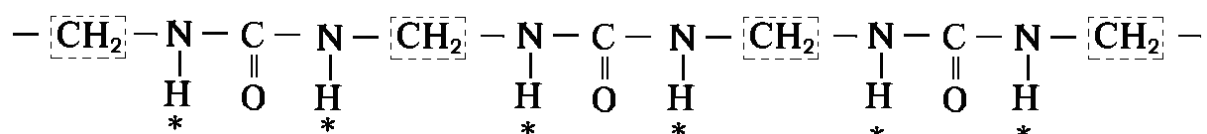
В сухую пробирку поместите 2–3 шпателя мочевины (высота слоя 2–3 мм), добавьте 3–4 капли 40 %-го формалина, чтобы получился прозрачный раствор мочевины, и осторожно нагрейте ее над пламенем горелки. Через

несколько секунд содержимое пробирки мутнеет вследствие образования мочевино-формальдегидной смолы.

Реакция конденсации мочевины с формальдегидом заключается в том, что молекула формальдегида соединяет аминогруппы соседних молекул мочевины, образуя между ними своеобразные метиленовые мостики:



Процесс конденсации может идти и дальше вплоть до образования высокополимерных мочевино-формальдегидных смол:



Как следует из схемы, в результате поликонденсации (в зависимости от условий реакции) могут образоваться не только линейные структуры. При избытке формальдегида его молекулы могут реагировать с иминогруппами (отмечены звездочкой) линейных макромолекул. После отщепления воды последние окажутся "сшитыми" между собой метиленовыми мостиками, при этом могут образоваться пространственные структуры высокой прочности.

Мочевино-формальдегидные и родственные им смолы применяются для промышленного изготовления аминопластов.

Контрольные вопросы

1. Приведите качественные реакции: а) на первичные амины; б) амиды кислот; в) амид уксусной кислоты.

2. Напишите структурные формулы следующих соединений: а) метил-изопропиламин; б) метилдиэтиламин; в) аминоянтарная кислота; г) формамид; д) N,N-диметилформаид; е) ацетамид; ж) карбаминовая кислота (неполный амид угольной кислоты).

3. Получите этиламин по реакции расщепления Гофмана. Приведите схему реакции с указанием промежуточных продуктов.


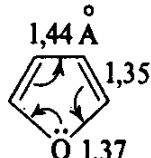

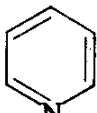
4. Приведите схемы реакций: а) этилпропиламина с соляной кислотой; б) этиламина с азотистой кислотой; в) метил-втор-бутиламина с азотистой кислотой.

5. Объясните, почему алифатические амины имеют более сильный основной характер, чем аммиак.

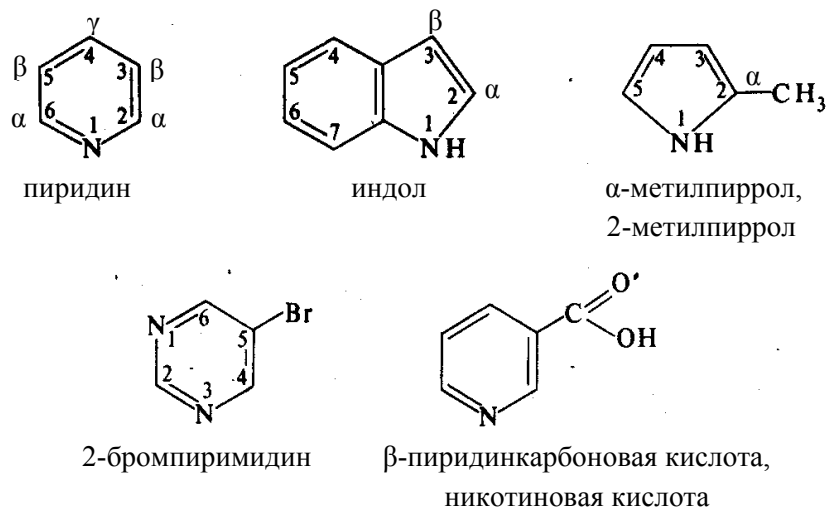
2.11. Гетероциклические соединения

Гетероциклическими называются соединения, содержащие в цикле кроме атомов углерода еще какой-либо иной атом (гетероатом). В качестве гетероатомов чаще всего встречаются азот, кислород и сера. Гетероциклические соединения классифицируют по размерам цикла и по числу гетероатомов в нем. Наиболее важными являются пяти- и шестичленные гетероциклы с одним и двумя гетероатомами. Многие гетероциклические соединения обладают ароматическими свойствами; у пятичленных гетероциклов неподделенные электронные пары гетероатомов вступают во взаимодействие с π -электронами двойных связей, образуя единую шестизлектронную сопряженную систему, аналогичную сопряженной системе бензола, которая удовлетворяет правилу Хюккеля о стабильности циклических сопряженных систем. В соответствии с этим правилом стабильными являются такие циклические сопряженные системы, которые содержат в цикле $(4n + 2)$ π -электрона (где $n = 0, 1, 2, \dots$).

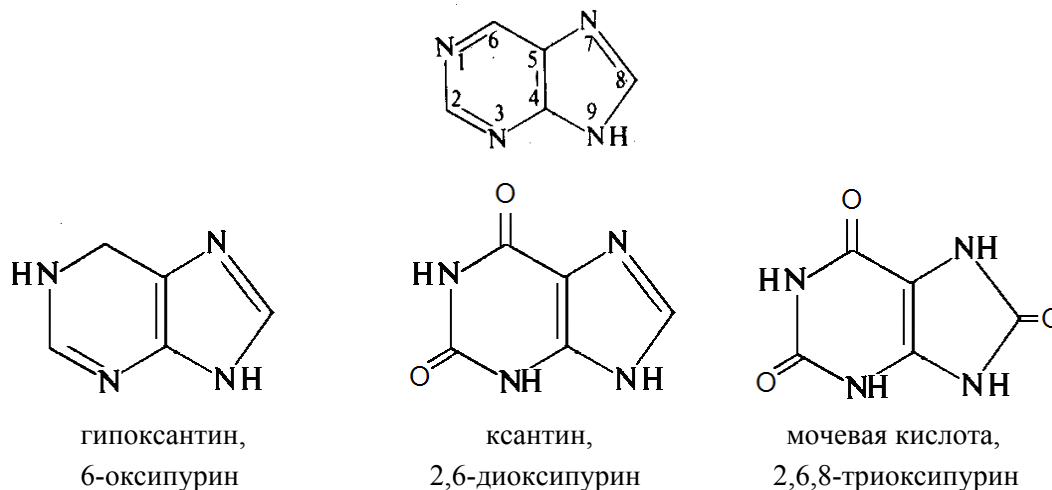
Наличие сопряжения в ароматических гетероциклах подтверждается данными о длине связей и об энергии сопряжения гетероциклов:

				
	пиррол	фуран	тиофен	пиридин
Энергия сопряжения, кДж/моль	88,8	66,2	120,2	96,4

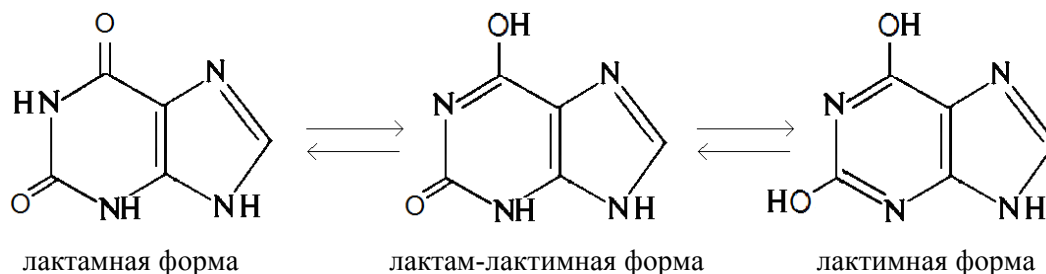
Нумерацию в гетероциклах начинают с гетероатома и ведут против часовой стрелки. Атомы в циклах также принято обозначать буквами греческого алфавита по отношению к гетероатому:



Одной из важнейших конденсированных гетероциклических систем является пурин, содержащий пиримидиновое (шестичленное) и имидазольное (пятичленное) кольца (обратите внимание на нумерацию атомов в пурине). Кислородными производными пурина являются гипоксантин, ксантин и мочевая кислота:



Для гетероциклов, которые содержат рядом стоящие группы $-NH$ и $-CO$, характерна лактам-лактимная таутомерия. Например, ксантин может существовать в трех формах, образующихся при обратимом переходе атома водорода от кислорода к азоту:



Лабораторная работа 13

Свойства гетероциклических соединений

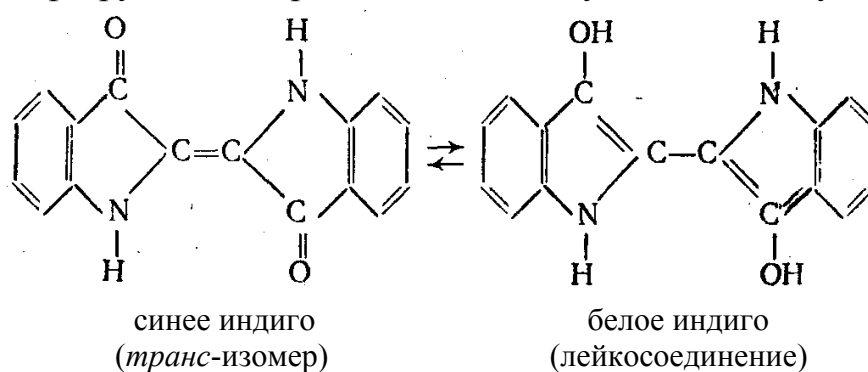
Реактивы: индигокармин (0,5 %-й р-р), глюкоза (0,5 %-й р-р), карбонат натрия (1 М р-р), кислота азотная (конц.), антипирин (крист.), хлорид железа (III) (0,1 М р-р), кислота серная (1 М р-р), нитрит натрия (0,5 М р-р), амидопирин (крист.), пиридин, кислота пикриновая (насыщ. р-р), мочевая кислота (крист.), едкий натр (2 М р-р), хлорид аммония (насыщ. р-р), нитрат серебра (0,2 М р-р), аммиак (2 М р-р).

Оборудование: набор пробирок, стекло предметное, спиртовка, пробиркодержатель, бумага лакмусовая.

Опыт 1. Реакция восстановления индигокармина глюкозой

Поместите в пробирку каплю 0,5 %-го раствора индигокармина (индиго) и каплю 0,5 %-го раствора глюкозы. Подщелочите смесь каплей 1 М раствора Na_2CO_3 и разбавьте ее пятью каплями воды. При нагревании смеси до кипения наблюдается постепенное обесцвечивание синего раствора. При осторожном нагревании (без взбалтывания) пробирки (держать наклонно) можно наблюдать постепенный переход окраски от синей через фиолетовую и красно-фиолетовую до светло-желтой. В результате за счет восстановления синего индиго глюкозой образуется лейкосоединение или так называемое белое индиго (от гр. *leucos* – белый).

При энергичном встряхивании пробирки и соприкосновении обесцвеченной жидкости с воздухом раствор краснеет (в некоторых случаях синее). Белое индиго под влиянием кислорода воздуха вновь окисляется в синее индиго, однако если раствор еще не остыл, то жидкость вновь обесцвечивается. Если этого не произошло, слегка подогрейте раствор, стараясь не встряхивать пробирку. Если после обесцвечивания встряхнуть пробирку, то снова произойдет окисление белого индиго в синее. Переход синего индиго в белое и обратно будет повторяться до тех пор, пока в растворе будет находиться глюкоза, способная в щелочном растворе восстанавливать синее индиго в белое. Этот процесс протекает по уравнению (для упрощения схемы реакции сульфогруппы, содержащиеся в молекуле индиго, опускаем)



Индиго является катализатором, с помощью которого можно окислить значительное количество глюкозы. Белое индиго содержит два фенольных гидроксила и поэтому образует со щелочью растворимый в воде фенолят.

Если в желтый щелочной раствор белого индиго опустить предварительно смоченную водой нитку пряжи (или полоску белой ткани) и нагревать раствор в течение 1–2 мин, а затем вынуть нитку из раствора, то на воздухе она быстро окрасится сначала в зеленый, а потом в интенсивный синий цвет. Эта реакция широко применяется в технологии так называемого кубового

крашения тканей. Кубом называется щелочной раствор лейкосоединения индиго, которое легко адсорбируется волокном ткани. При последующем окислении кислородом воздуха в толще волокон образуется нерастворимое в воде синее индиго, чем и объясняется прочность кубовых красителей, не линяющих при стирке.

Опыт 2. Окисление индиго в изатин

К 2–3 каплям раствора индигокармина добавьте 1–2 капли концентрированной азотной кислоты. На холоде или при слабом нагревании наблюдается переход синей окраски жидкости в коричнево-желтую.

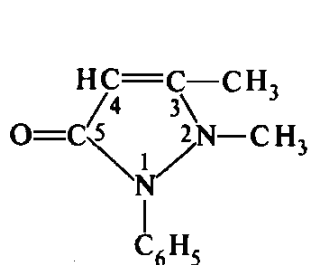
Объясните причину изменения окраски раствора и напишите схему реакции.

Опыт 3. Реакции антипирина и амидопирина с хлоридом железа (III)

Поместите в пробирку несколько кристаллов антипирина, прибавьте 2 капли воды и каплю 0,1 М раствора хлорида железа (III) – сразу появляется интенсивное и стойкое оранжево-красное окрашивание, не исчезающее при хранении. Окрашивание антипирина обусловлено образованием комплексного соединения – ферропирина.

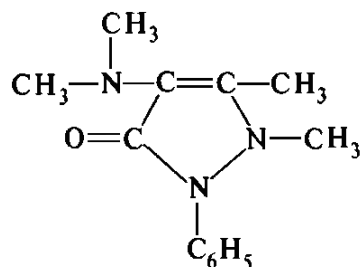
Для сравнения поместите в другую пробирку несколько кристаллов амидопирина, добавьте 2 капли воды и каплю 0,1 М раствора хлорида железа (III) – появляется фиолетовое окрашивание, которое быстро исчезает. Добавьте еще 3 капли хлорида железа (III) – окраска снова появляется и держится несколько дольше, но постепенно бледнеет.

Амидопирин – производное антипирина. Подвижный атом водорода в положении 4 антипирина в случае амидопирина замещен диметиламиногруппой:



антипирин,

1-фенил-2,3-диметилпиразолон-5



амидопирин,

4-диметиламиноантипирин

Появление окраски обусловлено окислением амидопирина хлоридом железа (III), поэтому она получается нестойкой, а избыток хлорида железа (III) мешает протеканию реакции.

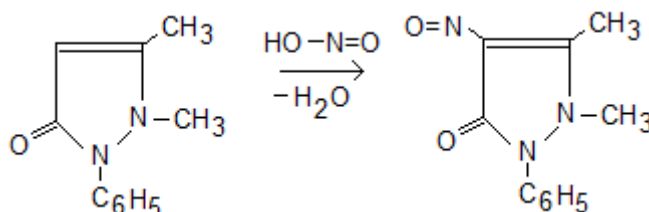
Приведенные реакции используют в фармацевтической практике для распознавания антипирина и амидопирина.

Опыт 4. Реакции антипирина и амидопирина с азотистой кислотой

Поместите в пробирку несколько кристаллов антипирина, добавьте 2 капли воды, каплю 1 М раствора H_2SO_4 и каплю 0,5 М раствора NaNO_2 – появляется изумрудно-зеленое окрашивание, которое постепенно исчезает (особенно быстро при относительном избытке нитрита натрия).

Для сравнения поместите в другую пробирку несколько кристаллов амидопирина, добавьте 2 капли воды, каплю 1 М раствора H_2SO_4 и каплю 0,5 М раствора NaNO_2 – появляется нестойкое фиолетовое окрашивание. Если окрашивание исчезает слишком быстро, добавьте еще немного амидопирина.

Реакция азотистой кислоты с антипирином протекает по схеме



нитрозоантипин

(азотистая кислота HNO_2 образуется при взаимодействии нитрита натрия NaNO_2 с серной кислотой).

С амидопирином в условиях проведения данной реакции образуются окрашенные продукты его окисления.

Эти реакции, так же как и реакции с хлоридом железа (III) (см. опыт 3), применяются в фармацевтической практике для распознавания антипирина и амидопирина.

Опыт 5. Растворимость пиридина в воде

Поместите в пробирку каплю пиридина, добавьте каплю воды – получается прозрачный раствор; затем добавьте еще 4 капли воды. Пиридин очень хорошо растворяется в воде и смешивается с ней в любых соотношениях.

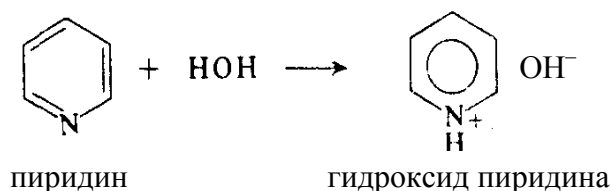
Сохраните полученный раствор пиридина для следующих опытов.

Опыт 6. Основной характер пиридина

С помощью пинцета возьмите полоску красной лакмусовой бумаги, смочите ее раствором пиридина (см. опыт 5) и наблюдайте слабое посинение красной лакмусовой бумаги, точнее – переход от красного цвета

к фиолетовому, что соответствует нейтральной реакции на лакмус. Переход от красного цвета к синему у лакмуса происходит при рН 5,0–8,0.

Реакцию образования основания при взаимодействии пиридина с водой можно наблюдать по изменению окраски фильтровальной бумаги, смоченной индикатором бромтимоловым синим. Переход от желтого цвета к синему у этого индикатора происходит при рН 6,0–7,6. Гидратация пиридина протекает по уравнению



Приведите схему реакции диссоциации гидроксида пиридина с образованием ОН-группы.

Опыт 7. Осаждение гидроксида железа (III) водным раствором пиридина

Поместите в пробирку 2 капли водного раствора пиридина (см. опыт 5) и добавьте каплю 0,1 М раствора FeCl_3 – сразу выпадают бурые хлопья гидроксида железа $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и образуется легко растворимая в воде хлористоводородная соль пиридина (гидрохлорид пиридина). Образование гидроксида железа (III) подтверждает основные свойства пиридина.

Приведите схему реакции образования гидрохлорида пиридина и $\text{Fe}(\text{OH})_3$ при взаимодействии гидроксида пиридина с хлоридом железа (III).

Опыт 8. Образование пикрата пиридина

Поместите в пробирку каплю водного раствора пиридина (см. опыт 5) и добавьте 3 капли насыщенного водного раствора пикриновой кислоты. При встряхивании пробирки постепенно выделяются игольчатые кристаллы пикрата пиридина, которые растворяются в избытке пиридина.

Образование относительно труднорастворимого пикрата пиридина также подтверждает основной характер пиридина. Эту реакцию используют для идентификации пиридина (пикрат пиридина плавится при 167 °С).

Приведите схему реакции образования пикрата пиридина.

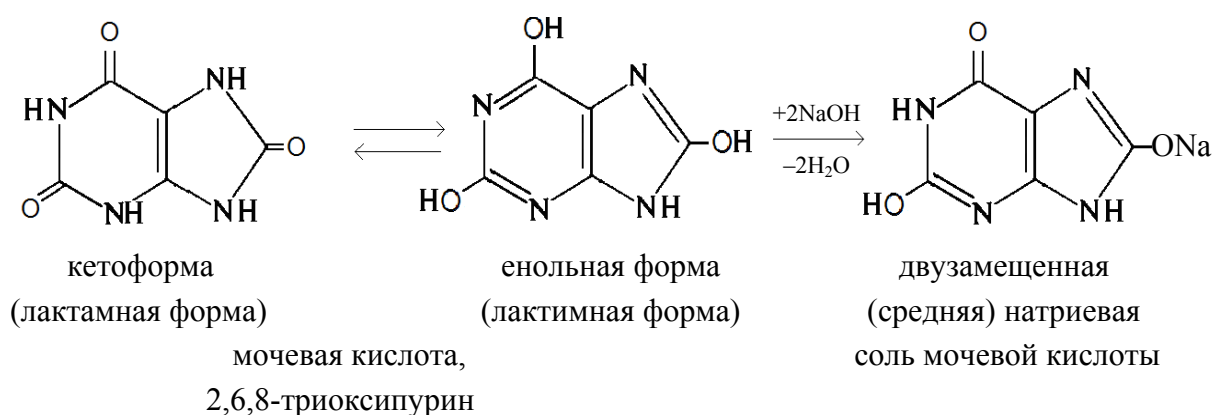
Опыт 9. Растворимость мочевой кислоты и ее средней натриевой соли в воде

Поместите в пробирку небольшое количество (на кончике шпателя) мочевой кислоты и прибавляйте по каплям воду, каждый раз встряхивая

пробирку (обратите внимание на плохую растворимость мочевой кислоты в воде). В холодной воде мочевая кислота практически не растворяется: одна ее часть растворяется в 39 000 частях воды.

После добавления 8 капель воды растворения не наблюдается. Однако, если добавить только одну каплю 2 М раствора NaOH, мутный раствор сразу осветляется вследствие образования относительно легко растворимой двузамещенной (средней) натриевой соли мочевой кислоты. Полученный раствор сохраните для следующих опытов.

Мочевая кислота по-латыни называется *Acidum uricum*, поэтому ее соли называют уратами. Это соединение существует в двух таутомерных формах:



Из енольной (лактимной) формы при ее взаимодействии со щелочью образуются соли мочевой кислоты (или ураты). Фактически это енольные формы солей (см. опыт 10).

Так как мочевая кислота имеет слабо выраженный кислотный характер, то из трех атомов водорода в OH-группах енольной формы могут замещаться на натрий только два. Трехзамещенные соли мочевой кислоты неизвестны.

Опыт 10. Образование труднорастворимой в воде кислой (однозамещенной) натриевой соли мочевой кислоты

С помощью пипетки поместите в пробирку 4 капли раствора средней двузамещенной натриевой соли мочевой кислоты (см. опыт 9) и пропускайте через него оксид углерода (IV) из аппарата Киппа. Через несколько минут начинает выделяться осадок труднорастворимой кислой (монозамещенной) натриевой соли мочевой кислоты в виде характерных игольчатых кристаллов. Подобно фенолятам еноляты мочевой кислоты легко разлагаются угольной кислотой, что указывает на слабо выраженные кислотные свойства мочевой кислоты.

При добавлении 2 капель 2 М раствора NaOH снова образуется прозрачный раствор средней двузамещенной натриевой соли мочевой кислоты. Приведите схему реакции образования кислой (монозамещенной) натриевой соли мочевой кислоты.

Кислые ураты плохо растворяются в воде. Урат лития растворяется легче, чем урат калия или натрия, поэтому урат лития рекомендуется использовать при лечении болезней, сопровождающихся отложением мочевой кислоты в организме.

Опыт 11. Образование урата аммония

К оставшейся части прозрачного раствора средней двузамещенной натриевой соли мочевой кислоты (см. опыт 9) добавьте каплю насыщенного раствора хлорида аммония – сразу выпадает белый осадок двузамещенной аммониевой соли мочевой кислоты.

Приведите схему реакции, учитывая, что в урате натрия оба иона натрия замещаются на ионы аммония.

Опыт 12. Восстанавливающие свойства мочевой кислоты

Поместите в пробирку каплю 0,2 М раствора AgNO_3 , добавьте 3–4 капли 2 М раствора NH_4OH (до получения бесцветного прозрачного раствора). Затем добавьте к нему с помощью пипетки каплю раствора средней натриевой соли мочевой кислоты (см. опыт 9) – сразу выделяется черный осадок металлического серебра.

Поясните, чем обусловлены восстанавливающие свойства мочевой кислоты и ее соли.

Опыт 13. Открытие мочевой кислоты (мурексидная проба)

На предметное стекло с помощью пипетки поместите каплю раствора средней натриевой соли мочевой кислоты (см. опыт 9), добавьте каплю концентрированной азотной кислоты и осторожно выпаривайте раствор, держа стекло над пламенем горелки на некотором расстоянии (примерно 10 см). Как только раствор выпарится и начнется слабое покраснение пятна на месте капли, прекратите нагревание. Когда стекло остынет, рядом с пятном поместите каплю 0,5 М раствора KOH. В месте их соприкосновения появляется полоска пурпурно-фиолетового цвета (мурексидная проба).

При окислении азотной кислотой мочевая кислота, как и другие пуриновые основания (например, кофеин), образует аллоксантин. При его

смачивании аммиаком получается аммонийная соль неустойчивой в свободном виде пурпурной кислоты – мурексид. Это название обусловлено сходством ее окраски с цветом античного пурпура, изготовлявшегося из моллюсков рода *Murex*. Мурексидная проба применяется для открытия кофеина, теобромина и других пуриновых оснований.

Опыт 14. Возгонка кофеина из чая

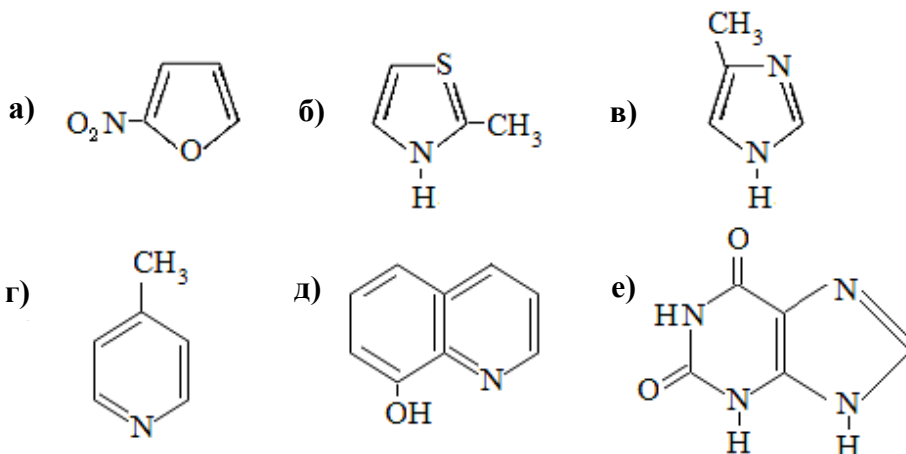
Оборудование и реактивы: прибор для возгонки (чашка фарфоровая, воронка стеклянная, баня водяная), сухой чайный лист.

Содержание кофеина в листьях чая достигает 3 %, в зернах кофе – 1,5 %. Кофеин возгоняется без разложения при температуре 180 °С.

Растиртый в мелкую пыль чай (около 1 г) поместите в прибор для возгонки (см. рис. 7) и осторожно нагревайте в течение 10–15 мин, затем охладите установку. После охлаждения соберите длинные, слегка окрашенные иглы кофеина, образовавшиеся на стенках воронки.

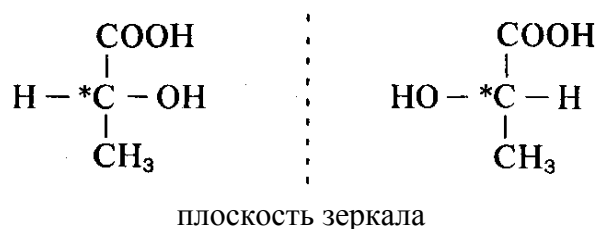
Контрольные вопросы

1. С помощью каких двух различных по типу реакций можно обесцветить индиго? Каким образом можно вернуть его окраску?
2. Какие реакции проводят для обнаружения антипирина и амидопирина?
3. С помощью каких реакций можно различить бензол, анилин, пиридин?
4. С помощью каких реакций можно различить бензол и пиридин?
5. Объясните ароматический характер пяти- и шестичленных гетероциклов (на примере пиррола и пиридина); покажите распределение электронных плотностей в молекулах этих гетероциклов.
6. Назовите следующие соединения (используя цифровые или буквенные обозначения различных положений заместителей):

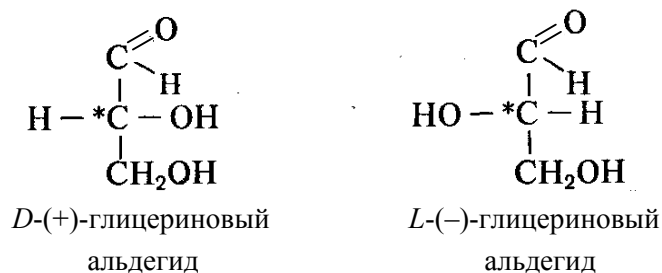


ются оптически активными. Возможность образования оптических изомеров обусловлена асимметрией молекул органического соединения и наличием в них асимметрических атомов углерода, с которыми связаны четыре разных заместителя.

Характерным признаком, по которому можно судить о существовании оптических изомеров у соединения, является наличие асимметричного углеродного атома (в формулах этот атом отмечается звездочкой). Молекулы оптических изомеров могут быть похожи друг на друга как предмет и его зеркальное изображение:

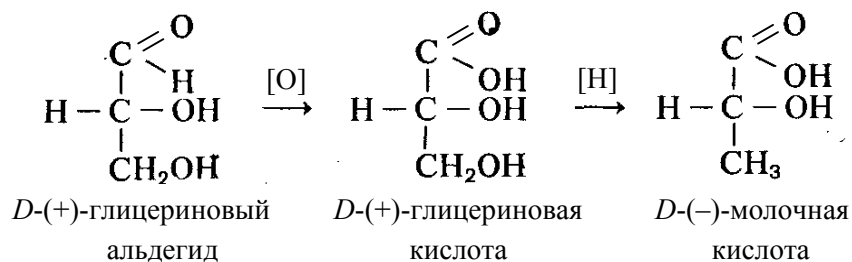


Эти молекулы называются *хиральными* (от гр. *heir* – рука), асимметрический углеродный атом – *хиральным центром*. Такие изомеры называются оптическими антиподами, зеркальными изомерами, или энантиомерами. Их физические и химические свойства одинаковы, но при этом один изомер отклоняет плоскость поляризации плоскополяризованного света на некоторый угол вправо (обозначается знаком "+" или буквой *d* от *dexter* – правый), другой – на такой же угол влево (обозначается знаком "-" или буквой *l* от *laevus* – левый). Энантиомеры различаются биологическим действием и формой кристаллов (кристаллы правого и левого изомеров выглядят как предмет и его зеркальное изображение). Смесь равных количеств оптических антиподов в силу компенсации угла вращения оптически неактивна и называется рацемической формой (или *рацематом*) и обозначается (\pm) или (*dl*). Прописные буквы *D* и *L* указывают на принадлежность соединений к *D*- и *L*-стереическим рядам, для которых в качестве стандарта взяты изомеры глицеринового альдегида. Ниже приведены формулы двух стереоизомеров глицеринового альдегида:



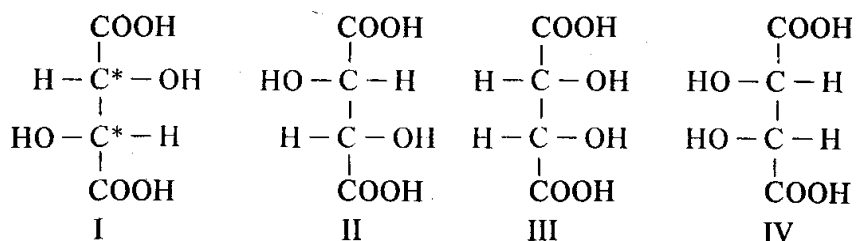
Если соединение может быть получено из D -(+)-глицеринового альдегида посредством ряда реакций без участия хирального центра или если оно имеет такое же расположение Н- и ОН-групп, как в D -глицериновом альдегиде, то его относят к D -ряду, в противном случае – к L -ряду.

Рассмотрим в качестве примера получение D -молочной кислоты из D -(+)-глицеринового альдегида (направление вращения плоскости поляризации "+" или "-" указывается в скобках после буквы D или L):



Полученная таким образом молочная кислота отклоняет плоскость поляризации влево (знак "-"), но при этом она относится к D -ряду.

Два (или более) хиральных центра в молекуле делают возможным существование, кроме энантиомеров, еще и изомеров, называемых *диастереомерами*, которые имеют одинаковое расположение замещающих групп у одних асимметрических углеродных атомов и взаимно противоположное (зеркальное) у других. В общем случае при n асимметрических углеродных атомах количество стереоизомеров (не считая рацематов) вычисляется по формуле $N = 2^n$, где N – количество стереоизомеров. Простейшим примером соединений с двумя асимметрическими углеродными атомами является винная кислота (α , β -диоксиянтарная):

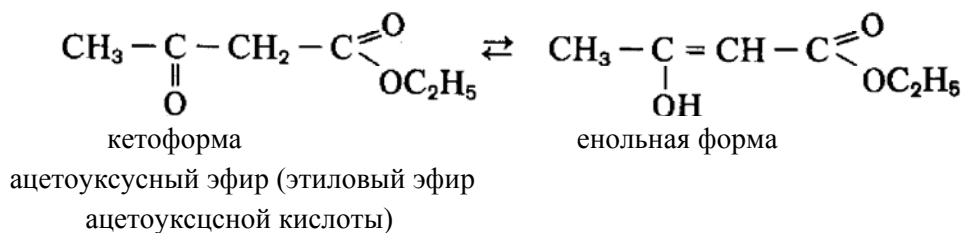


Структуры I – (+)-винная кислота и II – (-)-винная кислота – энантиомеры; структуры III и IV совпадают при повороте на 180° (без выведения их из плоскости чертежа). Эта структура называется *мезовинной кислотой* и в отличие от структур I и II имеет плоскость симметрии, поэтому является оптически неактивной.

Существует также рацемическая смесь структур I и II, которая состоит из равных количеств левовращающей и правовращающей винных кислот. Эту смесь называют *виноградной кислотой*.

Структуры I и III, II и III винных кислот являются диастереомерами. Они различаются физическими свойствами (в отличие от энантиомеров I и II).

Для кетокислот характерно явление таутомерии – динамической изомерии, при которой возможно существование соединений в нескольких изомерных формах, самопроизвольно переходящих друг в друга и находящихся в состоянии равновесия. Такие изомерные формы называются *таутомерами*. Рассмотрим пример кетенольной таутомерии для молекулы этилового эфира ацетоуксусной кислоты (ацетоуксусного эфира):



Этот вид изомерии объясняется большой подвижностью атомов водорода, находящихся у атома углерода, расположенного между двумя карбонильными группами.

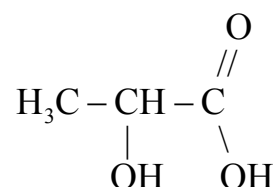
Лабораторная работа 14

Качественное определение молочной кислоты в пищевых продуктах

Реактивы: кислота уксусная (1 %-й р-р), хлорид железа (III) (1 %-й р-р), фенол (1 %-й р-р), молоко сухое, мышечная ткань рыбы.

Оборудование: колбы вместимостью 50 и 100 мл, чашка фарфоровая, чашка плоская со льдом, ножницы, воронка стеклянная, скальпель, цилиндр вместимостью 50 или 100 мл, пробирки, палочки стеклянные, доска разделочная.

Одним из представителей гидроксикислот является молочная (α -гидроксипропионовая) кислота, которая образуется при молочнокислом брожении сахаров и широко используется в пищевой промышленности:



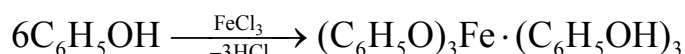
Молочная кислота содержится в молочной сыворотке, мышечной ткани рыбы.

Мышечную ткань рыбы отделите от костной ткани. Затем залейте 5 г измельченной ножницами мышечной ткани в фарфоровой чашке 40 мл ки-

пящей дистиллированной воды и кипятите содержимое чашки на плитке 2–3 мин, периодически перемешивая его стеклянной палочкой. Белки при этом свертываются, а ферменты разрушаются. После кипячения содержимое фарфоровой чашки разотрите пестиком до получения гомогенной массы. Далее горячую кашицеобразную массу подкислите 5–10 каплями 1 %-го раствора уксусной кислоты, охладите до комнатной температуры и отфильтруйте через бумажный фильтр. Фильтрат оставьте для открытия в нем молочной кислоты, обработанную мышечную ткань отбросьте.

Две чистые пробирки ополосните дистиллированной водой и налейте в них по 5 мл дистиллированной воды, в третью пробирку – такой же объем фильтрата мышечной ткани рыбы. Пронумеруйте пробирки: № 1 – вода, № 2 – вода, № 3 – фильтрат из мышечной ткани рыбы. В пробирку № 1 добавьте 15–20 капель FeCl_3 , в пробирки № 2 и 3 – 15–20 капель 1 %-го раствора фенола и 5–10 капель 1 %-го раствора FeCl_3 . Раствор, содержащий молочную кислоту и фенол (пробирка № 3), окрашивается в желто-зеленоватый цвет, вода с фенолом в пробирке № 2 – в сиренево-фиолетовый цвет. Сравните по цвету содержимое трех пробирок на белом фоне (пробирка № 1 с водой и FeCl_3 – для сравнения).

В пробирке № 2 фенол с хлоридом железа (III) дает сиренево-фиолетовое окрашивание, обусловленное образованием комплексного соединения (качественная реакция на фенольный гидроксил):



При взаимодействии молочной кислоты с хлоридом железа (III) в присутствии фенола наблюдается желто-зеленое окрашивание (пробирка № 3).

Качественная реакция на молочную кислоту используется для ее обнаружения в молочной сыворотке. Поместите в 50 мл воды шпатель сухого молока, доведите раствор до кипения и охладите его. Затем подкислите раствор уксусной кислотой до образования осадка, отфильтруйте выпавший осадок через бумажный фильтр. В пробирку внесите 1–2 капли раствора фенола и каплю раствора хлорида железа (III). К фиолетовому раствору образовавшегося фенолята железа добавьте 2 капли молочной сыворотки и отметьте изменение цвета раствора.

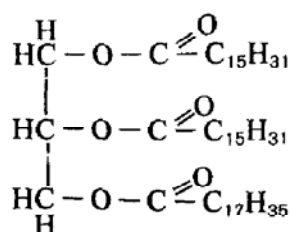
Приведите схему реакции взаимодействия молочной кислоты с хлоридом железа (III).

2.13. Липиды

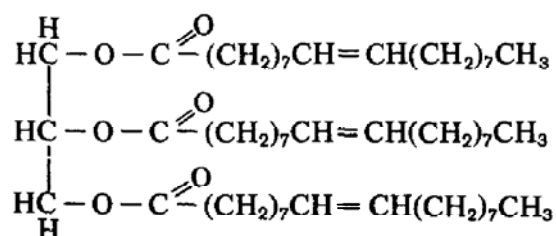
Липиды – органические вещества животного, растительного и микробиологического происхождения, практически нерастворимые в воде и легко-растворимые в органических неполярных (хлороформ, эфир, бензол, дихлорэтан и др.) и полярных (этанол, метанол, ацетон и др.) растворителях. Разнообразие химического строения липидов затрудняет их классификацию. Эти вещества можно подразделить на липидные мономеры (жирные кислоты, высшие алифатические и аминокспирты и др.), простые липиды (ацилглицериды, воски, диольные липиды), сложные липиды (фосфолипиды) и стероиды (наиболее распространенный из них – холестерин и его эфиры). Биологические функции липидов в живых организмах разнообразны. Они входят в состав биологических мембран клеток организма. Из-за плохой растворимости в воде липиды взаимодействуют с гидрофильными молекулами – белками, углеводами. Образование липид-белковых комплексов (липопротеидов) позволяет липидам растворяться в воде и транспортироваться с кровью и лимфой. Это свойство используется при исследовании липидов, поскольку позволяет отделить их от других веществ, которые находятся в биологическом материале.

2.14. Простые липиды (триглицериды, жиры)

Жиры (триглицериды) – смесь сложных эфиров трехатомного спирта глицерина и высших жирных карбоновых кислот, среди которых преобладают пальмитиновая $C_{15}H_{31}COOH$, стеариновая $C_{17}H_{35}COOH$ и олеиновая $C_{17}H_{33}COOH$, имеющая в углеводородном радикале двойную связь $CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$. Жиры называют, используя обычную номенклатуру сложных эфиров или называя только остатки кислот и добавляя к последнему остатку суффикс *-ин*:



дипальмитостеарин,
дипальмитостеарат глицерина



триолеин,
триолеат глицерина

При щелочном гидролизе (омылении) жиров получают глицерин и мыла – соли высших жирных кислот, например стеарат натрия $C_{17}H_{35}COONa$.

Лабораторная работа 15

Определение содержания рыбьего жира в рыбных продуктах

Реактивы: кислота серная (конц.), фосфованилиновый реактив (четыре объема концентрированной ортофосфорной кислоты и один объем 0,6 %-го водного раствора ванилина, который хранят в посуде из темного стекла при комнатной температуре), спирт этиловый, углерод четыреххлористый, жир рыбий, мышечная ткань рыбы.

Оборудование: штатив с пробирками, пипетки вместимостью 0,1 и 10 мл, баня водяная, палочка стеклянная, воронка делительная, воронка Бюхнера, колба Бунзена, колба коническая, чашка фарфоровая, фотоэлектроколориметр КФК-2, кюветы толщиной 0,5 см.

Колориметр фотоэлектрический КФК-2

Колориметр фотоэлектрический концентрационный КФК-2 предназначен для измерения коэффициентов пропускания и оптической плотности в диапазоне длин волн 315–980 нм, выделяемых светофильтрами. Принцип измерения заключается в том, что на фотоприемник, состоящий из фотоэлемента и фотодиода, направляются поочередно световые потоки, прошедшие через кюветы с растворителем с интенсивностью I_0 и исследуемым раствором с интенсивностью I .

Порядок измерения оптической плотности растворов на КФК-2

1. Включите прибор в сеть за 15 мин до начала измерения (во время прогрева кюветное отделение должно быть открыто, шторка перед фотоприемником должна перекрывать световой пучок), ручкой 3 введите необходимый по ряду измерений цветной светофильтр (рис. 19).

2. Установите минимальную чувствительность колориметра. Для этого ручку 5 "Чувствительность" установите в положение "1" (маркировка черным цветом), ручку 6 "Установка 100 грубо" – в крайнее левое положение.

3. Налейте жидкость в кюветы до метки, имеющейся на боковой стенке; затем поместите кюветы с растворителем и исследуемым раствором в кюветное отделение 7 (рабочие поверхности кювет необходимо перед каждым измерением тщательно протирать спиртоэфирной смесью).

4. Закройте крышку кюветного отделения 7, ручками "Чувствительность", "Установка 100 грубо" и "Точно" установите отсчет 0 по шкале оптической плотности колориметра.

5. Поворотом ручки 4 кювету с растворителем замените кюветой с исследуемым раствором.

6. Снимите отсчет по шкале оптической плотности в единицах оптической плотности (А).

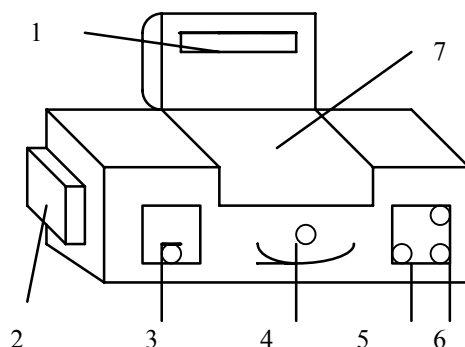


Рис. 19. Общий вид колориметра КФК-2: 1 – микроамперметр; 2 – осветитель; 3 – ручка для введения светофильтров; 4 – ручка переключения кювет; 5 – ручка "Чувствительность"; 6 – ручка "Установка 100 грубо"; 7 – кюветное отделение

Метод определения содержания липидов (рыбьего жира) основан на способности продуктов распада ненасыщенных липидов образовывать с фосфованилиновым реактивом соединение, интенсивность окраски которого пропорциональна содержанию общих липидов (рыбьего жира).

Построение калибровочного графика

Для построения калибровочного графика используют стандартный раствор рыбьего жира. Для этого готовят шесть проб жира в четыреххлористом углероде с точно известной концентрацией рыбьего жира, используя данные табл. 1.

Далее из каждой пробы отбирают по 0,1 мл анализируемого раствора и помещают в пробирки. Анализ содержимого каждой пробирки проводят следующим образом. Взятую пробу выпаривают на водяной бане до вязкой консистенции, добавляют 0,1 мл четыреххлористого углерода и 2,9 мл концентрированной серной кислоты. Содержимое пробирки тщательно перемешивают стеклянной палочкой и помещают в кипящую водяную баню на 10 мин. Затем пробирку вынимают и охлаждают водопроводной водой до комнатной температуры, после чего из пробирки отбирают 0,2 мл смеси и переносят в другую пробирку, в которой находится 3 мл фосфованилинового реактива.

**Приготовление растворов рыбьего жира
для построения калибровочного графика**

Номер пробы	Стандартный раствор рыбьего жира, мл	Объем CCl₄, мл	Масса рыбьего жира в пробе, мг	Концентрация рыбьего жира, г/л
1	0,17	0,83	0,2	2
2	0,33	0,67	0,4	4
3	0,50	0,50	0,6	6
4	0,67	0,33	0,8	8
5	0,83	0,17	1,0	10
6	1,00	0	1,2	12

После тщательного перемешивания пробу оставляют на 15 мин в темном месте при комнатной температуре (для усиления интенсивности окрашивания), затем ее фотометрируют на КФК-2 при длине волны 500–560 нм (зеленый светофильтр) в кювете толщиной 0,5 см (в качестве кюветы сравнения используют кювету с дистиллированной водой), после чего строят график зависимости оптической плотности от содержания рыбьего жира в пробе.

**Определение содержания рыбьего жира
в экстракте липидов из рыбы**

Навеску измельченной рыбы (2 г) поместите в колбу, залейте 3 мл этанола, экстрагируйте липиды, встряхивая колбу в течение нескольких минут, после чего добавьте 10 мл CCl₄ и встряхивайте колбу еще в течение 10 мин. Затем добавьте в нее 15 мл CCl₄ и снова встряхивайте содержимое в течение 5 мин.

Прилейте 15 мл воды и встряхивайте колбу в течение 30 с, после чего фильтруйте смесь на воронке Бюхнера через бумажный фильтр. Фильтрат поместите в делительную воронку и оставьте для расслаивания. После разделения раствора образуются два слоя: нижний содержит липиды, а верхний – нелипидные компоненты. После расслаивания нижний слой слейте в фарфоровую чашку (предварительно взвешенную) и упарьте до вязкой консистенции на кипящей водяной бане. Затем фарфоровую чашку охладите и взвесьте, после чего с ее поверхности раствором CCl₄ смойте липиды (из расчета 1 мл растворителя на 100 мг липидов) в колбу.

Внесите в пробирку 0,1 мл полученного раствора липидов в CCl₄ и 2,9 мл концентрированной серной кислоты. Содержимое пробирки тщательно перемешайте и поместите на 10 мин в кипящую баню, а затем пробирку быстро охладите. После этого 0,2 мл смеси перенесите в другую пробирку,

в которую предварительно налейте 3 мл фосфованилинового реактива. Тщательно перемешав пробу, поместите пробирку в темное место и выдержите 15 мин. Затем фотометрируйте пробу относительно дистиллированной воды на КФК-2 при 500–560 нм (зеленый светофильтр) в кювете толщиной 0,5 см.

По графику зависимости оптической плотности от концентрации рыбьего жира $D = f(C)$ найдите общее содержание жира в пробе, взятой на анализ.

Общее содержание жира в навеске рыбы, взятой на анализ, рассчитайте с учетом массы жира, экстрагированного из рыбы, и объема CCl_4 , взятого для растворения этой массы.

Зная концентрацию жира C (в граммах на литр раствора), определите общую массу жира в пробе, взятой на анализ:

$$X = VC,$$

где V – объем пробы (жир + CCl_4), л; C – концентрация жира в анализируемой пробе, г/л.

Процентное содержание жира в навеске рыбы найдите по формуле

$$W = (X/A) 100 \%,$$

где X – масса жира в пробе, определенная опытным путем; A – навеска рыбы, взятой на анализ.

Количественное определение рыбьего жира с фосфованилиновым реактивом в фарше из разных видов рыб

Для анализа берут фарш, приготовленный из разных видов рыб (путассу, скумбрии, сельди и др.). Анализ проб проводят так же, как в лабораторной работе 15.

Лабораторная работа 16

Омыление рыбьего жира и сливочного масла

Реактивы: гидроксид натрия (5 М р-р), хлорид натрия (крист.), жир рыбий, масло сливочное.

Оборудование: пробирки, баня водяная, стакан емкостью 50 мл, палочка стеклянная.

Поместите в пробирку 1 г рыбьего жира или сливочного масла, 1 мл 5 М раствора NaOH и нагревайте ее в течение 0,5 ч на кипящей водяной бане при энергичном перемешивании смеси.

Добавьте в пробирку 1 мл воды и продолжайте нагревание в течение 2 ч, периодически добавляя воду. По истечении этого времени содержимое пробирки вылейте в стакан емкостью 50 мл и при энергичном перемешивании прилейте 6–7 мл горячей воды, после чего, добавив 1,5 г поваренной соли, высаливайте продукт. После высаливания и разделения смеси на два слоя охлаждайте стакан водопроводной водой до тех пор, пока верхний слой не затвердеет. Образовавшуюся твердую массу снимите шпателем, положите на фильтровальную бумагу, высушите в сушильном шкафу и взвесьте.

Лабораторная работа 17

Сравнение ненасыщенности различных триглицеридов

Оборудование и реактивы: пробирки, бюретка, баня водяная, масло растительное (подсолнечное, оливковое и др.), масло сливочное, маргарин или другой животный жир, CCl_4 , 5 %-й раствор брома в CCl_4 .

Возьмите две пробирки. В первую поместите каплю подсолнечного масла, во вторую – каплю предварительно расплавленного маргарина (можно использовать животный жир или сливочное масло). Растворите содержимое пробирок в 1 мл тетрахлорметана. В каждую пробирку добавляйте из бюретки 5 %-й раствор брома в тетрахлорметане до прекращения исчезновения окрашивания. Отметьте в каждом случае объемы раствора брома, необходимые для достижения одинакового светло-желтого окрашивания. Сделайте вывод о степени ненасыщенности анализируемых триглицеридов.

2.15. Терпены, терпеноиды, каротиноиды

К *терпеноидам* относится большая группа природных соединений, главным образом растительного происхождения. Они составляют основную часть *эфирных масел* – смеси летучих органических веществ, вырабатываемых растениями и придающих им своеобразный запах.

Терпеноиды выделяются в самостоятельный класс органических соединений вследствие общей особенности их углеродного скелета. Объединяющим признаком служит то, что их молекулы содержат фрагменты изопрена (2-метилбутадиена-1,3); поэтому терпеноиды называют также *изопреноидами*. Отсюда следует, что в молекуле терпеноидов число атомов углерода всегда кратно пяти. В терпеноидах изопреновые звенья чаще всего соединены друг с другом по принципу "голова к хвосту", т. е. первый атом углерода ("голова") одного изопренового звена соединяется с последним атомом угле-

рода (хвостом") другого звена. Терпеноиды включают как углеводороды, которые часто называют *терпенами*, так и их кислородсодержащие производные – спирты, альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты.

Каротиноиды (от лат. *carota* – морковь и гр. *eidōs* – вид) – природные пигменты от желтого до красно-оранжевого цвета, синтезируемые бактериями, водорослями, грибами, растениями, некоторыми губками, кораллами и другими организмами, которые обуславливают окраску цветов и плодов. Они представляют собой полиненасыщенные соединения терпенового ряда, построенные преимущественно по единому структурному принципу: по концам полиеновой цепи, состоящей из четырех изопреноидных остатков, расположены циклогексеновые кольца, или алифатические изопреноидные остатки; в большинстве случаев содержат в молекуле 40 атомов углерода. Из растительных материалов каротиноиды могут быть выделены экстракцией органическими растворителями, не содержащими пероксидов, а также хроматографическим разделением. Все они хорошо растворяются в хлороформе, сероуглероде и бензоле, хуже – в эфире, гексане, жирах и маслах. Легко присоединяют кислород воздуха, неустойчивы на свету. Качественно и количественно каротиноиды определяют по интенсивности максимума поглощения света в видимой области спектра, а также с помощью хроматографии. В организме животных каротиноиды не синтезируются, а поступают в него с пищей. Они участвуют в фотосинтезе, транспорте кислорода через клеточные мембраны, защищают зеленые растения от действия света; у животных стимулируют деятельность половых желез, у человека повышают иммунный статус, защищают от фотодерматозов, играют важную роль в механизме зрения, являются природными антиоксидантами. Каротиноиды используют в качестве промышленных и пищевых красителей, компонентов витаминного корма животных, в медицинской практике – для лечения пораженных кожных покровов.

Лабораторная работа 18

Выделение терпенов и каротиноидов из растительного сырья

Опыт 1. Выделение терпенов из растительного сырья перегонкой с водяным паром

Оборудование и реактивы: пробирки, трубки газоотводные, стакан, баня водяная, раствор брома в CCl_4 , сырье растительное (кожура плодов цитрусовых, хвоя сосны или ели).

Дипептиды могут реагировать с другими молекулами аминокислот с образованием полипептидов. Полипептидные цепи с определенным чередованием остатков аминокислот являются первичной структурой белковой молекулы. Вторичной структурой белка называют конформацию, которую образует полипептидная цепь. Для высокомолекулярных белков характерна структура спирали. Строение спирали стабилизируется внутримолекулярными водородными связями. Третичная структура белка характеризует пространственное расположение цилиндрических спиралей, которые могут свиваться в клубок, образовывать глобулы или располагаться рядом, образуя нитевидные структуры – фибриллы. При образовании третичной структуры большое значение имеют дисульфидные мостики между различными частями макромолекул. Четвертичная структура характерна для белков, образующих структуры из нескольких полипептидных цепей; при этом ассоциация белковых макромолекул обусловлена межмолекулярными взаимодействиями между их боковыми группами, например образованием водородных связей, ионных пар.

Лабораторная работа 19

Качественный и количественный хроматографический анализ аминокислот

Реактивы: нингидрин (0,5 %-й р-р в ацетоне), сульфат меди (0,005 %-й р-р в 75 %-м этаноле), смесь *n*-бутанола, ледяной уксусной кислоты и воды в соотношении 4 : 1 : 5; смесь аминокислот (0,01 М в 1 %-м р-ре соляной кислоты в 10 %-м р-ре этанола).

Оборудование: шкаф сушильный (отрегулированный на температуру 100 °С) с перекладами, на которых имеются крючки для подвешивания хроматограмм, бумага хроматографическая, микропипетки, вентилятор, чашка Петри, чашка для хроматографирования, фотоэлектроколориметр КФК-2, кюветы толщиной 0,5 см, пульверизатор, ножницы.

Для качественного и количественного определения аминокислот используют метод бумажной радиальной хроматографии, который основан на различной скорости перемещения аминокислот по бумаге. Эта скорость зависит от коэффициента их распределения между неподвижной и подвижной фазами растворителя.

Хроматографирование проводят на специальной фильтровальной бумаге высокой чистоты и равномерной плотности. В некоторых случаях

бумагу предварительно обрабатывают уксусным ангидридом; при этом происходит ацилирование целлюлозы и образование сложноэфирных групп, что, в свою очередь, приводит к изменению адсорбционных свойств бумаги и улучшению хроматографического разделения для некоторых классов соединений. Вода, постоянно присутствующая в бумаге, является неподвижной фазой.

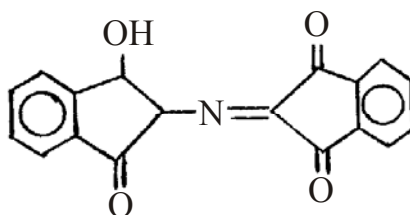
Простейший прибор для получения радиальных хроматограмм представляет собой две составленные вместе чашки Петри одинакового диаметра. В одну из них наливают растворитель, затем на нее кладут хроматограмму и сверху накрывают второй чашкой.

Для хроматографирования из хроматографической бумаги вырежьте круг диаметром на 1,5 см больше диаметра чашки Петри. Из центра круга проведите циркулем окружность радиусом 1,5–2,0 см, на которую последовательно нанесите капиллярами капли раствора известных аминокислот ("свидетеля") и исследуемой смеси на расстоянии 1,5–2,0 см друг от друга (диаметр капель должен быть не более 2 мм). Затем хроматограмму слегка подсушите и снова последовательно нанесите капли всех растворов в те же точки. После этого хроматограмму снова подсушите, вставьте в центр круга фитиль, сделанный из фильтровальной бумаги, и поместите на чашку Петри, в которой находится растворитель (конец фитиля должен касаться растворителя), и сверху накройте ее другой чашкой. Растворитель радиально продвигается по хроматограмме. Когда он дойдет почти до конца хроматограммы, ее вынимают и проявляют опрыскиванием из пульверизатора раствором нингидрина. Затем ее высушивают теплым воздухом в сушильном шкафу при 100 °С. После высушивания на бумаге проявляются пятна аминокислот, окрашенные в лиловый цвет.

Нингидриновая реакция основана на взаимодействии нингидрина с α -аминогруппой аминокислот, пептидов, белков с образованием окрашенного комплекса синего или сине-фиолетового цвета. При нагревании в присутствии нингидрина происходит окислительное дезаминирование α -аминогрупп аминокислот и пептидов, молекула нингидрина при этом восстанавливается:



Восстановленный нингидрин реагирует с аммиаком и другой молекулой окисленного нингидрина, в результате чего образуется соединение сине-фиолетового цвета – дикетогидриндилидендикетогидринамина (ДИДА):



При взаимодействии аминокислот пролина и оксипролина с нингидрином образуется соединение желтого цвета. Нингидриновая реакция может быть положительной с некоторыми аминами, амидами кислот и другими соединениями.

Скорость перемещения кислот по хроматограмме выражают коэффициентом R_f , который представляет собой отношение расстояния, пройденного данной аминокислотой, к расстоянию, пройденному фронтом растворителя. Для каждой аминокислоты характерно свое значение R_f , которое зависит от сорта хроматографической бумаги, системы растворителей, температуры, рН среды и других факторов.

Для количественного определения аминокислот окрашенное пятно сине-фиолетового цвета (ДИДА) вырезают и элюируют (т. е. переводят с поверхности бумаги в раствор) 0,005 %-м раствором сульфата меди в этаноле в течение 30 мин. На фотоэлектроколориметре КФК-2 определяют оптические плотности растворов элюентов с ДИДА исследуемой и известной аминокислот. Количество аминокислоты определяют по формуле

$$D_1/D_2 = C_1/C_2,$$

где D_1 и C_1 – оптическая плотность и концентрация раствора элюента с ДИДА известной аминокислоты; D_2 и C_2 – оптическая плотность и концентрация раствора элюента с ДИДА исследуемой аминокислоты.

Лабораторная работа 20

Количественное определение аминокислот в рыбном фарше

Реактивы: нингидрин (0,5 %-й р-р в ацетоне), раствор аминокислот (0,01 М на 1 %-м растворе соляной кислоты в 10 %-м растворе этанола), фарш рыбный.

Оборудование: фотоэлектроколориметр КФК-2, кюветы толщиной 0,5 см, ступка фарфоровая, пробирки, воронка для фильтрования.

Навеску рыбного фарша массой 5 г разотрите в ступке с небольшим объемом дистиллированной воды (20–25 мл) и оставьте на 30 мин для извлечения водорастворимых аминокислот. Полученный раствор дважды фильтруйте через бумажный фильтр для отделения взвешенных веществ.

Для проведения анализа в одну пробирку отберите 10 мл 0,01 М раствора аминокислот, в другую – 10 мл исследуемого раствора (водной вытяжки из рыбного фарша). В каждую пробирку добавьте по 1 мл раствора нингидрина. Пробирки оставьте на 10–15 мин для усиления окраски раствора и затем фотометрируйте относительно воды при длине волны 440 нм.

Концентрация аминокислот в водной вытяжке из рыбного фарша определяется из соотношения

$$\frac{C_1}{C_2} = \frac{D_1}{D_2},$$

где C_1 – концентрация 0,01 М раствора аминокислот; C_2 – концентрация аминокислот в водной вытяжке из рыбного фарша, мг/л; D_1 и D_2 – соответственно оптическая плотность раствора аминокислот и водной вытяжки из рыбного фарша.

Лабораторная работа 21

Определение изоэлектрической точки белка

Реактивы: кислота уксусная (0,2 М р-р), ацетат натрия (0,2 М р-р), спирт этиловый (96 %-й), белок (0,1 %-й р-р).

Оборудование: пипетки вместимостью 1 и 2 мл, штатив с пробирками.

В молекулах белка, как амфотерного полиэлектролита, содержатся положительные и отрицательные заряды, соотношение которых определяется количеством кислотных и основных функциональных групп в его макромолекуле. Заряженность молекулы белка является одним из факторов его устойчивости в растворах, так как препятствует слипанию белковых частиц и выпадению их в осадок. На заряд макромолекулы белка влияет рН среды. Для каждого белка существует такое значение рН, при котором сумма положительных и отрицательных зарядов макромолекулы равна нулю. Это состояние белка называется *изоэлектрическим*, а соответствующее

ему значение рН – *изоэлектрической точкой* (ИЭТ). В этой точке растворы белков неустойчивы, и белки легко выпадают в осадок, особенно в присутствии водоотнимающих веществ (этилового спирта, ацетона).

Метод определения ИЭТ основан на способности растворенного белка в этой точке переходить в неустойчивое состояние и выпадать в осадок, о чем свидетельствует помутнение раствора. При добавлении водоотнимающего средства, например спирта, процесс осаждения белка ускоряется.

В шести пронумерованных пробирках приготовьте буферные смеси с разными значениями рН (в соответствии с табл. 2). Содержимое пробирок взболтайте и в каждую добавьте по 0,5 мл раствора белка. Затем смесь в пробирках снова встряхните и наблюдайте помутнение раствора.

В каждую пробирку добавьте по 2 мл этилового спирта и оцените степень помутнения проб. Результаты наблюдений занесите в табл. 2.

Таблица 2

Приготовление буферных систем для определения ИЭТ белка

Номер пробирки	Состав буферной смеси, мл		рН смеси	Степень помутнения раствора	
	CH ₃ COOH	CH ₃ COONa		до добавления спирта	после добавления спирта
1	1,9	0,1	3,4		
2	1,8	0,2	3,8		
3	1,4	0,6	4,4		
4	1,0	1,0	4,7		
5	0,6	1,4	5,1		
6	0,2	1,8	5,7		

В отчете о лабораторной работе следует:

- оценить степень помутнения растворов до и после добавления этилового спирта по пятибалльной шкале: 1 – отсутствие помутнения, 2 – слабое, 3 – умеренное, 4 – сильное, 5 – очень сильное;
- определить изоэлектрическую точку белка по пробирке, в которой наблюдается наиболее сильное помутнение.

Лабораторная работа 22

Исследование денатурации белков

Реактивы: кислота азотная (конц.), сульфат меди (5 %-й р-р), ацетат свинца (5 %-й р-р), кислота трихлоруксусная (10 %-й р-р), спирт этиловый

(96 %-й), ацетон, раствор белка (яичный белок, желатина, казеинат натрия) (0,1 %-й р-р).

Оборудование: штатив с пробирками, баня водяная, пипетки.

Опыт 1. Денатурация белка концентрированными минеральными кислотами

Метод основан на способности минеральных кислот вызывать нейтрализацию зарядов и разрушать пространственную структуру белка, что приводит к его денатурации и осаждению.

В пробирку поместите 10 капель концентрированной азотной кислоты и осторожно, держа пробирку под углом 45° , добавьте 5 капель раствора белка. Наблюдайте изменения на границе двух жидкостей – образование кольца денатурированного белка.

Опыт 2. Денатурация белка органическими кислотами

В пробирку поместите 10 капель трихлоруксусной кислоты и наблюдайте происходящие изменения. Опишите внешние признаки денатурации белка.

Опыт 3. Денатурация белка солями тяжелых металлов

Метод основан на связывании ионов тяжелых металлов с функциональными группами боковых радикалов аминокислот в молекуле белка, в результате которого разрушается его пространственная структура и происходит осаждение денатурированного белка. При добавлении избытка солей тяжелых металлов (кроме нитрата серебра и хлорида ртути (II)) происходит растворение первоначально образовавшегося осадка из-за адсорбции иона металла и приобретения белковой молекулой положительного заряда.

В две пробирки внесите по 10 капель раствора белка. В первую добавьте 1–2 капли раствора сульфата меди, во вторую – 1–2 капли раствора ацетата свинца и наблюдайте выпадение осадка белка. Прибавьте в каждую пробирку по несколько капель соответствующего осадителя и наблюдайте за растворением осадка.

Опыт 4. Денатурация белка органическими растворителями

Этот метод основан на способности органических растворителей (спирт, хлороформ, ацетон) нарушать гидрофобные взаимодействия внутри белковой молекулы и вызывать ее денатурацию.

В три пробирки налейте по 10 капель раствора белка и добавьте равные объемы органических растворителей: в первую – этилового спирта, во вторую – ацетона, в третью – хлороформа. Наблюдайте выпадение осадка белка.

В отчете о лабораторной работе по каждому опыту осаждения белка укажите особенности действия денатурирующих веществ, в выводах отметьте причину денатурации белка.

РАЗДЕЛ 3. МЕТОДЫ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

Органический синтез – это процесс получения вещества заданного строения путем целенаправленного изменения структуры исходных соединений. Его стали широко использовать со второй половины XIX в., хотя известно, что некоторые органические соединения в результате простейших химических превращений были получены в конце XVIII – начале XIX вв. За это время в химических лабораториях было синтезировано огромное количество органических соединений. От получения простейших органических веществ, существующих в природе, химики перешли к синтезу новых, не существующих в природе классов органических и элементарно-органических соединений.

Синтезированные органические вещества используются для получения пластических масс, синтетического каучука, красителей, лекарственных препаратов, стимуляторов роста, гербицидов, дефолиантов, фунгицидов, моющих средств и др. В настоящее время ведется большая работа по синтезу сложных природных биоорганических веществ.

Отличительная особенность современного органического синтеза – его многостадийность. Поэтому исследователь должен не только владеть методами органического синтеза, но и уметь выделять вещество, доказывать его строение с помощью современных физико-химических методов анализа, таких как хроматография, спектроскопия, электроно- и рентгенография, масс-спектрометрия. В связи с тем что структуры получаемых веществ постоянно усложняются, возникает необходимость разработки новых методов органического синтеза.

Основные методы органического синтеза

Построение схемы многостадийного синтеза заданного вещества требует от экспериментатора владения различными методами изменения

структуры органического соединения. Таких методов в органической химии очень много. Среди них можно выделить основные:

- наращивание углеродной цепи;
- сокращение углеродной цепи;
- циклизация (образование карбо- и гетероциклов) и раскрытие циклов;
- перегруппировка атомов;
- введение функциональных групп или их обмен.

Лабораторная работа 23

Синтез бромистого этила

Реактивы: спирт этиловый (95 %-й, 16 мл); бромид калия (15 г); кислота серная (16 мл; плотность $d = 1,84 \text{ г/см}^3$).

Оборудование: колба круглодонная вместимостью 250 мл, колба Вюрца, холодильник прямой, алонж, приемник, воронка делительная, кристаллизатор, термометр, колбонагреватель.

В круглодонную колбу внесите 16 мл концентрированной серной кислоты и при перемешивании добавьте 16 мл этилового спирта. Охладите смесь до комнатной температуры, осторожно прилейте к ней (при постоянном внешнем охлаждении) 10 мл ледяной воды и прибавьте 15 г тонко измельченного бромида калия. Затем добавьте холодную воду для уменьшения образования побочного продукта (диэтилового эфира), сокращения потерь бромоводородной кислоты и частичного разбавления серной кислоты во избежание окислительно-восстановительной реакции образования брома.

Соберите установку для простой перегонки при атмосферном давлении (рис. 20). Колбу с реакционной смесью при помощи изогнутой стеклянной трубки присоедините к длинному холодильнику (так как бромистый этил кипит при низкой температуре – $38...39 \text{ }^\circ\text{C}$), соединенному с алонжем, и пропустите через него сильную струю холодной воды. Конец алонжа на 1,0–1,5 см опустите в стаканчик с водой, который поместите в кристаллизатор со льдом для уменьшения потерь бромистого этила из-за его летучести. Однако наливать много воды в приемник не следует, так как в 100 г воды при $20 \text{ }^\circ\text{C}$ растворяется 0,914 г бромистого этила.

Реакционную колбу нагревайте на колбонагревателе до тех пор, пока в приемник не перестанут поступать маслянистые капли, опускающиеся на дно. Перегонку ведите с такой скоростью, чтобы в приемник непрерывно поступали маслянистые капли бромистого этила. Если реакционная смесь в колбе пенится, то на короткое время прекратите нагревание.

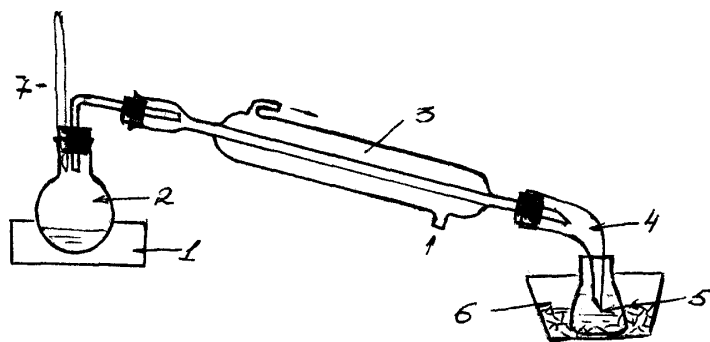


Рис. 20. Установка для синтеза бромистого этила:

1 – колбонагреватель; 2 – круглодонная колба; 3 – холодильник;
4 – алонж; 5 – колба-приемник; 6 – кристаллизатор со льдом; 7 – термометр

Иногда в процессе перегонки вода, налитая в приемник, может подниматься в алонж. В этом случае приемник опускают ниже, чтобы освободить конец алонжа. Когда вода стечет в приемник, алонж устанавливают в первоначальное положение.

По окончании реакции содержимое приемника перелейте в делительную воронку и отделите бромистый этил (нижний слой) в коническую колбу вместимостью 200 мл. Колбу охладите водой со льдом и добавьте хлорид кальция. Бромистый этил, высушенный хлористым кальцием, очистите перегонкой. Для этого перенесите его в колбу Вюрца, нагрейте на водяной бане при температуре 35...40 °С, после чего приемник охладите водой со льдом.

С помощью рефрактометра определите показатель преломления и сравните его с теоретическим значением; рассчитайте выход бромистого этила в граммах.

Бромистый этил (бромэтан) – бесцветная жидкость с запахом эфира, хорошо растворяется в спирте, эфире, хлороформе, на свету желтеет вследствие разложения с выделением свободного брома. Молекулярная масса 108,93, температура кипения $t_{\text{кип}} = 38,4$ °С, показатель преломления $n_D^{20} = 1,4239$. Применяется как хладагент, хранится в запаянных ампулах или толстостенных склянках с притертой пробкой.

Лабораторная работа 24

Синтез бромистого бутила

Реактивы: спирт бутиловый (15 мл), бромид калия (25 г), кислота серная (плотность $d = 1,84 \text{ г/см}^3$), гидросульфит натрия, гидрокарбонат натрия, хлорид кальция.

Оборудование: колба Вюрца, холодильник прямой, форштрос двурогий, алонж, приемник, воронка делительная, термометр, плитка электрическая.

В круглодонную колбу вместимостью 200 мл поместите 15 мл *n*-бутилового спирта и 23 мл воды. Затем внесите 25 г тонко растертого бромида калия и несколько кипелок (в качестве кипелок используют кусочки фарфора или короткие стеклянные капилляры длиной 1,5–2,0 см, запаянные с одного конца). К колбе с помощью двурогого форштроса присоедините капельную воронку и обратный водяной холодильник (рис. 21). Из капельной воронки небольшими порциями (по 2–3 мл) прилейте 17 мл концентрированной серной кислоты. После прибавления каждой порции смесь перемешивайте покачиванием колбы.

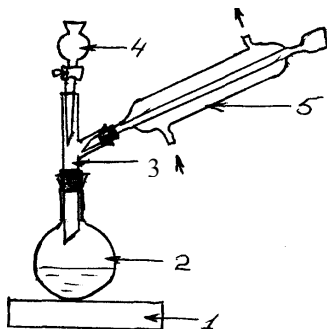


Рис. 21. Установка для синтеза бромистого бутила:

1 – электрическая плитка; 2 – круглодонная колба; 3 – двурогий форштрос;
4 – капельная воронка; 5 – холодильник

Реакционную смесь нагрейте на плитке с асбестовой сеткой до кипения и выдерживайте при слабом кипении в течение 2 ч. Затем обратный холодильник замените нисходящим и, усилив нагревание, отгоняйте *n*-бутилбромид.

Полученный продукт, содержащий примеси (дибутиловый эфир, *n*-бутиловый спирт, воду, бутилены и следы брома), перенесите в делительную воронку и промойте разбавленным раствором гидросульфита натрия (для удаления следов брома). Примеси дибутилового эфира и *n*-бутилового спирта удалите, обработав продукт равным объемом концентрированной серной кислоты в сухой делительной воронке. Слейте кислоту (нижний слой) и в той же воронке промойте бромистый бутил сначала водой, затем

разбавленным раствором гидрокарбоната натрия и снова водой. Из делительной воронки *n*-бутилбромид слейте в небольшую сухую колбу и высушите хлоридом кальция.

Сухой бромистый бутил (*n*-бутилбромид) перегоняйте (см. рис. 4), собирая фракцию, кипящую при 98...103 °С (выход 16–17 г). На рефрактометре определите показатель преломления n_D^{20} .

Бромистый бутил (1-бромбутан, *n*-бутилбромид) – бесцветная жидкость, смешивается с этиловым спиртом и диэтиловым эфиром, хорошо растворяется в ацетоне, в 100 г воды при 30 °С растворяется 0,061 г бромистого бутила; $t_{пл} = -112,4$ °С, $t_{кип} = 101,6$ °С, $d = 1,229$, $n_D^{20} = 1,4398$.

При хранении на свету бромистый бутил разлагается с выделением брома, поэтому его хранят в посуде из темного стекла.

Лабораторная работа 25

Синтез этилацетата

Реактивы: кислота уксусная ледяная (20 мл), спирт этиловый (95 %-й, 23 мл), кислота серная (3 мл; плотность $d = 1,84$ г/см³), карбонат натрия (насыщ. р-р); хлорид кальция (сухой).

Оборудование: колба Вюрца, колбонагреватель (или плитка электрическая), воронка делительная, холодильник прямой, термометр, алонж, приемник.

В колбу Вюрца вместимостью 100 мл, соединенную с капельной воронкой и нисходящим водяным холодильником, налейте 3 мл этилового спирта (рис. 22), осторожно (при перемешивании) добавьте 3 мл концентрированной серной кислоты и нагрейте колбу на колбонагревателе до 80...100 °С.

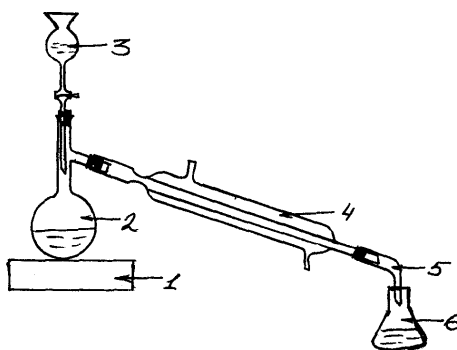


Рис. 22. Установка для синтеза этилацетата:

- 1 – колбонагреватель (или электрическая плитка); 2 – колба Вюрца;
3 – капельная воронка; 4 – холодильник; 5 – алонж; 6 – приемник

При достижении этой температуры из капельной воронки в колбу приливайте смесь, состоящую из 20 мл этилового спирта и 20 мл ледяной уксусной кислоты (приливание проводится с такой же скоростью, с какой отгоняется этилацетат). Синтез этилацетата продолжается около 2 ч. В течение этого времени необходимо постоянно поддерживать заданную температуру (120 °С), так как при перегревании смеси усиливаются побочные реакции: дегидратация этилового спирта, которая приводит к образованию диэтилового эфира, и окислительно-восстановительные реакции, которые приводят к обугливанью (почернению) содержимого колбы.

По окончании реакции полученный дистиллят, содержащий кроме этилацетата не вступившие в реакцию уксусную кислоту и этиловый спирт, нейтрализуйте концентрированным раствором карбоната натрия. Для этого дистиллят встряхивайте в делительной воронке с указанным раствором, который приливайте постепенно, так как жидкость сильно вспенивается от выделяющегося углекислого газа. Раствор карбоната натрия добавляйте до тех пор, пока верхний слой (этилацетат) в делительной воронке не станет нейтральным или слабощелочным (величину рН определите по индикаторной бумаге). Затем отделите нижний (водный) слой, а верхний (эфирный) встряхивайте с насыщенным раствором хлорида кальция (10 г хлорида кальция в 10 мл воды) для удаления диэтилового эфира. После этого снова разделите слои в делительной воронке. Верхний слой (этилацетат) высушите безводным хлоридом кальция, после чего полученный продукт перегоняйте из колбы Вюрца, нагреваемой на водяной бане. При 71...75 °С отгоняется азеотропная смесь этилацетата, воды и спирта, а при 75...78 °С – практически чистый этилацетат (выход эфира – 20 г).

Этилацетат (уксусно-этиловый эфир, этиловый эфир уксусной кислоты) – бесцветная жидкость с приятным фруктовым запахом, смешивается с этиловым спиртом, диэтиловым эфиром, хлороформом, плохо растворяется в воде (при 20 °С образуется 8,5 %-й раствор); $t_{\text{кип}} = 77,15 \text{ }^\circ\text{C}$, $d = 0,901$, $n_D^{20} = 1,3724$.

Этилацетат применяется как растворитель целлулоида, жиров, воска, смол.

Лабораторная работа 26

Синтез бутилацетата

Реактивы: кислота уксусная ледяная (10 мл), спирт *n*-бутиловый (16 мл), кислота серная (плотность $d = 1,84 \text{ г/см}^3$), карбонат натрия, хлорид кальция.

Оборудование: колба круглодонная, колба Вюрца, воронка делительная, ловушка, форштрос двурогий, цилиндр вместимостью 10 мл, холодильник прямой, алонж, приемник, термометр, плитка электрическая (или колбо-нагреватель).

В круглодонной колбе вместимостью 100 мл смешайте 10 мл ледяной уксусной кислоты, 16 мл *n*-бутилового спирта и 1 мл концентрированной серной кислоты. Колбу соедините с двурогим форштросом, снабженным капельной воронкой, ловушкой для воды и обратным водяным холодильником (рис. 23). Реакционную смесь нагрейте до кипения на электрической плитке; выделяющуюся в ходе реакции воду отгоняйте с бутиловым спиртом в виде азеотропной смеси в ловушку, где происходит расслоение азеотропной смеси на два слоя. По мере накопления жидкость из ловушки сливайте в мерный цилиндр (на 10 мл), в котором эта смесь будет расслаиваться на два слоя: верхний – бутиловый спирт, нижний – вода. Затем бутиловый спирт с помощью капельной воронки перелейте в реакционную колбу. После этого нагревайте реакционную смесь до тех пор, пока не выделится такое количество воды, которое соответствует расчетному (реакция идет примерно 3,5 ч, выделяется около 3 мл воды).

После охлаждения до комнатной температуры реакционную смесь перелейте в делительную воронку и промойте сначала водой, затем 10 %-м раствором карбоната натрия до нейтральной реакции, которую определите с помощью универсальной индикаторной бумаги, и затем снова водой.

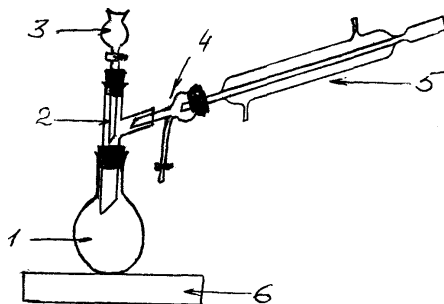


Рис. 23. Установка для синтеза бутилацетата:

1 – круглодонная колба; 2 – двурогий форштрос; 3 – капельная воронка;
4 – ловушка для воды; 5 – водяной холодильник; 6 – электрическая плитка

Бутилацетат слейте в сухую коническую колбу, высушите хлоридом кальция и перегоните из колбы Вюрца, собирая фракцию, кипящую при 123...126 °С (выход бутилацетата – 13,5 г).

Бутилацетат (уксусно-бутиловый эфир, бутиловый эфир уксусной кислоты) – бесцветная жидкость с эфирным запахом, смешивается с этиловым спиртом и диэтиловым эфиром, в 100 г воды (при 25 °С) растворяется 1 г бутилацетата; $t_{пл} = 76,8$ °С, $d = 0,882$, $n_D^{20} = 1,3941$.

Лабораторная работа 27 Синтез ацетилсалициловой кислоты

Реактивы: кислота салициловая (6,5 г), ангидрид уксусный (6 мл), кислота серная (плотность $d = 1,84$ г/см³), кислота уксусная (50 %-й р-р).

Оборудование: колба круглодонная, холодильник обратный, термометр, баня водяная, трубка хлоркальциевая, колба Бунзена, воронка Бюхнера, стакан, палочка стеклянная.

В круглодонной колбе вместимостью 50 мл смешайте 6,5 г салициловой кислоты, 6 мл уксусного ангидрида и 5 капель концентрированной серной кислоты. Соедините колбу с обратным холодильником и нагревайте ее на водяной бане при 60 °С в течение часа, периодически помешивая жидкость (рис. 24). Затем температуру бани повысьте до 90...95 °С и выдерживайте реакционную смесь при этой температуре еще час.

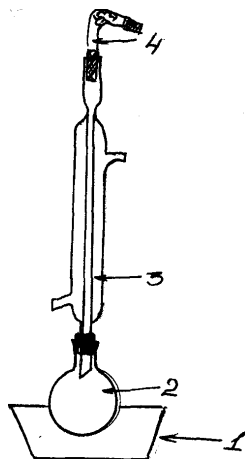


Рис. 24. Установка для синтеза ацетилсалициловой кислоты:
1 – водяная баня; 2 – круглодонная колба с реакционной смесью;
3 – холодильник; 4 – хлоркальциевая трубка

По окончании реакции смесь вылейте в стакан, в который предварительно налейте 10 мл охлажденной воды, и при перемешивании охладите

смесь до комнатной температуры. Затем выделившуюся в виде кристаллов ацетилсалициловую кислоту отфильтруйте на воронке Бюхнера и промойте на фильтре небольшим количеством охлажденной воды. Продукт реакции очистите (в стакане) перекристаллизацией из водного раствора уксусной кислоты. Определите температуру плавления; рассчитайте выход полученного продукта.

Ацетилсалициловая кислота (аспирин, *o*-ацетоксибензойная кислота) – бесцветное кристаллическое вещество; в 100 г воды растворяется 0,25 г, в 100 г этилового спирта – 20 г этого вещества, хорошо растворяется в водных растворах щелочей; $t_{пл} = 133...136\text{ }^{\circ}\text{C}$; применяется в медицине как жаропонижающее и болеутоляющее средство.

Лабораторная работа 28 Синтез бензойной кислоты

Реактивы: толуол (3,4 мл), перманганат калия (10,5 г), кислота соляная (36 %-й р-р; 4,5 мл).

Оборудование: колба круглодонная вместимостью 250 мл, холодильник обратный, трубка хлоркальциевая, воронка Бюхнера, колба Бунзена, стакан вместимостью 25 мл, плитка электрическая (или колбонагреватель).

В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, налейте 100 мл воды и добавьте 10,5 г измельченного перманганата калия. Затем в течение 10 мин кипятите полученную смесь.

Через холодильник к раствору окислителя (перманганата калия) добавьте 3,4 мл толуола и продолжайте кипятить смесь в течение 2–3 ч. Если к моменту окончания реакции раствор не обесцветился, к остывшему раствору добавьте 1 мл спирта или 0,5 г щавелевой кислоты.

После обесцвечивания раствора перелейте его в стакан, добавьте "кипелки" (кусочки фарфора или тонкие стеклянные капилляры, запаянные с одного конца) и выпаривайте на электрической плитке до объема 50–60 мл. Затем охладите смесь до 50–60 °С, отфильтруйте осадок (диоксид марганца) на воронке Бюхнера и промойте его дважды горячей водой (по 5 мл). Фильтрат с промывной водой представляет собой раствор калиевой соли бензойной кислоты.

Полученный таким образом раствор калиевой соли бензойной кислоты взболтайте с 0,3 г активированного угля и отфильтруйте на складчатом

фильтре. Фильтрат нагрейте до кипения, снимите с плитки, добавьте 4,5 мл концентрированной соляной кислоты (до кислой реакции рН по индикаторной бумаге) и оставьте до полного охлаждения.

Выделившуюся из раствора бензойную кислоту отфильтруйте на воронке Бюхнера, промойте водой и высушите.

Температурный интервал плавления чистой бензойной кислоты – 120...121 °С, выход – 3 г.

Лабораторная работа 29

Синтез метанитробензойной кислоты

Реактивы: кислота бензойная (6,1 г), нитрат калия (12,5 г), кислота серная (16 мл; плотность $d = 1,84 \text{ г/см}^3$), гидроксид бария (17 г), кислота соляная (10 %-й р-р).

Оборудование: плитка электрическая, стакан химический термостойкий, термометр, воронка Бюхнера, колба Бунзена, палочка стеклянная, паробразователь, колба круглодонная, холодильник прямой, алонж, приемник.

Работу проводить в вытяжном шкафу!

На электрической плитке в химическом стакане вместимостью 250 мл нагрейте 16 мл концентрированной серной кислоты до 70 °С (термометр поместите в кислоту). Прекратив нагревание, в стакан при помешивании вносите небольшими порциями порошкообразную смесь (6,1 г бензойной кислоты и 12,5 г нитрата калия) с такой скоростью, чтобы температура реакционной массы не поднималась выше 80 °С. Затем нагрейте реакционную смесь до 90 °С. Эту температуру поддерживайте до тех пор, пока *m*-нитробензойная кислота не выделится на поверхности в виде маслообразного слоя, который при охлаждении затвердевает. Отделите его шпателем от нижнего (тоже твердого) слоя, состоящего из гидросульфита калия и серной кислоты, и промойте сначала холодной, затем (два раза) горячей водой.

Соберите установку для перегонки с водяным паром (см. рис. 5). Полученную *m*-нитробензойную кислоту перенесите в круглодонную колбу и отгоните с водяным паром не вступившую в реакцию бензойную кислоту. Как только начнет перегоняться чистая вода, прекратите перегонку. Далее *m*-нитробензойную кислоту переведите в бариевую соль, мало растворимую в холодной воде. Для этого в колбу с горячей *m*-нитробензойной кислотой

приливайте почти кипящий раствор гидроксида бария до образования слабощелочной среды (по индикаторной бумаге). Если горячий раствор гидроксида бария мутный, то перед добавлением к реакционной смеси его надо профильтровать; для получения насыщенного раствора 17 г гидроксида бария растворите в 300 мл воды.

Перемешайте смесь и кипятите ее до полного растворения осадка, после чего отфильтруйте нерастворившуюся часть через воронку для фильтрования. Выделившиеся при охлаждении фильтрата игольчатые кристаллы *m*-нитробензоата бария отфильтруйте на воронке Бюхнера и поместите в коническую колбу. Для выделения свободной *m*-нитробензойной кислоты добавьте в колбу 10–20 мл 10 %-го раствора соляной кислоты и полученную смесь кипятите в течение 10–15 мин, затем охладите. Выпавшую при охлаждении в осадок *m*-нитробензойную кислоту отфильтруйте на воронке Бюхнера, промойте на фильтре холодной водой, затем очистите перекристаллизацией из воды. После высушивания определите температуру плавления и рассчитайте практический выход *m*-нитробензойной кислоты.

m-Нитробензойная кислота – бесцветное кристаллическое вещество, которое растворяется в этиловом спирте и диэтиловом эфире, трудно растворяется в бензоле, хлороформе и холодной воде (в 100 г воды растворяется 0,31 г); $t_{пл} = 140...141,4$ °С.

Лабораторная работа 30

Синтез анилина

Реактивы: нитробензол (10,3 мл), железо (мелкие опилки, 20 г), кислота хлороводородная (90 мл; плотность $d = 1,81$ г/см³), гидроксид калия, эфир диэтиловый, гидроксид натрия, хлорид натрия.

Оборудование: колба круглодонная, холодильник обратный, трубка хлоркальциевая, баня водяная, воронка делительная.

Работу проводить в вытяжном шкафу!

В круглодонную колбу вместимостью 500 мл, снабженную обратным воздушным холодильником, внесите 20 г железных опилок и налейте 10,3 мл нитробензола (см. рис. 24). Затем добавьте (порциями по 1–2 мл) 20 мл концентрированной хлороводородной кислоты при периодическом встряхивании реакционной смеси (кислоту приливают через верхнее отверстие в холодильнике). Если реакция восстановления идет слишком бурно, охладите

колбу холодной водой. Затем 70 мл хлороводородной кислоты приливайте порциями по 8–10 мл, после чего закройте холодильник хлоркальциевой трубкой 4 (см. рис. 24) и нагревайте колбу на кипящей водяной бане в течение 30 мин при периодическом встряхивании. Реакция восстановления заканчивается, когда из колбы исчезает запах нитробензола (горького миндаля) и часть железа окисляется в оксид железа (II, III) красно-коричневого цвета.

По окончании реакции отсоедините колбу 2 от холодильника 3 (см. рис. 24). В полученную смесь добавьте 20 мл воды и осторожно, порциями, приливайте 5 %-й раствор гидроксида натрия до сильнощелочной реакции (по индикаторной бумаге). Раствор щелочи следует наливать после того, как будет собрана установка для перегонки анилина с водяным паром, в противном случае значительная часть анилина может испариться.

Из горячей реакционной смеси отгоните анилин с водяным паром (см. рис. 5). В процессе перегонки в приемнике собирается водная эмульсия, которая постепенно расслаивается. После того как из холодильника начнет стекать прозрачный дистиллят, отгоните еще около 80 мл жидкости. Так как анилин растворяется в воде, то для более полного его выделения из водного раствора полученный дистиллят необходимо насыщать хлоридом натрия. Для этого на каждые 100 мл дистиллята добавляют 2 г сильно измельченного хлорида натрия, в концентрированном растворе которого анилин не растворяется. После растворения хлорида натрия отделите от воды маслянистый слой анилина в делительной воронке, водный раствор обработайте в делительной воронке последовательно 40 и 20 мл эфира, извлекая оставшийся анилин.

Эфирные вытяжки, содержащие анилин, высушите несколькими кусочками твердого гидроксида калия и отгоните эфир на водяной бане, нагретой до температуры 60...70 °С. Затем в эту же колбу добавьте анилин, полученный после разделения слоев в делительной воронке, и перегоните его, используя воздушный холодильник. Рассчитайте выход анилина (в % от теоретического).

Анилин (аминобензол) – бесцветная или бледно-желтая жидкость со своеобразным запахом, темнеющая при действии света и воздуха; в 100 г воды растворяется 3,6 г анилина, смешивается со спиртом, эфиром, бензолом; $t_{\text{кип}} = 184,4$ °С, $n_D^{20} = 1,5863$. Анилин применяется в производстве красителей и искусственных смол, в текстильной промышленности.

Лабораторная работа 31

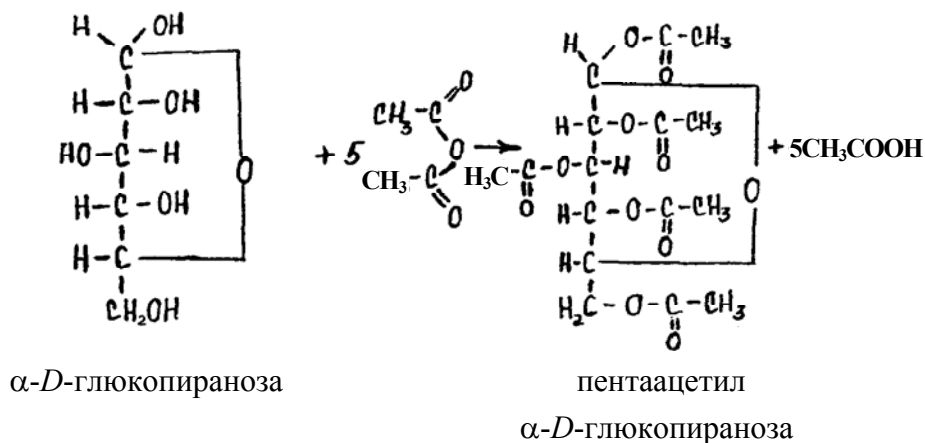
Синтез пентаацетилглюкозы

Реактивы: глюкоза; ацетат натрия (безводный); ангидрид уксусный.

Оборудование: колба круглодонная, холодильник обратный, трубка хлоркальциевая, баня водяная, химический стакан, чашка фарфоровая, ступка с пестиком, колба Бунзена, воронка Бюхнера.

Примером получения сложных эфиров при участии ангидридов кислот может служить реакция ацетилирования глюкозы уксусным ангидридом. В процессе этой реакции не образуется вода, следовательно, нет и условий для протекания обратной реакции гидролиза.

Пентаацетилглюкозу получают по реакции



Для реакции ацетилирования применяют установку (см. рис. 24), состоящую из круглодонной колбы вместимостью 100 мл, соединенной с обратным холодильником.

Влага мешает ацетилированию, поэтому для получения безводного ацетата натрия 5 г кристаллической соли нагрейте в фарфоровой чашке. Соль сначала плавится в кристаллизационной воде, а после испарения воды затвердевает. Безводную соль вновь расплавьте при нагревании, стараясь не перегреть ее, так как она может разложиться. Затем слегка охладите и перенесите еще неостывшую соль в фарфоровую ступку, быстро разотрите в порошок и поместите в плотно закрывающуюся банку с притертой пробкой.

Смешайте в ступке 2,5 г тонко измельченной глюкозы и 1,5 г безводного ацетата натрия, который добавляют для повышения скорости реакции. Смесь перенесите в сухую круглодонную колбу, добавьте 11,5 мл уксусного ангидрида и соедините колбу с холодильником. Затем поместите колбу в водя-

ную баню и нагревайте реакционную смесь при температуре 50...60 °С до образования бесцветной прозрачной жидкости (на это требуется около 30–40 мин). Во время нагревания колбу с содержимым необходимо часто встряхивать (перед каждым встряхиванием, чтобы не сломать холодильник, следует немного ослабить лапку, в которой он закреплен).

После превращения смеси в прозрачную однородную жидкость нагревание ведите еще не менее 0,5 ч. Затем при непрерывном перемешивании стеклянной палочкой горячую жидкость выливайте тонкой струйкой из реакционной колбы в фарфоровый или стеклянный стакан вместимостью 500 мл, в который предварительно налейте 100 мл холодной воды (*в вытяжном шкафу!*). Выпавшую кристаллическую массу оставьте в стакане с водой на 15 мин, постоянно перемешивая содержимое, чтобы разложилась часть уксусного ангидрида, не вступившего в реакцию (уксусный ангидрид плохо растворяется в воде и медленно превращается в уксусную кислоту).

Выпавший осадок пентаацетилглюкозы отфильтруйте на воронке Бюхнера, промойте 3–4 раза холодной водой, тщательно отожмите на фильтре фильтровальной бумагой. После этого фильтр с осадком высушите, взвесьте и рассчитайте выход неочищенной пентаацетилглюкозы.

Определите температуру плавления неочищенной пентаацетилглюкозы.

Для получения чистых кристаллов пентаацетилглюкозы полученную кристаллическую массу поместите в небольшую коническую колбу, добавьте 40 мл дистиллированной воды и нагревайте содержимое на водяной бане до растворения кристаллической массы. Полученный раствор охладите при перемешивании, отфильтруйте образовавшиеся кристаллы, перенесите на бумагу и высушите. Температура плавления кристаллов чистой пентаацетилглюкозы $t_{пл} = 112...113$ °С. По уравнению реакции рассчитайте теоретический выход пентаацетилглюкозы. Практический выход составляет 4,5 г.

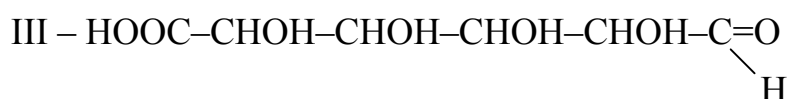
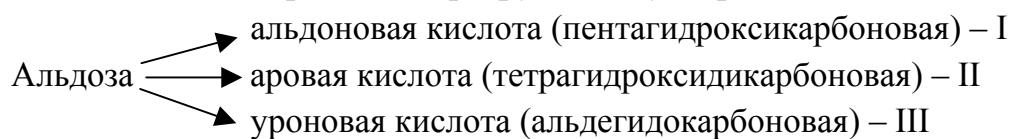
Лабораторная работа 32

Синтез сахарной кислоты

Реактивы: глюкоза, кислота азотная (25 %-й р-р), карбонат калия (крист.), кислота уксусная ледяная, уголь активированный.

Оборудование: чашка фарфоровая, плитка электрическая, палочки стеклянные, бумага индикаторная, воронка Бюхнера, колба Бунзена, стакан стеклянный, фильтр бумажный, весы.

В зависимости от условий моносахариды могут давать при окислении различные продукты, например гидроксикислоты, которые образуются при окислении моносахаридов без разрушения углеродного скелета:



При окислении глюкозы 25 %-й азотной кислотой главным продуктом окисления является двухосновная аровая (сахарная) кислота (формула II). При образовании этой кислоты в молекуле глюкозы окисляются альдегидная группа и спиртовый гидроксил у первичного атома углерода.

Для глюкозы уравнение реакции окисления 25 %-й азотной кислотой имеет вид



Аровые кислоты применяют для идентификации моноз по температуре плавления и форме кристаллов. Выделение сахарной кислоты из реакционной смеси основано на относительно малой растворимости в воде ее кислой калиевой соли.

Работу проводить в вытяжном шкафу!

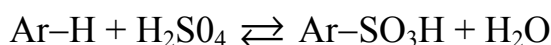
В фарфоровой чашке смешайте 5 г глюкозы с 30 мл 25 %-го раствора азотной кислоты и нагревайте смесь на электрической плитке при непрерывном помешивании стеклянной палочкой до выделения бурых оксидов азота. Затем полученную жидкость остудите до комнатной температуры и добавьте порошок карбоната калия, нейтрализуя раствор до щелочной реакции (по индикаторной бумаге).

Полученную хорошо растворимую среднюю калиевую соль сахарной кислоты переведите в кислую соль, для чего к охлажденному раствору при

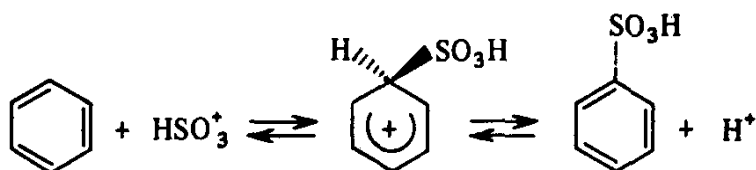
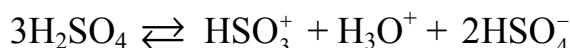
перемешивании добавляйте по каплям уксусную кислоту до появления запаха уксуса. Выпавшие кристаллы отфильтруйте на воронке Бюхнера, промойте несколькими каплями ледяной воды и перекристаллизуйте из воды. Для этого кристаллы растворите в возможно малом количестве горячей воды. Далее прокипятите раствор с активированным углем, отфильтруйте раствор кислой калиевой соли сахарной кислоты от угля через складчатый фильтр на воронке для горячего фильтрования. Охладите фильтрат; выпавшие при этом чистые кристаллы кислой калиевой соли сахарной кислоты отфильтруйте на воронке Бюхнера, высушите и взвесьте. Рассчитайте выход продукта реакции.

Лабораторная работа 33 Синтез сульфаниловой кислоты

Основным способом введения сульфогруппы в ароматические соединения является реакция сульфирования. Для проведения этой реакции используйте концентрированную серную кислоту или олеум (концентрированная серная кислота, насыщенная SO_3). Непосредственно сульфирующим агентом является оксид серы (VI) или катион гидросульфония (HSO_3^+). Сульфирование (реакция электрофильного замещения атома водорода) – обратимый процесс:



Механизм этой реакции может быть представлен схемой



Для сульфирования и десульфирования характерно образование одного и того же σ -комплекса как промежуточного интермедиата. В первом случае он образуется в результате присоединения к ароматическому соединению катиона HSO_3^+ , во втором – путем протонирования сульфокислоты. Обе рассматриваемые реакции являются реакциями электрофильного замещения. Чем легче идет реакция сульфирования, тем легче десульфируется полученная сульфокислота.

Скорость десульфирования возрастает по мере разбавления реакционной массы водой, образующейся при сульфировании. В случае необходимости десульфирование проводят обработкой сульфокислот водяным паром при температуре 180 °С.

Анилин и некоторые другие ароматические амины сульфировать методом "запекания", который заключается в нагревании сульфата амина при 170...220 °С. При сульфировании анилина этим методом получают сульфаниловую кислоту, которая существует в виде биполярного иона (см. схему реакции на с. 163).

Фенолы легко сульфироваться. При их нагревании с эквимолярным количеством серной кислоты до 90...150 °С образуется смесь *o*- и *p*-фенолсульфокислот.

При сульфировании нафталина в зависимости от концентрации серной кислоты, температуры и времени сульфирования образуются изомерные моно-, ди- и тринафталинсульфокислоты, а также тетрафталинсульфокислота.

Сульфокислоты являются сильными кислотами, которые хорошо растворяются в воде. Выделение их в свободном виде затруднено, обычно эти кислоты выделяют в виде натриевых, бариевых или кальциевых солей.

Сульфирование, разбавление реакционной массы водой, высаливание сульфокислот поваренной солью следует проводить только *в вытяжном шкафу!* При взвешивании олеума необходимо надевать защитные очки или защитную маску, резиновые перчатки. Недопустимо смешивать олеум с водой, разбавлять его можно только серной кислотой. Посуду, в которой был олеум, ополаскивают вначале концентрированной серной кислотой, а затем моют водой.

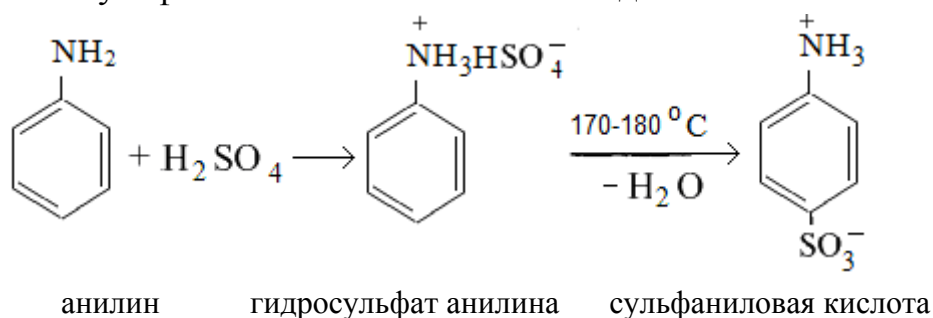
Реактивы: анилин 4,6 г (0,05 моль), кислота серная (8,2 мл; плотность $d = 1,83 \text{ г/см}^3$), гидроксид натрия.

Оборудование: пробирка термостойкая вместимостью 50 мл, стакан вместимостью 250 мл, воронка Бюхнера, колба Бунзена, прибор для горячего фильтрования, термометр, баня песчаная.

Налейте в пробирку 4,5 мл анилина и небольшими порциями при постоянном встряхивании осторожно добавьте 8,2 мл серной кислоты – наблюдается сильное разогревание. Полученную массу нагревайте на песчаной бане при 180 °С в течение 2 ч (температуру поддерживайте постоянной в течение всего синтеза).

Чтобы установить окончание процесса сульфирования, несколько капель реакционной массы растворите в пробирке в небольшом количестве воды и полученный раствор нейтрализуйте раствором гидроксида натрия. Если при этом не выделится анилин, реакция закончена.

Слегка охлажденную реакционную массу вылейте при помешивании в холодную воду, отфильтруйте выпавшую сульфаниловую кислоту, промойте ее небольшим количеством воды и перекристаллизуйте из воды. При перекристаллизации для удаления окрашенных примесей используйте активированный уголь. Выход сульфаниловой кислоты – 5 г. Схема реакции получения сульфаниловой кислоты имеет вид



Лабораторная работа 34

Синтез ацетанилида

Реактивы: анилин (0,9 мл), уксусный ангидрид (1,1 мл), толуол (10 мл), спирт этиловый (3–5 мл).

Оборудование: колба круглодонная вместимостью 25 мл, прибор для перекристаллизации из органических растворителей, воронка Бюхнера, колба Бунзена, прибор для определения температуры плавления, бюретка, холодильник обратный, баня водяная, трубка хлоркальциевая.

В колбу (или пробирку) поместите 0,9 мл анилина и 10 мл толуола и тщательно перемешайте стеклянной палочкой, после чего осторожно (по каплям) при постоянном перемешивании из бюретки прибавьте 1,1 мл уксусного ангидрида.

Реакционную массу нагревайте на водяной бане с обратным холодильником при 70...80 °С в течение 20–30 мин, затем охладите. Выпавший осадок ацетанилида отфильтруйте на микроотсосе и промойте 1–2 мл охлажденного этилового спирта. Ацетанилид перекристаллизуйте из спирта, высушите, определите температуру плавления. Рассчитайте теоретический выход ацетанилида.

Схема реакции взаимодействия анилина с уксусным ангидридом имеет вид



РАЗДЕЛ 4. АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Одной из важнейших задач органического анализа является определение структуры химического вещества. Для решения этой задачи не могут использоваться обычные методы, применяемые для анализа неорганических веществ, так как органические соединения гидрофобны и не диссоциируют на ионы. Для анализа органических соединений используется элементный и функциональный анализ.

Элементный анализ помогает установить, из каких атомов состоит органическая молекула и каково процентное соотношение элементов в веществе.

Функциональный органический анализ позволяет отнести исследуемое органическое вещество к тому или иному классу органических соединений и определить содержание и относительное расположение функциональных групп в молекуле органического вещества.

Кроме результатов элементного и функционального органического анализа, для характеристики вещества используют такие физические константы, как температура плавления, температура кипения, показатель преломления. Следует отметить, что эти константы могут быть использованы только для характеристики и идентификации чистых веществ.

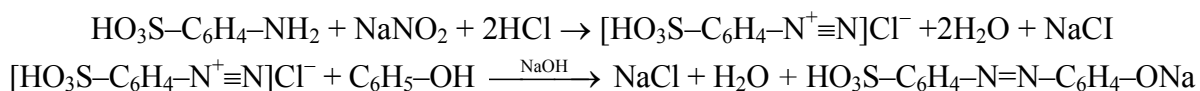
Лабораторная работа 35

Исследование соединений, содержащих гидроксильные группы

Фотометрическое определение фенола

Для спиртов и фенолов характерно наличие в их молекулах одной или нескольких гидроксогрупп. Реакционная способность спиртов и фенолов обусловлена их строением. Количественное определение спиртов алифатического ряда основано на реакции этерификации (или ацилирования), количественное определение фенолов – на их способности легко вступать в реакцию азосочетания с солями диазония, в которой участвуют два соединения: одно из них называется азосоставляющей, другое – диазосоставляющей.

Сущность метода. Фенолы, имеющие свободное орто- или пара-положение по отношению к ОН-группе, в качестве азосоставляющей легко вступают в реакцию азосочетания с солями диазония в щелочной среде. В качестве диазосоставляющей часто используют диазотированную сульфаниловую кислоту или *n*-нитробензол. Если в качестве диазосоставляющей применяют сульфаниловую кислоту, реакция протекает по следующей схеме:



При определении фенолов по реакции азосочетания следует иметь в виду, что в зависимости от используемых диазосоставляющих образующиеся азосоединения могут быть окрашены в интенсивный желтый, оранжевый или красный цвет.

Реактивы: стандартный раствор фенола в воде с содержанием фенола 0,1 мг/мл, кислота сульфаниловая (0,3 %-й р-р), нитрит калия (1 %-й р-р), кислота соляная (1 М р-р), мочевины (3 %-й р-р), аммиачный буферный раствор.

Порядок проведения опыта

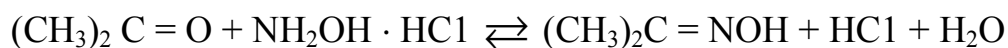
1. Приготовьте раствор соли диазония. Для этого в коническую колбу поместите 2,5 мл 0,3 %-го раствора сульфаниловой кислоты, 10 мл 1 %-го раствора нитрита калия и 5 мл 1 М раствора соляной кислоты. Выдержите смесь в течение 5 мин, затем при интенсивном перемешивании прилейте 10 мл 3 %-го раствора мочевины и содержимое колбы тщательно перемешайте.

2. В мерную колбу вместимостью 50 мл поместите 5 мл стандартного раствора фенола (0,1 мг/мл), 5 мл буферного раствора, 4 мл свежеприготовленного раствора соли диазония и объем раствора доведите до метки дистиллированной водой. Снимите спектральную характеристику полученного раствора азокрасителя на спектрофотометре в кювете толщиной 0,5 см (в качестве кюветы сравнения используйте кювету с дистиллированной водой). Подберите длину волны, соответствующую максимальному значению оптической плотности.

3. Для построения калибровочного графика (зависимости оптической плотности раствора от концентрации) в мерные колбы вместимостью 50 мл поместите 2, 4, 6, 8, 10 мл стандартного раствора фенола (0,1 мг/мл). Дистиллированной водой доведите объем во всех колбах примерно до 25 мл, затем прибавьте в каждую по 5 мл буферного раствора.

Эти соединения легко кристаллизуются, имеют четкие и достаточно высокие температуры плавления и обладают типичными спектральными характеристиками, что позволяет выделять и идентифицировать эти производные альдегидов и кетонов обычными физико-химическими методами. Однако следует отметить, что общего метода определения альдегидов и кетонов не существует, поэтому в каждом отдельном случае приходится выбирать наиболее приемлемый способ.

Титриметрическое определение ацетона и бензальдегида гидроксил-аминовым методом заключается в следующем. Солянокислый гидроксил-амин количественно реагирует с карбонильными соединениями алифатического и ароматического рядов. В результате реакции образуется оксим и выделяется эквивалентное количество соляной кислоты:



Соляная кислота титруется гидроксидом натрия в присутствии индикаторов бромфенолового синего или метилового оранжевого. Следует учитывать, что реакция образования оксима обратима, так как он подвергается гидролизу. Для смещения равновесия в сторону образования оксима к реакционной смеси добавляют пиридин, в присутствии которого реакция протекает количественно. Однако пиридин обуславливает нечеткий переход окраски индикатора при титровании, поэтому реакцию лучше проводить в спиртово-водных растворах или при нагревании.

Реактивы: гидроксил-амин солянокислый (20 %-й р-р), ацетон, бензальдегид (р-р 0,2 г бензальдегида в 50 мл диметилформаида), метиловый оранжевый (1 %-й р-р), гидроксид натрия (0,5 М или 0,2 М р-р).

В коническую колбу вместимостью 200 мл с притертой пробкой прилейте пипеткой 15 мл воды и 15 мл солянокислого гидроксил-амина и взвесьте емкость. Затем введите около 0,1 г ацетона ($\approx 0,1$ мл) или бензальдегида и снова взвесьте колбу. По разности двух взвешиваний найдите массу навески ацетона (бензальдегида), взятого для определения. Выдержите смесь в течение 5 мин, затем добавьте 2–3 капли метилового оранжевого и титруйте выделившуюся соляную кислоту 0,5 М или 0,2 М раствором гидроксида натрия до появления желтого окрашивания. Опыт повторите три раза.

Одновременно проведите холостой опыт с таким же количеством раствора солянокислого гидроксил-амина и воды, оттитровав свободную соля-

ную кислоту, образовавшуюся в результате постепенного гидролиза солянокислого гидроксиламина.

Содержание карбонильного соединения ω (в %) рассчитывают по формуле

$$\omega = ((V_1 - V_2) C_M M \cdot 100) / (m \cdot 1000),$$

где V_1 – объем раствора гидроксида натрия, пошедшего на титрование пробы, мл; V_2 – объем раствора гидроксида натрия, пошедшего на титрование в холостом опыте, мл; C_M – концентрация раствора гидроксида натрия, моль/л; M – молярная масса исследуемого карбонильного соединения, г/моль; m – масса навески исследуемого карбонильного соединения, г.

Лабораторная работа 37

Исследование азотсодержащих органических соединений

Потенциометрическое определение первичных ароматических аминов

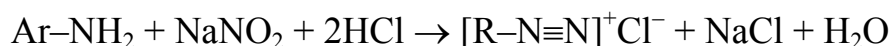
Соединения, содержащие аминогруппу, обладают основными свойствами. Амины алифатического ряда являются более сильными основаниями, чем аммиак.

Количественное определение аминов сводится к определению азота по методу Кьельдаля или Дюма или к определению активного водорода по методу Церевитинова. При гравиметрическом определении амины осаждаются в виде трудно растворимых гидрохлоридов, перхлоратов, пикратов.

Алифатические амины хорошо титруются растворами сильных минеральных кислот в присутствии индикаторов бромфенолового синего или метилового красного.

Для определения ароматических аминов используют реакцию диазотирования или реакции диазотирования и последующего азосочетания образующихся солей диазония с фенолами или первичными аминами с образованием азосоединений.

Сущность потенциометрического определения ароматических аминов заключается в следующем. Первичные ароматические амины количественно диазотируются нитритом натрия в кислой среде и образуют при этом соли диазония:



Скорость диазотирования повышается с увеличением концентрации кислоты в реакционной смеси и в значительной степени зависит от природы

минеральной кислоты, применяющейся при диазотировании. В присутствии бромоводородной кислоты диазотирование протекает с большей скоростью, чем в присутствии соляной. Поэтому эту реакцию рекомендуется проводить в присутствии бромида калия. При взаимодействии бромида калия с соляной кислотой выделяется бромоводородная кислота, которая вступает в реакцию диазотирования с амином.

Приведенная выше реакция диазотирования является окислительно-восстановительной, поэтому для количественного определения первичных аминов применяют потенциометрическое титрование, используя в качестве электрода сравнения хлорсеребряный электрод.

В процессе титрования концентрация реагирующих веществ меняется неравномерно, вблизи точки эквивалентности происходит наиболее резкое, скачкообразное изменение концентраций реагирующих веществ. Потенциал индикаторного электрода линейно зависит от концентрации определяемого амина в растворе и в точке эквивалентности изменяется скачкообразно. Построив кривую зависимости потенциала электрода от объема добавленного титранта, определяют точку эквивалентности.

Реактивы: раствор анилина, кислота соляная (10 %-й р-р), нитрит натрия (0,5 н р-р), бромид калия (марки "чда").

Оборудование: иономер И-135 М.1, электрод сравнения (хлорсеребряный), электрод индикаторный (платиновый).

Анилин – маслянистая прозрачная жидкость, окраска которой меняется от светло-желтой до красновато-коричневой. Для анализа анилин помещают в стакан и сушат над расплавленным гидроксидом натрия или гидроксидом калия в течение 12 ч, после чего фильтруют. Около 5 г высушенного анилина взвешивают в стакане на аналитических весах и количественно переносят в мерную колбу вместимостью 250 мл, используя для смыва остатков анилина со стенок стакана 25 мл концентрированной соляной кислоты. Далее объем раствора в колбе доводят до метки 250 мл дистиллированной водой.

Индикаторный платиновый электрод предварительно обрабатывают горячей азотной кислотой, затем после тщательного промывания дистиллированной водой и горячей концентрированной соляной кислотой его снова хорошо ополаскивают дистиллированной водой. При этом необходимо помнить, что резкое изменение температуры электрода может привести к растрескиванию его стеклянной части, поэтому нагретый в растворе кислоты электрод следует ополаскивать водой только после остывания.

В стакан для титрования отберите 20–25 мл заранее приготовленного раствора анилина, разбавьте его двукратным количеством дистиллированной воды, добавьте 10 мл 10 %-го раствора соляной кислоты и 1 г бромида калия. Установите стакан на столике магнитной мешалки и опустите в раствор электроды. Включите мешалку и проводите предварительное титрование анализируемого раствора, добавляя порциями по 1 мл 0,5 н раствор нитрита натрия из бюретки (после каждого добавления раствора нитрита натрия следует измерять значение ЭДС раствора).

Определив в предварительном титровании приблизительный расход титранта (нитрита натрия), проведите 2–3 раза титрование такой же порции раствора в тех же условиях, прибавляя в области скачка потенциала электрода на кривой титрования по 1–2 капли титранта.

Содержание анилина в пробе (в %) рассчитайте по формуле

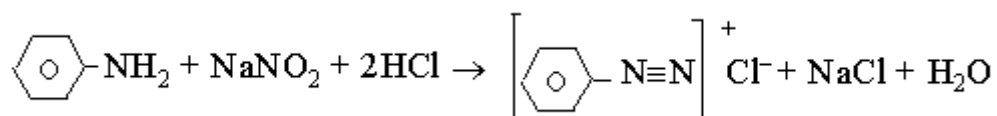
$$\omega = (0,004656 V_1 F \cdot 250 \cdot 100) / (m V_2),$$

где V_1 – объем 0,5 н раствора нитрита натрия, израсходованного на титрование пробы, мл; F – поправочный коэффициент к 0,5 н раствору нитрита натрия; V_2 – объем исследуемого раствора, взятого для определения, мл; m – навеска анилина, г; 0,004656 – масса анилина, соответствующая 1 мл точно 0,5 н раствора нитрита натрия, г.

Лабораторная работа 38

Фотометрическое определение анилина

Анилин, как ароматический амин, легко диазотируется нитритом натрия в кислой среде:

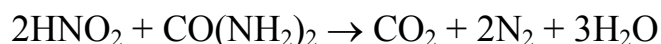


Скорость диазотирования зависит от концентрации кислоты, взятой для подкисления раствора, концентрации нитрита натрия, температуры и других факторов. При прочих равных условиях скорость диазотирования зависит от свойств амина.

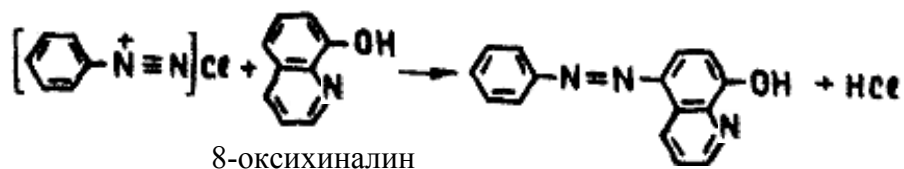
Большое влияние на ускорение этого процесса оказывают бромиды: в присутствии бромид-ионов анилин диазотируется в 60 раз быстрее, чем в присутствии хлорид-ионов.

Избыток азотистой кислоты, оставшейся после диазотирования, вызывает побочные реакции: нитрозирование или окисление азосоставляющей.

Поэтому по окончании этой реакции избыток азотистой кислоты восстанавливают, добавляя мочевины:



Соль диазония, образовавшаяся при диазотировании анилина, в щелочной среде количественно вступает в реакции с фенолами, нафтолами и хинолинами, образуя окрашенные азосоединения (азокрасители):



Окраска образующегося азокрасителя в течение нескольких часов не изменяется.

Реактивы: раствор анилина, нитрит натрия (1 %-й р-р), кислота соляная (1 М р-р), мочевины (3 %-й р-р), 8-оксихинолин.

Оборудование: фотоэлектроколориметр КФК-2, кюветы толщиной 10 мм, колбы мерные вместимостью 250 и 50 мл, пипетки мерные.

В бюксе взвешивают 0,25 г высушенного анилина (методика сушки анилина расплавленной щелочью приведена в лабораторной работе 37). Высушенный анилин количественно переносят в мерную колбу вместимостью 250 мл, затем объем раствора в мерной колбе доводят до метки дистиллированной водой. Содержание анилина в исходном растворе составляет 1 мг/мл. Для работы используют раствор с содержанием анилина 0,05 мг/мл, который получают разбавлением исходного раствора в 20 раз (рабочий раствор).

В мерную колбу вместимостью 100 мл помещают 0,5 г очищенного возгонкой 8-оксихинолина и доливают (до метки) 2 М раствором гидроксида натрия.

Порядок проведения опыта

1. В мерную колбу вместимостью 50 мл поместите 2 мл рабочего раствора анилина, 10 мл дистиллированной воды, прибавьте по 1 мл раствора нитрита натрия и 1 М раствора соляной кислоты. Выдержите раствор в течение 5 мин и затем при интенсивном перемешивании прибавьте по каплям 2 мл раствора мочевины. Через 5 мин добавьте 1 мл щелочного раствора 8-оксихинолина и долейте раствор в мерной колбе до метки дистиллированной водой. Снимите спектральную характеристику полученного раствора азокрасителя на КФК-2 в кювете толщиной 1 см (в каче-

стве раствора сравнения используйте кювету с дистиллированной водой). Подберите длину волны, соответствующую максимальному значению оптической плотности.

2. В мерные колбы вместимостью 50 мл поместите по 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0 мл рабочего раствора анилина и добавьте в каждую такое количество дистиллированной воды, чтобы объемы растворов во всех колбах были равны 10 мл. В каждую пробу прибавьте по 1 мл раствора нитрита натрия и 1 М соляной кислоты. Далее со всеми пробами выполните операции, как описано в п. 1. Оптические плотности полученных окрашенных растворов измерьте на фотоколориметре в кювете толщиной 1 см, выбрав соответствующий светофильтр с длиной волны пропускания, наиболее близкой к максимуму в спектре поглощения азокрасителя. Постройте график зависимости оптической плотности раствора от содержания анилина.

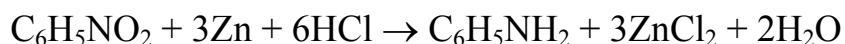
3. Определение анилина в контрольной пробе (выдается преподавателем) проводите так же, как при построении калибровочного графика. Проведите параллельно три измерения и по их среднему значению, пользуясь калибровочным графиком, найдите содержание анилина в контрольной пробе.

Лабораторная работа 39 **Определение нитросоединений**

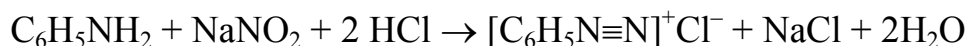
Определение нитробензола потенциометрическим методом

Для количественного определения алифатических и ароматических нитросоединений их восстанавливают до соответствующего амина. Если образовавшийся амин можно определить методами диазотирования или диазотирования и последующего азосочетания, для этой реакции используется цинковая пыль. При восстановлении нитросоединений цинковой пылью можно выполнять анализ с относительно большими навесками исследуемого вещества.

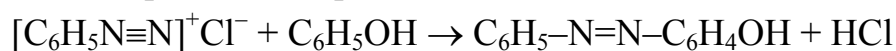
Нитробензол количественно восстанавливается до анилина при действии восстановителя – водорода "в момент выделения", который образуется при взаимодействии цинковой пыли с соляной кислотой:



Полученный анилин диазотируют нитритом натрия в кислой среде



Кроме diazotирования продукта восстановления, можно проводить diazotирование и последующее азосочетание полученной соли diaзония с фенолами или первичными ароматическими аминами:



Реактивы: нитробензол, нитрит натрия (0,1 н р-р), кислота уксусная (80 %-й р-р), кислота соляная (плотность $d = 1,19$ г/мл), цинковая пыль.

Оборудование: иономер, электрод индикаторный (платиновый), электрод сравнения (хлорсеребряный).

Работа проводится в вытяжном шкафу!

Навеску нитробензола массой 0,1 г, взвешенную на аналитических весах с точностью до 0,0002 г, поместите в коническую колбу вместимостью 250 мл (выполняют два параллельных определения) и добавьте 40 мл 80 %-го раствора уксусной кислоты, 10 мл соляной кислоты, 2 г цинковой пыли. Затем колбу соедините с обратным холодильником, положите под колбу асбестовую сетку и нагревайте в течение 15 мин при слабом кипячении.

По окончании реакции восстановления раствор охладите и отфильтруйте от цинковой пыли в мерную колбу вместимостью 250 мл. Реакционную колбу и фильтр промойте несколько раз дистиллированной водой, собирая промывные воды в мерную колбу с фильтратом. Добавьте в мерную колбу дистиллированную воду до метки 250 мл и тщательно перемешайте содержимое.

В стакан для титрования отберите пипеткой 20–25 мл полученного раствора, разбавьте его двукратным количеством дистиллированной воды, установите стакан на столике магнитной мешалки и опустите в раствор электроды – индикаторный и сравнения. Включите мешалку и проведите предварительное титрование анализируемого раствора 0,1 н раствором нитрита натрия. Определив в предварительном титровании расход титранта, выполните 2–3 титрования такой же порции и в тех же условиях, прибавляя в области скачка потенциала на кривой титрования по 1–2 капли титранта.

Содержание нитробензола в пробе (в %) рассчитайте по формуле

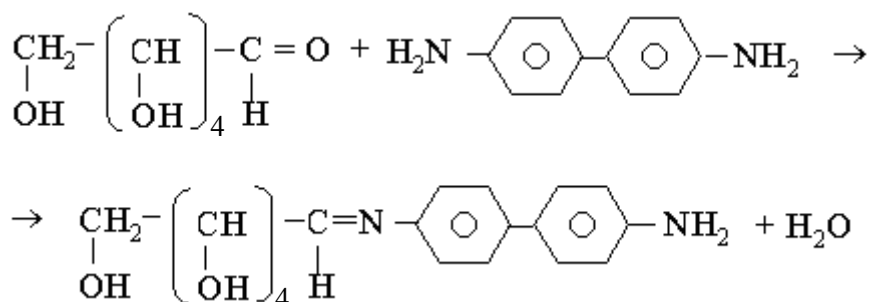
$$\omega = (V_1 F \cdot 0,01231 \cdot 250 \cdot 100) / (m V_2),$$

где V_1 – объем 0,1 н раствора нитрита натрия, израсходованного на титрование, мл; F – поправочный коэффициент к 0,1 н раствору нитрита натрия; V_2 – объем анализируемого раствора, взятого для определения, мл; m – навеска нитробензола, г; 0,01231 – масса нитросоединения, соответствующая 1 мл точно 0,1 н раствора нитрита натрия, г.

Лабораторная работа 40

Фотометрическое определение глюкозы

В присутствии концентрированных или безводных кислот моносахариды конденсируются с некоторыми ароматическими аминами, например с солянокислым бензидином, образуя соединения, которые называются *основаниями Шиффа*. В эту реакцию вступают эквимольные количества бензидина и моносахарида:



В зависимости от природы определяемого моносахарида растворы этих соединений имеют различную окраску (от желтой до красной), поэтому фотометрирование окрашенных проб позволяет определить содержание моносахарида в растворе.

Реактивы: бензидин (0,5 %-й р-р), глюкоза (0,1 М водн. р-р), кислота уксусная (ледяная).

Оборудование: фотоэлектроколориметр КФК-2, кюветы кварцевые, колбы мерные вместимостью 25 мл, пипетки мерные.

Для приготовления раствора бензидина 0,5 г реагента растворяют в 100 мл ледяной уксусной кислоты.

Порядок проведения опыта

1. *Построение калибровочного графика.* В мерные колбы емкостью 25 мл поместите 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 мл 0,01 М раствора глюкозы (перед использованием исходный раствор глюкозы разбавьте в 10 раз), затем прибавьте 5 мл 0,5 %-го раствора бензидина в ледяной уксусной кислоте и нагревайте смесь в течение 30 мин на водяной бане. После этого охладите ее до комнатной температуры, дистиллированной водой доведите объем растворов в мерных колбах до метки и фотометрируйте оранжево-желтый раствор при длине волны 430 нм в кювете толщиной 0,5 см. В качестве

раствора сравнения используйте раствор бензидина в ледяной уксусной кислоте. Найдите концентрацию (в моль/л) глюкозы в растворе по формуле

$$C_{\text{гл}} = (C_{\text{исх}} V_{\text{исх}}) / V_{\text{колбы}},$$

где $C_{\text{исх}}$ – концентрация исходного раствора глюкозы (0,01 моль/л); $V_{\text{исх}}$ – объем исходного раствора глюкозы в мерной колбе, мл; $V_{\text{колбы}}$ – объем мерной колбы.

Постройте график зависимости оптической плотности раствора от молярной концентрации глюкозы в растворе.

2. *Определение глюкозы в исследуемом растворе с неизвестным содержанием глюкозы.* 10 мл исследуемого раствора разбавьте дистиллированной водой в колбе емкостью 100 мл. В мерную колбу емкостью 25 мл поместите 2 мл разбавленного раствора, добавьте 5 мл 0,5 %-го раствора бензидина и повторите те же операции, что и при построении калибровочного графика. Проведите параллельно три определения.

Рассчитайте среднее значение оптической плотности.

По калибровочному графику определите количество глюкозы в исследуемом растворе.

Вычислите содержание глюкозы в исследуемом растворе (в моль/л)

$$C_{\text{x}} = (C_{\text{гр}} V_{\text{колбы}} \cdot 10) / 2,$$

где $C_{\text{гр}}$ – концентрация, определенная по калибровочному графику; $V_{\text{колбы}}$ – объем мерной колбы; 10 – коэффициент, учитывающий разбавление в колбе емкостью 100 мл; 2 – объем разбавленного раствора в мерной колбе, мл.

ТРЕБОВАНИЯ К ОФОРМЛЕНИЮ КУРСОВОЙ РАБОТЫ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Цели работы – научиться самостоятельно проводить химический эксперимент; закрепить навыки работы со специальной литературой.

Тему работы предлагает научный руководитель, однако студент может предложить свою тему, если ее содержание, объем, безопасность отвечают необходимым требованиям. Темой курсовой работы может быть синтез одного или нескольких соединений, их идентификация и исследование свойств доступными методами.

Экспериментальную часть курсовой работы студенты могут выполнять под руководством не только ведущего преподавателя, но и научных сотрудников и аспирантов в научных лабораториях кафедры.

Курсовая работа по органической химии включает следующие разделы:

I. Введение.

II. Обзор литературы.

III. Экспериментальная часть.

IV. Выводы.

V. Литература.

I. Введение

В этом разделе аргументируется необходимость исследования, указываются известные или возможные области применения изучаемого соединения. В конце раздела формулируется цель исследования.

II. Обзор литературы

Включает систематизированные сведения о соединении и его свойствах, имеющиеся в литературе. Собранная информация должна быть достаточно полной. При ее анализе не следует приводить дословно списанные из литературных источников фразы, а также тексты, представляющие собой дословный перевод с иностранного языка.

Обзор литературы по теме проводится по материалам периодических изданий: научных журналов "Журнал органической химии", "Organic Chemistry", "Journal of the American chemical Society" и др., а также сборников научных работ, конференций и запатентованной литературы. Облегчить поиск необходимой информации помогают реферативный журнал "Chemical Abstracts" (CA), Реферативный журнал "Химия" (РЖХ). Кроме того, в настоящее время используются базы данных, к которым можно обращаться посредством Интернета. Такие базы созданы на основе информации ВИНТИ (Всесоюзный научно-исследовательский институт научной и технической информации).

Большую помощь в поиске необходимой информации могут оказать многотомные энциклопедические справочники, в которых обобщены данные за определенный промежуток времени. При просмотре справочной литературы следует выбирать только те данные, которые понадобятся в качестве исходных или при анализе результатов исследования.

После просмотра справочной литературы следует прочитать оригинальные статьи или книги (желательно не менее одной оригинальной статьи на иностранном языке).

На основании собранной и обработанной информации необходимо сделать обзор литературы. Для этого может быть рекомендована следующая форма, которая не является строго обязательной. Литературу распределяют по разделам, которые могут быть выделены заголовками в соответствии с построением экспериментальной части. Если предполагается, что экспериментальная часть включает описание синтеза, свойств соединений и идентификацию веществ, то и обзор литературы необходимо давать в той же последовательности.

Фамилии авторов и названия статей (книг) в тексте приводятся в русской транслитерации¹. Ссылки в тексте на цитируемую литературу даются в квадратных скобках в строгом соответствии с их нумерацией в списке: [1], [2], [3].

В списке литературы, который приводится на отдельной странице в конце работы, источники располагаются в том порядке, в каком они упоминаются в тексте. При описании статьи сначала указывают фамилию и инициалы автора, ее полное название, после чего сокращенно по общепринятым стандартам – название журнала, год, том, выпуск, номер страницы. Если в списке литературы приведена книга, то следует также указать место издания, издательство, год и количество страниц.

В заключение обзора литературы необходимо сделать краткий вывод.

III. Экспериментальная часть

Дается подробное описание всех выполненных опытов с указанием исходных веществ, степени чистоты используемых для эксперимента реагентов, их количества, продолжительности каждого этапа работы, условий эксперимента (температура и др.), а также методов исследования. В заключение необходимо привести расчет выхода продукта в процентах от теоретически возможного и пояснить полученные результаты.

Таблицы и рисунки, иллюстрирующие полученные результаты, должны иметь сквозную нумерацию и заголовки.

IV. Выводы

Приводятся результаты эксперимента с указанием полученного вещества, его состава и свойств.

¹ Транслитерация – побуквенная передача текстов или отдельных слов одной графической системы средствами другой графической системы.

*Литература, рекомендуемая студентам
при написании раздела "Обзор литературы"*

1. Мельников, П. П. Введение в методологию научного исследования / П. П. Мельников. – М. : Изд-во МГУ, 1991. – 350 с. : ил.
2. Практикум по органической химии: Синтез и идентификация органических соединений : учеб. пособие для хим.-технолог. спец. вузов / под ред. О. Ф. Гинзбурга, А. А. Петрова. – М. : Высш. шк., 1989. – 318 с. : ил.
3. Титце, Л. Препаративная органическая химия: Реакции и синтезы в практикуме органической химии и научно-исследовательской лаборатории : пер. с нем. / Л. Титце, Т. Айхер. – М. : Мир, 1999. – 704 с. : ил.
4. Шарп, Дж. Практикум по органической химии : пер. с англ. / Дж. Шарп, И. Госни, А. Роули. – М. : Мир, 1993. – 240 с. : ил.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Органическая химия : учебник для вузов / А. А. Петров, Х. В. Бальян, А. Т. Трощенко ; под ред. А. А. Петрова. – 5-е изд., перераб. и доп. – М. : Высш. шк., 2002. – 624 с. : ил.
2. Шабаров, Ю. С. Органическая химия : учебник для вузов / Ю. С. Шабаров. – 3-е изд. – М. : Химия, 2000. – 848 с. : ил.
3. Березин, Б. Д. Курс современной органической химии / Б. Д. Березин. – М. : Высш. шк., 1999. – 768 с.
4. Нейланд, О. Я. Органическая химия : учебник для хим. спец. вузов / О. Я. Нейланд. – М. : Высш. шк., 1990. – 751 с. : ил.
5. Нечаев, А. П. Органическая химия / А. П. Нечаев, Т. В. Еременко. – М. : Высш. шк., 1986. – 463 с.
6. Практикум по органической химии / В. Г. Иванов, О. Н. Гева, Ю. Г. Гаверова. – М. : АКАДЕМИА, 2002. – 288 с.
7. Практикум по органической химии / А. И. Артеменко, И. В. Тикунова, Е. К. Ануфриев. – М. : Высш. шк., 1991. – 186 с.
8. Практикум по органической химии: Синтез и идентификация органических соединений : учеб. пособие для хим.-технолог. спец. вузов / под ред. О. Ф. Гинзбурга, А. А. Петрова. – М. : Высш. шк., 1989. – 318 с. : ил.
9. Практические работы по органической химии / Т. А. Смолина, Н. В. Васильева, П. Б. Куплетская. – М. : Просвещение, 1986. – 205 с.

10. Рево, А. Я. Малый практикум по органической химии : учеб. пособие для студентов вузов / А. Я. Рево, В. В. Зеленкова. – М. : Высш. шк., 1980. – 175 с. : ил.

11. Титце, Л. Препаративная органическая химия: Реакции и синтезы в практикуме органической химии и научно-исследовательской лаборатории : пер. с нем. / Л. Титце, Т. Айхер. – М. : Мир, 1999. – 704 с. : ил.

12. Шарп, Дж. Практикум по органической химии : пер с англ. / Дж. Шарп, И. Госни, А. Роули. – М. : Мир, 1993. – 240 с. : ил.

13. Реутов, О. А. Органическая химия. В 2 ч. Ч. 2 / О. А. Реутов, А. Л. Курц, К. П. Бутин. – М. : БИНОМ, 2004. – 623 с.

Налоговая льгота – Общероссийский классификатор продукции ОК 005-93;
соответствует коду 95 3000

Издательство МГТУ. 183010 Мурманск, Спортивная, 13.
Сдано в набор 06.06.2008. Подписано в печать 25.12.2009. Формат 60×84¹/₁₆
Бум. типографская. Усл. печ. л. 10,46. Уч.-изд. л. 8,18. Заказ 797. Тираж 150 экз.

Г. И. Берестова, И. Н. Коновалова, К. В. Реут, Н. В. Степанова

**ПРАКТИКУМ
ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ**