

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«ПЕНЗЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ» (ПГУ)

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

*Методические указания к лабораторному практикуму
для студентов специальности 040500 «Фармация»*

Пенза ИИЦ ПГУ 2009

УДК 577.1

О64

О64

Органическая химия : методические указания к лабораторному практикуму для студентов специальности 040500 «Фармация» / сост. Г. Е. Ванина, Л. В. Самарова. – Пенза : Информационно-издательский центр ПензГУ, 2009. – 64 с.

Приводятся краткие теоретические сведения некоторых разделов органической химии, а также практические рекомендации по выполнению лабораторных работ.

Работа подготовлена на кафедре «Общей и биологической химии» Пензенского государственного университета и предназначена для студентов, обучающихся по специальности 040500 – «Фармация».

УДК 577.1

СОДЕРЖАНИЕ

Техника безопасности при работе в химической лаборатории	4
Лабораторная работа № 1 СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	12
Лабораторная работа № 2 ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛКАНОВ, АЛКЕНОВ, АЛКАДИЕНОВ И АЛКИНОВ	17
Лабораторная работа № 3 ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АРЕНОВ	21
Лабораторная работа № 4 ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ	23
Лабораторная работа № 5 СПИРТЫ ФЕНОЛЫ, ТИОЛЫ, ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ И СУЛЬФИДЫ	25
Лабораторная работа № 6 ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ. СУЛЬФИДЫ	27
Лабораторная работа № 7 АЛЬДЕГИДЫ, КЕТОНЫ	30
Лабораторная работа № 8 КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ	37
Лабораторная работа № 9 ПРОИЗВОДНЫЕ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ	45
Лабораторная работа № 10 АМИНЫ	53
Лабораторная работа № 11 ЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ	59
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	62

Техника безопасности при работе в химической лаборатории

Практическая работа в лаборатории должна быть построена в соответствии с определенными и обязательными для всех правилами. Каждый работающий в лаборатории должен изучить настоящую инструкцию по технике безопасности, разработанную на основе общих «Правил по технике безопасности и производственной санитарии при работе в химических лабораториях медицинских учебных заведений». Кроме того, необходимо изучить правила пожарной безопасности и меры оказания первой помощи при несчастных случаях. Следует ознакомиться с имеющимися в лаборатории средствами пожаротушения и знать их местонахождение.

Перед началом работы в химической лаборатории каждый студент проходит инструктаж по технике безопасности, после чего оформляется соответствующая запись в специальном журнале с обязательной распиской студента и преподавателя, проводшего инструктаж.

Правила безопасности при работе с пробирками. Для опытов используют только сухие пробирки. Нагревание пробирок следует проводить постепенно. Отверстие пробирки должно быть направлено в сторону от себя и соседа, так как при нагревании может произойти выбрасывание жидкости из пробирки. Особенно опасно попадание брызг жидкости в глаза, поэтому нельзя наклоняться над пробиркой и смотреть в ее открытое отверстие. При нагревании пробирку держат не в вертикальном, а в наклонном положении, так как в этом случае брызги ударяются о стенки и остаются в пробирке. При нагревании пробирки ее следует непрерывно вращать и периодически осторожно встряхивать содержимое.

При работе с прибором, имеющим газоотводную трубку, нужно следить, чтобы конец трубки был погружен в жидкость, через которую пробулькивает газ. Убирать горелку из-под пробирки с реакционной смесью можно только после удаления конца газоотводной трубки из жидкости. Если жидкость начинает подниматься по газоотводной трубке, следует сразу опустить пробирку, чтобы уровень жидкости в ней стал ниже конца газоотводной трубки, и продолжить нагревание, пока выделяющийся газ не вытолкнет жидкость из газоотводной трубки.

Правила безопасности при работе с химической посудой. В лабораториях используется только специальная (неповрежденная) химическая посуда.

Все сосуды должны иметь четкую надпись, которую необходимо периодически обновлять.

Использование собранного прибора без предварительной проверки его исправности не допускается.

Оставлять действующий прибор без присмотра не разрешается.

При работе с водяными холодильниками необходимо постоянно контролировать непрерывность тока воды.

При перегонке веществ с температурой кипения выше 150°C необходимо применять холодильник с воздушным охлаждением.

В тех случаях, когда реакция идет при нагревании реакционной смеси до кипения или при перегонке, следует пользоваться кругло-донными тонкостенными колбами. Толстостенную посуду нагревать нельзя. Для перегонки жидкостей используют специальные круглодонные колбы, например колбы Вюрца, Клайзена, двух- или трехгорлые колбы.

Плоскодонные колбы нельзя применять для работы в вакууме, а также для работы при температуре выше 100°C . Для отсасывания в вакууме используют толстостенные колбы Бунзена.

Нагревая жидкость в пробирке или колбе, сосуд нужно держать специальным держателем и отверстие должно быть направлено от работающего.

Переноса сосуды с горячей жидкостью, нужно держать их двумя руками: одной за дно, другой — за горловину, используя при этом полотенце (во избежание ожога рук).

При закрывании тонкостенного сосуда пробкой следует держать его за верхнюю часть горла как можно ближе к пробке. Нагретый сосуд нельзя закрывать притертой пробкой до тех пор, пока он не охладится.

При переливании жидкостей нужно пользоваться воронкой, поставленной в кольцо штатива над сосудом-приемником переливаемой жидкости.

Химическая посуда должна быть сухой и чистой, так как грязь может изменить ход реакции. Грязную посуду следует мыть сразу же после окончания работ. Для этого можно применять мыло, кальцинированную соду, современные моющие средства. Для удаления из посуды нерастворимых в воде органических веществ пользуются органическими растворителями. Для очистки посуды химическими методами чаще всего применяют хромовую смесь, серную кислоту и растворы щелочей. После тщательной очистки и мытья посуду высушивают в сушильном шкафу.

Правила безопасности при работе с кислотами и щелочами. Неорганические (хлороводородная, азотная, серная), а также сильные органические кислоты при попадании на кожу вызывают химические ожоги. Концентрированные кислоты могут выделять пары, вызывающие раздражение дыхательных путей. Все работы с концентрированными кислотами и щелочами проводят в вытяжном шкафу.

Разбавлять концентрированные кислоты можно только в жаростойкой посуде путем приливания кислоты к воде, а не наоборот.

Щелочи растворяют путем постепенного прибавления к воде небольших кусочков, которые берут пинцетом. Разлитые кислоты и щелочи засыпают песком и после этого производят уборку.

Правила безопасности при работе с металлическим натрием. Металлический натрий воспламеняется при соприкосновении с водой, кислотами, галогенопроизводными и т.д. В лаборатории нарезанный кусочками натрий хранят в толстостенных стеклянных или металлических банках под слоем керосина или вазелинового масла. Перед употреблением кусочки натрия «обсушивают» между листками фильтровальной бумаги и помещают только в сухую пробирку.

Работу с металлическим натрием проводят обязательно вдали от воды или брызгающих водопроводных кранов.

Категорически запрещается выбрасывать остатки натрия в раковину. Их уничтожают, растворяя в спирте. Загоревшийся натрий следует гасить сухим хлоридом натрия.

Правила безопасности при работе с токсичными веществами. Большинство химических веществ в той или иной мере токсичны. Меры предосторожности при работе с ними направлены на предотвращение случаев проникновения их в организм через рот, легкие или кожу. В производственной санитарии химические вещества характеризуют значениями предельно допустимых концентраций (ПДК) вредных веществ в воздухе рабочей зоны, т. е. такими концентрациями, которые при ежедневной работе не могут вызывать заболеваний или отклонений в состоянии здоровья. Сведения о ПДК некоторых химических веществ приведены в таблице 1. Однако вредность многих органических соединений определяется не только и не столько величиной ПДК их паров, но и другими признаками, такими, как летальная доза при попадании в желудочно-кишечный тракт и кровеносную систему, кожно-нарывное действие и т.п. В более общем виде по степени вредности для человеческого организма химические вещества подразделяют на четыре класса опасности (самый опасный – 1-й класс, наименее опасный – 4-й класс).

Таблица №1.

Предельно допустимые концентрации некоторых веществ в воздухе рабочей зоны, с указанием их класса опасности

Вещество	ПДК, мг/м ³	Класс опасности	Вещество	ПДК, мг/м ³	Класс опасности
Амины первичные (C ₇ -C ₉)	1	2	Метанол	5	3
Аммиак	20	4	Муравьиная кислота	1	2
Анилин	0,1	2	β-Нафтол	0,1	2
Ацетон	200	4	Пиридин	5	2
Ацетонитрил	10	3	Пропанол-1	10	3
Бензальдегид	5	3	Серная кислота	1	2
Бензилхлорид	0,5	1	Скипидар	300	4
Бензол	5	2	Тетрагидрофуран	100	4
Бром	0,5	2	Тетрахлорметан	20	2
Бутанол-1	10	3	Толуол	50	3
Бутилацетат	200	4	Триэтиламин	10	3
N-Винилпирролидон	1	2	Уксусная кислота	5	3
Диметиламин	1	2	Фенол	0,3	2
N,N-Диметиланилин	0,2	2	Формальдегид	0,5	2
Диметилформамид	10	2	Хлоробензол	3	3
Диоксан	10	3	Хлороводородная кислота	5	2
1,2-дихлорэтан	10	2	Циклогексан	80	4
Диэтиламин	30	4	Этанол	1000	4
Камфора	3	3	Этилацетат	200	4
Ксилолы	50	3	Этилхлорид	50	4

Все работы с ядовитыми и сильнодействующими веществами 1 и 2 класса опасности производят в вытяжном шкафу.

При работе с токсическими веществами необходимо ознакомиться с правилами оказания первой медицинской помощи при отравлениях.

Многие органические соединения – ароматические (анилин) и алифатические (диметиламин) амины, ароматические углеводороды (бензол, толуол), галогенопроизводные (хлорбензол, тетрахлорметан) – оказывают вредное воздействие, проникая через дыхательные пути и кожу. Необходимо осторожно обращаться с этими веществами, не вдыхать их пары, избегать попадания на руки. Если это все же произошло, следует вымыть руки теплой водой с мылом, при вдыхании паров немедленно выйти на свежий воздух.

Пары бензилхлорида и бензальдегида оказывают раздражающее действие на слизистые оболочки глаз и верхних дыхательных путей. В качестве противоядия можно дать понюхать пострадавшему водный раствор аммиака слабой концентрации, затем вывести его на свежий воздух.

Этиленгликоль опасен при попадании внутрь. Он может всасываться и через кожу. Токсическое действие гидроксилamina обусловлено способностью этого соединения вступать в организм в реакции, блокирующие некоторые ферментные системы.

При работе с перечисленными, а также другими химическими веществами, использующимися при выполнении лабораторных опытов, необходимо соблюдать все меры предосторожности. **Категорически запрещается пробовать любые химические вещества на вкус.**

При случайном попадании токсичного вещества внутрь рекомендуется вызвать рвоту, давая пострадавшему большое количество теплой воды с несколькими каплями нашатырного спирта. При первых симптомах отравления следует поставить в известность преподавателя, обратиться к врачу или вызвать «скорую помощь».

Правила безопасности при работе с легковоспламеняющимися жидкостями (ЛВЖ). Органические растворители, особенно ЛВЖ, – один из главных источников опасности при работе в лаборатории, так как они легко воспламеняются, быстро горят и трудно гасятся. Пары многих органических жидкостей могут образовывать с воздухом взрывоопасные смеси. В зависимости от температуры вспышки в открытом тигле ЛВЖ разделяются на три группы: особо опасные (температура вспышки до -13°C), постоянно опасные (от -13 до 27°C) и опасные при повышенной температуре (от 27 до 66°C). К первой группе относятся ацетон, бензин, гексан, диэтиламин, диэтиловый эфир, петролейный эфир, тетра-гидрофуран; ко второй – метиловый, этиловый, изопропиловый и *трет*-бутиловый спирты, гептан, диоксан, дихлорэтан, пиридин, холуол, триэтиламин, этилацетат; к третьей – бензилхлорид, бутиловый спирт, диметил сульфат, уксусный ангидрид, хлорбензол, циклогексанол.

Нагревают ЛВЖ на масляных, песчаных, водяных банях в колбах с обертнутыми холодильниками (но не в открытой посуде). Все работы с ЛВЖ

должны проводиться под тягой, вдали от открытого огня. Диэтиловый эфир нагревают только с помощью горячей воды, предварительно нагретой вдали от рабочего места. Во избежание отравления нельзя вдыхать пары ЛВЖ. Отходы ЛВЖ собирают в специальные емкости для слива.

Некоторые органические вещества, например эфиры – диэтиловый эфир, тетрагидрофуран, диоксан и т.д., при хранении на воздухе образуют пероксиды. Перед началом работы с этими веществами необходимо проверить их на отсутствие пероксидов. Для обнаружения пероксидов несколько миллилитров эфира или другого вещества встряхивают с равным по объему количеством 2%-го раствора иодида калия, подкисленного разбавленной хлороводородной кислотой. При наличии пероксидов эфирный слой окрашивается в бурый цвет, а добавление раствора крахмала дает сине-фиолетовое окрашивание.

Категорически запрещается работать с растворителями, в которых обнаружены пероксиды.

Растворители, способные при хранении образовывать пероксиды, нельзя перегонять досуха, даже если в них пероксиды не были обнаружены.

Правила безопасности при работе с бытовым газом. Категорически запрещается оставлять без надзора работающие газовые горелки. Необходимо поддерживать устойчивое горение газа, не допуская копоти, отрыва или проскока пламени. При проскоке пламени внутрь горелки необходимо закрыть газовый кран горелки, дать ей остыть, а затем зажечь вновь. Если пламя шумит и слегка отрывается от устья горелки, необходимо убавить подачу воздуха.

При обнаружении утечки газа необходимо немедленно закрыть кран на вводе газопровода, поставить в известность преподавателя и вызвать аварийную службу по телефону 04.

Правила безопасности при возникновении пожара. При возникновении пожара в лаборатории следует тотчас выключить вентиляцию, газ и все нагревательные приборы, удалить с участка загорания все горючие вещества.

При загорании электрических проводов нужно немедленно выключить ток и тушить загоревшиеся провода песком или сухими огнетушителями (применение воды и пенных огнетушителей недопустимо), известив одновременно дежурного электрика.

Для тушения ЛВЖ используют противопожарные одеяла, песок, порошковые составы, пенные и углекислотные огнетушители. При воспламенении ЛВЖ в каком-либо сосуде его накрывают противопожарным одеялом, чтобы перекрыть доступ воздуха к горящей жидкости. Разлитую горящую жидкость засыпают песком.

При загорании одежды на человеке нужно немедленно закутать его в огнестойкую накидку, одеяло. Пострадавший не должен бегать, метаться, так как это способствует горению.

Пожары, вызванные возгоранием щелочных металлов, нельзя тушить ни водой, ни углекислотными огнетушителями. Применяют сухой хлорид натрия.

Оказание первой помощи при несчастных случаях. О травмах, ожогах, отравлениях необходимо незамедлительно сообщить преподавателю и воспользоваться медикаментами, противоядиями и приспособлениями, находящимися в лабораторной аптечке.

При термических ожогах сразу же промывают обожженное место спиртом, смачивают 5%-м раствором танина в 40%-м спирте, затем накладывают компресс из ваты или марли, смоченной этим раствором или винилином. После этого нужно наложить на обожженную поверхность повязку с противоожоговой мазью.

При химических ожогах, возникших вследствие попадания на кожу разъедающего органического вещества, нужно быстро промыть пораженный участок кожи спиртом. Затем провести обработку, как при термическом ожоге.

При ожогах концентрированными кислотами промывают обожженное место сильной струей воды, а затем 1%-м раствором гидрокарбоната натрия. При попадании кислот в глаза их следует промыть 1%-м раствором гидрокарбоната натрия и стерильной водой комнатной температуры. Лучше пользоваться специальной глазной ванночкой.

При ожогах концентрированными щелочами пораженное место промывают большим количеством воды, а затем 1%-м раствором уксусной кислоты. При попадании щелочи в глаза их следует промыть 1–2%-м раствором борной кислоты.

При ожогах бромом его смывают спиртом и смазывают пораженное место мазью от ожогов.

При ожогах жидким фенолом побелевший участок кожи растирают глицерином, пока не восстановится нормальный цвет кожи.

При порезах рук стеклом прежде всего удаляют осколки стекла пинцетом или под сильной струей воды, останавливают кровотечение 3%-м раствором пероксида водорода, смазывают рану 5%-м раствором йода и накладывают повязку. При капиллярном и венозном кровотечении на рану накладывают давящую повязку, при сильных кровотечениях — жгут.

При поражении электрическим током находящемуся в сознании пострадавшему необходимо обеспечить покой и чистый воздух. При прекращении дыхания и сердечной деятельности следует применять искусственное дыхание и непрямой массаж сердца до прибытия «Скорой помощи».

При загрязнении помещения ртутью из разбитого термометра необходимо провести демеркуризацию, т.е. механическую очистку от шариков ртути и химическую обработку кашицей хлорида железа(III), а затем тщательно промыть поверхность 20%-м раствором хлорида железа(III), мыльным раствором и чистой водой.

При острых отравлениях чрезвычайно важно оказать неотложную помощь, используя следующие основные принципы:

1. Вывести (или вынести) пострадавшего из зоны отравления на свежий воздух.

2. Удалить яд с кожи или слизистых оболочек.
3. Снять загрязненную одежду;
4. Восстановить нарушенные функции организма (искусственное дыхание, массаж сердца);
5. Попытаться вывести яд из организма (промывание желудка, рвотные средства, адсорбенты). Вызвать рвоту можно принятием теплого раствора поваренной соли (3–4 чайные ложки на стакан воды);
6. Применить соответствующие противоядия и медикаменты.

Помните, что действие многих химических веществ проявляется не сразу, а по истечении некоторого времени. Даже если меры первой помощи оказались достаточно эффективными и симптомы отравления исчезли, это вовсе не означает, что здоровью пострадавшего не угрожает опасность. Поэтому в случае острого отравления ядовитыми веществами следует немедленно вызвать врача.

Вопросы безопасной работы в лаборатории будут постоянно обсуждаться по ходу изложения дальнейшего материала.

Лабораторные работы по биорганической химии проводят в специально оборудованной химической лаборатории. Выполнение работ связано с использованием оборудования, химической посуды и реактивов, способных нанести травмы при неумелом обращении. Поэтому от студентов требуется работать аккуратно и внимательно, строго соблюдать «Правила техники безопасности».

При работе в химической лаборатории необходимо придерживаться следующих правил:

1. Предварительно повторить теоретический материал соответствующей темы по учебнику и конспекту лекций и ознакомиться с содержанием лабораторной работы.
2. Проверить наличие на лабораторном столе необходимого оборудования и реактивов для данной работы или опыта.
3. Уяснить и точно соблюдать порядок и последовательность операций, указанных в руководстве.
4. Соблюдать все меры предосторожности, указанные в инструкции или сообщенные преподавателем устно.
5. Внимательно следить за ходом опыта. В случае неудачной постановки опыта следует обратиться к преподавателю.
6. Все записи наблюдений делать сразу же после окончания опыта в лабораторном журнале.
7. После окончания работы вымыть использованную посуду и привести в порядок рабочее место.

По окончании лабораторной работы оформляется отчет, который должен содержать следующие сведения:

- 1) Номер работы и ее название.
- 2) Дату выполнения работы.

- 3) Цель работы.
- 4) Номер и название опыта.
- 5) Рисунки и схемы используемых приборов.
- 6) Наблюдения.
- 7) Уравнения протекающих реакций.
- 8) Расчеты, таблицы, графики,
- 9) Выводы.

Отчет о проведенной работе проверяет и подписывает преподаватель.

Лабораторная работа № 1

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ СВОЙСТВ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

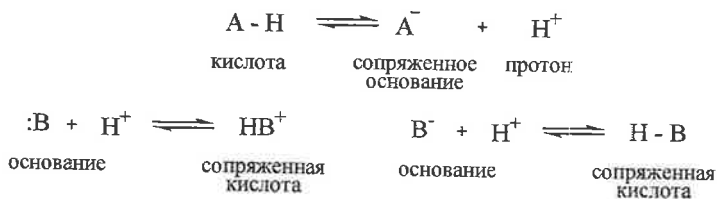
Цель работы: изучение и сравнение кислотно-основных свойств органических соединений.

Общие сведения

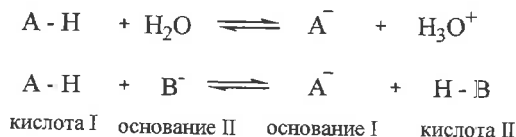
Кисотно-основные свойства органических соединений можно оценить с точки зрения протонной теории кислот и оснований Бренстеда-Лоури.

Кислота по Бренстеду – вещество, способное диссоциировать с образованием катионов водорода, является донором протонов. *Основание по Бренстеду* – это вещество, способное принимать протоны (акцептор протонов).

Кислота и сопряженное основание составляют сопряженную кислотно-основную пару. Реакция между основанием и кислотой (по Бренстеду) состоит в переносе протона от кислоты к основанию.



В водных растворах кислот вода является основанием:



$$K_p = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{AH}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} \quad K_a = K_p \cdot [\text{H}_2\text{O}] \quad K_a = \frac{[\text{A}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{AH}]},$$

где K_a – константа кислотности, количественная мера свойств веществ. Более информативна, чем константа кислотности, величина отрицательного десятичного логарифма константы кислотности: $-\lg K_a = pK_a$.

В водных растворах оснований вода является кислотой.



Мерой основности служит pK_b

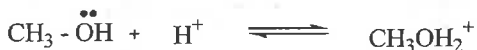
$$K_p = \frac{[\text{BH}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{B}] \cdot [\text{H}_2\text{O}]} \quad K_b = \frac{[\text{BH}^+] \cdot [\text{OH}^-]}{[\text{B}]} \quad -\lg K_b = pK_b.$$

Кислотность BH^+ (сопряженной кислоты основания В) может быть выражена через pK_a или pK_{HB^+} по уравнению:

$$pK_b + pK_{\text{HB}^+} = 14 \quad pK_a + pK_{\text{A}^-} = 14$$

В водных растворах кислотность и основность сопряженной кислотно-основной пары связаны друг с другом. $[\text{OH}^-]$ и $[\text{H}^+]$ можно выразить через ионное произведение воды, поэтому часто основность выражают по шкале pK_a , используя pK_{HB^+} сопряженной кислоты основания В. Чем слабее кислота, тем сильнее сопряженное ей основание.

Многие органические соединения могут вступать в реакции как основания, и как кислоты. Такие соединения называются *амфолитами*.



Кислоты Бренстеда

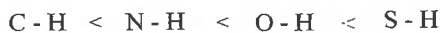
В зависимости от природы элемента, с которым связан протон, кислоты Бренстеда делят на 4 типа:

О-Н-кислоты:	Карбоновые кислоты, спирты, фенолы
S-Н-кислоты:	Тиолы
N-Н-кислоты:	Амины, амиды
C-Н-кислоты:	Углеводороды

Сила кислот зависит от следующих факторов:

1. от стабильности соответствующих сопряженных оснований – анионов. Чем выше делокализация «-» заряда, тем устойчивее анион, тем сильнее кислота. Например, самым устойчивый является карбоксилат-анион.

2. От электроотрицательности, полярности атома, связанного с атомом водорода. В ряду $\text{C} - \text{N} - \text{O}$ увеличивается электроотрицательность, т.е. возрастает стабильность карбанионов. Поэтому C-Н кислоты самые слабые. Связи S-Н более поляризуемые, чем O-Н. Чем выше поляризуемость, тем выше кислотные свойства. Поэтому, тиоспирты – более сильные кислоты, чем алифатические спирты. Например, тиоляты можно получить, действуя водным раствором щелочи, а алкоголяты – металлическим натрием в безводной среде.



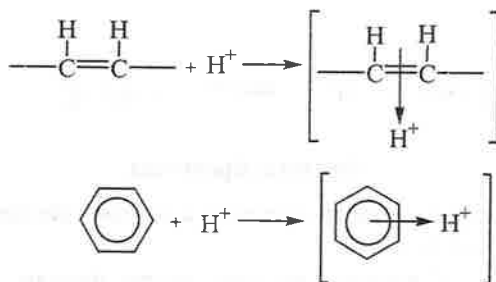
кислотные свойства увеличиваются 

3. От природы связанного с реакционным центром радикала. Чем больше электроноакцепторных заместителей в радикале, связанном с кислотным центром, тем выше поляризация связей с водородом, тем больше кислотные свойства. И наоборот, электронодонорные заместители уменьшают кислотные свойства.

Основания Бренстеда

Это вещества, которые содержат π – связь, неподеленную электронную пару или « $\rightarrow$ » заряд. Их можно разделить на 2 группы:

1. π – основания – алкены, диены, арены. Основной центр – это π -электроны, слабые основные свойства.



2. ониевые основания – аммониевые (амины, имины, нитрилы), оксониевые (спирты, простые эфиры, альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты и их производные), сульфониевые (тиоспирты, тиоэфиры).

Сила оснований зависит от следующих факторов:

1. от электроотрицательности и поляризуемости гетероатома основного центра. Чем выше поляризуемость атомов, тем слабее связь между гетероатомом и протоном, тем меньше основные свойства, поэтому в ряду спирты $\rightarrow$ тиоспирты основные свойства уменьшаются. Чем выше электроотрицательность, тем менее подвижна электронная пара, тем меньше выражены основные свойства. Поэтому в ряду амины $\rightarrow$ спирты основные свойства уменьшаются.

2. от природы радикала. Электронодонорные заместители увеличивают частичный отрицательный заряд на гетероатоме, т.о. основные свойства увеличиваются. Электроноакцепторные заместители уменьшают частичный отрицательный заряд на гетероатоме, т.е. уменьшают основные свойства.

Более общей теорией кислот и оснований является теория Льюиса.

Кислоты Льюиса – соединения, которые имеют незаполненные атомные орбитали и являются акцепторами электронных пар. *Основания Льюиса* – соединения, которые имеют p - или π – электроны и являются донорами электронных пар.

Кислоты Льюиса	Основания Льюиса
$H^+, R_3C^+, BF_3, AlCl_3, R-Hal$	... $An^-, NR_3, R-O-R, R_2C=CH_2,$.. $RC\equiv O,$ арены

Определения Бренстеда и Льюиса не перекрываются, однако основания Бренстеда и основания Льюиса часто совпадают. Акцепцию H^+ можно рассматривать как предоставление электронной пары протону. Поэтому можно считать кислоты и основания Бренстеда частным случаем кислот и оснований Льюиса.

В реакциях, в которых протекают диполь-дипольные взаимодействия, электрофилы играют роль кислот Льюиса, а нуклеофилы – оснований Льюиса. Их реакционная способность изменяется параллельно кислотности и основности по Льюису.

Для характеристики нуклеофильной реакционной способности используют константы скорости реакций разных нуклеофилов с определенным электрофилом. Характеристикой электрофильной реакционной способности является константа скорости с определенным нуклеофилом.

Сила и реакционная способность кислот и оснований Льюиса (электрофилов) и оснований Льюиса (нуклеофилов) зависят от того, являются ли они «жесткими» или «мягкими». *Жесткость* возрастает с увеличением заряда и уменьшением поляризуемости. *Мягкость* возрастает с уменьшением заряда и увеличением поляризуемости.

Жесткие основания – донорные частицы с высокой электроотрицательностью, низкой поляризуемостью, трудно окисляются.

Жесткие кислоты – кислоты Льюиса, в которых акцепторные атомы малы, с высоким «+» зарядом, электроотрицательностью, и низкой поляризуемостью.

Мягкие основания – донорные частицы, с низкой электроотрицательностью, высокой поляризуемостью, легко окисляются.

Мягкие кислоты – кислоты Льюиса, в которых акцепторные атомы с большим радиусом, малым «+» зарядом, небольшой электроотрицательностью и высокой поляризуемостью.

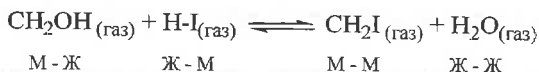
Кислоты	Основания
Жесткие	
$H^+, Li^+, Na^+, K^+, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, BF_3, Al, AlCl_3, RCO^+, CO_2$	$H_2O, OH^-, F^-, Cl^-, RCOO^-, SO_4^{2-}, ROH, ROR, RO^-, NH_3, RNH_2$
Промежуточные	
$Fe^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, R_3C^+$	$Br^-, SO_3^{2-},$ пиридин
Мягкие	
$RHal, CH_3^+, Cu^-, Ag^+, Hg^{2+}, BH_3, BR^+, I^+, Br_2, I_2$	$RSH, RSR, RS^-, S^{2-}, I^-, SCN^-, CN^-, CH_2=CH_2, R^-, H^-,$ бензол

Принцип Пирсона или ЖМКО

Жесткие кислоты Льюиса предпочтительнее реагируют с жесткими основаниями Льюиса, а мягкие кислоты – предпочтительно с мягкими. Это выражается в большей скорости реакции и образования более устойчивых соединений.

Принцип Пирсона применяется для предсказания положения равновесия.

$\text{CH}_3\text{-OH}$ можно представить как CH_3^+ (мягкая кислота) и OH^- (жесткое основание), а H-I – как H^+ (жесткая кислота) и I^- (мягкое основание). В какую сторону смещено равновесие реакции?



Равновесие должно быть сдвинуто вправо, т.к. образуются связи соответствующие М-М и Ж-Ж парам. Экспериментально,

$$K_p = \frac{[\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{CH}_3\text{I}]}{[\text{CH}_3\text{OH}] \cdot [\text{HI}]} \approx 10^9$$

Оборудование: пробирки.

Реактивы: 2% раствор CuSO_4 , 10% раствор NaOH , этиленгликоль, фенол (крист), 10% раствор HCl , анилин, диэтиламин. Универсальная лакмусовая бумага, пикриновая кислота (насыщенный раствор).

Опыт №1. ПОЛУЧЕНИЕ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯТА МЕДИ(II)

При взаимодействии гидроксида меди(II) с этиленгликолем образуется гликолят меди, раствор которого имеет синюю окраску. Эта реакция используется для обнаружения органических соединений, содержащих диольный фрагмент, т.е. гидроксильные группы у двух соседних атомов углерода.

В пробирку внесите 2 капли 2% раствора сульфата меди(II) и 2 капли 10% раствора гидроксида натрия. Образуется голубой хлопьевидный осадок гидроксида меди(II) $\text{Cu}(\text{OH})_2$

Добавьте к нему 1 каплю этиленгликоля и встряхните пробирку.

ВОПРОСЫ

1. Напишите схему реакции взаимодействия этиленгликоля с гидроксидом меди(II) с образованием хелатного комплекса гликолята меди(II).

2. Какой структурный фрагмент содержат органические соединения, растворяющие гидроксид меди(II)?

Опыт № 2 ПОЛУЧЕНИЕ ФЕНОКСИДА НАТРИЯ И РАЗЛОЖЕНИЕ ЕГО КИСЛОТОЙ

В пробирку с 3 каплями воды поместите несколько кристалликов фенола и встряхните. К возникшей мутной эмульсии добавляйте по каплям 10% раствор гидроксида натрия до образования прозрачного раствора. Подкислите этот раствор несколькими каплями 10% раствора хлороводородной кислоты.

ВОПРОСЫ

1. Напишите схему реакции получения феноксида (фенолята) натрия.
2. Почему фенол в отличие от спиртов способен взаимодействовать со щелочами?
3. В чем причина большей кислотности фенола по сравнению со спиртами?
4. Почему при добавлении хлороводородной кислоты к раствору фенолята натрия наблюдается помутнение раствора? Напишите схему происходящей реакции.
5. Почему фенолят натрия не разлагается водой?

Опыт № 3 ПОЛУЧЕНИЕ СОЛЕЙ АМИНОВ

1. В две пробирки внесите по 2 капли воды. Затем в 1-ю пробирку поместите 1 каплю анилина, а во 2-ю – 1 каплю диэтиламина и взболтайте. Сравните растворимость этих аминов в воде. По 1 капле содержимого каждой пробирки нанесите на полоску универсальной индикаторной бумаги или красного лакмуса. По окраске ориентировочно определите pH растворов анилина и диэтиламина.
2. К эмульсии анилина в воде добавьте 1 каплю 10% раствора хлороводородной кислоты. Образуется прозрачный раствор. К раствору диэтиламина прибавьте 3 капли насыщенного водного раствора пикриновой кислоты и перемешайте. Пробирку поместите в стакан с холодной водой. Через некоторое время выпадает осадок пикрата диэтиламина.

ВОПРОСЫ

1. Сравните основность диэтиламина и анилина.
2. Почему при добавлении к эмульсии анилина хлороводородной кислоты раствор становится прозрачным? Напишите схему происходящей реакции.
3. Напишите схему реакции взаимодействия диэтиламина с пикриновой кислотой (2,4,6-тринитрофенолом).

Лабораторная работа № 2 ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛКАНОВ, АЛКЕНОВ, АЛКАДИЕНОВ И АЛКИНОВ

Цель работы: изучение химических свойств алканов, алкенов алкадиенов и алкинов.

Общие сведения

Алканами называются углеводороды, в которых атомы углерода и водорода соединены между собой только σ -связями. Углерод в алканах находится в sp^3 -гибридизации. Общая формула для них – C_nH_{2n+2} . В алканах образует максимальное количество связей, поэтому алканы называют насыщенными углеводородами. sp^3 -гибридизованный атом углерода имеет тетраэдри-

ческое строение, угол между связями $109^{\circ}28'$. Начиная с четвертого члена гомологического ряда у алканов возможно существование изомеров.

Основные природные источники насыщенных углеводородов – нефть и природный газ. Однако из нефти трудно выделить индивидуальные углеводороды, поэтому прибегают к синтетическим методам.

Химические свойства алканов определяются их строением. Алканы при обычных условиях не обесцвечивают бромную воду и раствор перманганата калия. Для прицельных углеводородов характерны только реакции расщепления и замещения, к которым относятся: нитрование, галогенирование, сульфохлорирование, окисление при повышенной температуре, дегидрирование, крекинг.

Все реакции протекают по радикальному механизму. Гомолитическое расщепление C-H связей протекает либо под действием нагревания (дегидрирование), либо под действием радикальных частиц.

Алкенами называют углеводороды, имеющие между атомами углерода двойные связи. Общая формула C_nH_{2n} . Атомы углерода при двойной связи находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. Три sp^2 -гибридных орбитали такого атома углерода расположены в одной плоскости, угол между ними составляет 120° . Перпендикулярно этой плоскости расположена негибридизованная p -орбиталь. Одна из кратных связей, образованная за счет перекрывания гибридных орбиталей, называется σ -связью. Другая связь, образованная за счет бокового перекрывания p -орбиталей, называется π -связью. Она менее прочная, чем σ -связь, электроны π -связи более подвижны.

Для этиленовых углеводородов возможны два типа изомерии: структурная (изомерия углеродного скелета и положения кратной связи) и геометрическая изомерия. Геометрическая изомерия обусловлена различным расположением заместителей относительно плоскости двойной связи.

Методы получения алкенов основаны на отщеплении водорода, галогенов, воды или галогенводородов под действием нагревания или соответствующих реагентов ($NaOH$, H_2SO_4 , Me).

Химические свойства алкенов связаны с наличием у них π -связи, которая стремится перейти в более энергетически выгодную σ -связь путем присоединения по месту двойной связи двух атомов или атомных групп. По этой причине алкенам характерны реакции присоединения, а реакции окисления у них протекают более легко, чем у алканов. Этиленовым углеводородом свойственны так же реакции полимеризации.

Алкадиенами называется ненасыщенные углеводороды, содержащие две двойные связи. Общая формула C_nH_{2n-2} .

Для алкодиенов характерны реакции электрофильного присоединения A_E , однако, в химическом поведении алкадиенов – 1,3 есть особенности, связанные с наличием в их молекуле сопряжения. Так в реакциях присоединения могут быть получены два продукта. Один – за счет присоединения ... двойной связи (1,2 и ...). Другой – в результате 1,4 присоединения (молекула ведет себя как единая сопряженная система и присоединение в ней идет как бы

по «концам»). В полученном продукте между атомами C-2—C-3 содержится двойная связь.

Особо важное значение в химии алкадиенов играет реакция полимеризации (синтез каучука).

Алкинами называются ненасыщенные углеводороды, молекулы которых содержат одну тройную связь. Общая формула C_nH_{2n-2} .

Тройная связь образуется двумя атомами углерода в sp – гибридном состоянии. Две σ – связи расположены под углом 180° , а две π – связи расположены во взаимно перпендикулярных плоскостях, наличие π – связей обуславливает способность алкинов вступать в реакции... Однако эти реакции для алкинов протекают медленнее, чем для алкенов. Это объясняется тем, что π -электронная плотность тройной связи расположена более комплексно, чем в алкенах, и поэтому менее доступна для взаимодействия с различными реагентами.

Оборудование: пробирки, пробирки с газоотводной трубкой, полоски фильтровальной бумаги.

Реактивы: Олеиновая кислота, препарат «Линетол», этанол, раствор брома в тетрахлорметане (5%), раствор Na_2CO_3 (5%), раствор $KMnO_4$ (2%), $CuCl_2$ (тв), ... раствор хлорида меди (I).

Опыт № 1 БРОМИРОВАНИЕ НЕНАСЫЩЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ

Лекарственный препарат «Линетол», получаемый из льняного масла, содержит смесь эфиров ненасыщенных кислот – олеиновой, линолевой, линоленовой. Применяется для профилактики и лечения атеросклероза и наружно при ожогах и лучевых поражениях кожи.

В 1-ю пробирку поместите 3–4 капли олеиновой кислоты, во 2-ю – 3–4 капли препарата «Линетол». В каждую пробирку добавьте по 10–15 капель этанола (растворитель). Затем в каждую пробирку прибавьте 5 капель раствора брома в тетрахлорметане. Встряхните пробирки. Прибавьте еще 3–4 капли раствора брома в тетрахлорметане и вновь встряхните. Отметьте наблюдаемые изменения.

ВОПРОСЫ

1. Напишите схему реакции бромирования олеиновой кислоты.
2. Почему реакция бромирования используется как качественная проба для обнаружения кратной связи между атомами углерода?
3. По результатам опыта определите, содержит ли препарат «Линетол» ненасыщенные соединения.

Опыт № 2 ОКИСЛЕНИЕ ОЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ РАСТВОРОМ ПЕРМАНГАНАТА КАЛИЯ

В пробирку поместите 2 капли олеиновой кислоты, добавьте 2 капли 5% раствора карбоната натрия и 2 капли 2% раствора перманганата калия. Встряхните пробирку несколько раз. Отметьте изменение первоначальной фиолетовой окраски раствора.

ВОПРОСЫ

1. Для обнаружения какого структурного фрагмента в молекуле олеиновой кислоты используется качественная проба с раствором перманганата калия (мягкое окисление по Вагнеру)?
2. Как изменится степень окисления марганца при восстановлении перманганат – иона в нейтральной среде?
3. Напишите схему реакции окисления этилена раствором перманганата калия.
4. Какой продукт образуется при окислении олеиновой кислоты раствором перманганата калия? Напишите схему реакции.

Опыт № 3 ОБРАЗОВАНИЕ АЦЕТИЛЕНИДА МЕДИ

При работе с ацетиленом известны случаи отравления. Токсическое действие чистого ацетилена слабое, отравление вызывают ядовитые примеси фосфин и арсин, содержащиеся в техническом ацетилене, особенно при проведении автогенной сварки в малых помещениях. Поэтому в производственных условиях уделяется большое внимание контролю за содержанием ацетилена в воздухе. Высокочувствительной реакцией для обнаружения ацетилена служит реакция образования ацетиленида меди (1). Эта реакция является качественной пробой на концевую тройную связь. Для санитарного анализа воздуха промышленных цехов на содержание ацетилена используют специальные индикаторные трубки.

В фармацевтическом анализе реакция с ацетиленидом меди(1) используется для установления подлинности некоторых лекарственных веществ, содержащих концевую тройную связь, например стероидного гормона – этинилэстрадиола.

В пробирку 1 (рис. 2.1) поместите маленький кусочек карбида кальция CaC_2 (на общем столе). Добавьте 6–8 капель воды. Немедленно начинается выделение газообразного ацетилена (обратите внимание на характерный запах газообразного ацетилена, обусловленный наличием ядовитых примесей. Химически чистый ацетилен не имеет запаха). Закройте отверстие пробирки 1 пробкой с газоотводной трубкой и конец трубки погрузите в пробирку 2, в которую заранее прилейте 0,5 мл аммиачного раствора хлорида меди (1). Реакционная смесь приобретает красно-бурую окраску, в осадок выпадает ацетиленид меди (1).



Введите в отверстие пробирки 1 полоску фильтровальной бумаги, смоченной бесцветным аммиачным раствором хлорида меди(1). Отметьте наблюдаемые изменения.

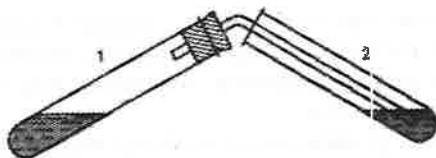
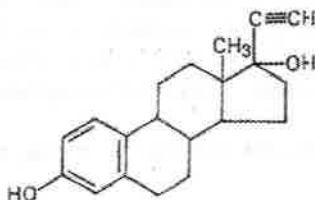


Рис. 2.1 Прибор с газоотводной трубкой (к опыту 8.5)

ВОПРОСЫ

1. Какой продукт образуется при пропускании пропина в аммиачный раствор хлорида меди(1)? Напишите схему реакции.
2. С помощью каких качественных проб можно различить пентан, пентин-1 и пентин-2? Напишите схемы соответствующих реакций.
3. Напишите схему реакции взаимодействия этинилэстрадиола с аммиачным раствором хлорида меди (1) на примере соответствующего фрагмента молекулы.



Этинилэстрадиол

Лабораторная работа № 3 ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АРЕНОВ

Цель работы: изучение химических свойств аренов.

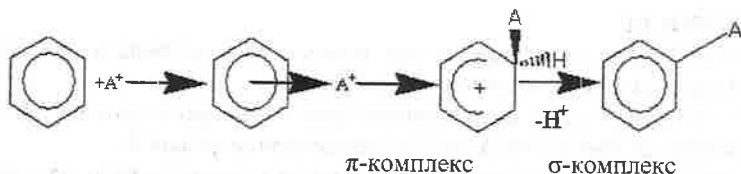
Общие сведения

Углеводороды, молекула которых содержат устойчивую циклическую группировку (бензольное кольцо), обладающую особыми физическими и химическими свойствами, называются ароматическими. К ним относятся бензол и его производные, а так же нафталин, антрацен и др.

Ароматичность – это совокупность особых свойств, которыми обладают органические вещества, содержащие в молекуле бензольное кольцо или некоторые гетероциклические структуры. Эти свойства обусловлены равномерным распределением π -электронной плотности в кольце и плоскостным строением молекулы.

Число π -электронов в ароматических углеводородах соответствует правилу Хюккеля ($4n + 2$). Несмотря на формульную насыщенность, бензол и его производные более склонны к реакциям замещения, чем присоединения, и обладают высокой устойчивостью.

Для ароматических углеводородов наиболее характерны реакции электрофильного замещения (S_E). Механизм этой реакции можно изобразить следующей схемой:



σ -комплекс – промежуточное образование, представляющее собой неустойчивый карбокатион, лишенный ароматичности. Шесть его углеродных атомов находятся в различных валентных состояниях: один – насыщенный, в состоянии sp^3 -гибридизации, а пять других – в обычном для бензола втором валентном состоянии (sp^2). Атом (или группа) X и атом водорода при насыщенном углероде расположены в плоскости, перпендикулярной плоскости бензольного кольца.

Связь между углеродными атомами в молекуле бензола называется ароматической.

Оборудование: спиртовки, пробирки.

Реактивы: бромная вода, раствор KMnO_4 (2%)? Раствор H_2SO_4 (10%), толуол, хлорбензол, бензилхлорид, раствор AgNO_3 (5%).

Опыт № 1 БРОМИРОВАНИЕ АНИЛИНА

Реакция бромирования анилина протекает с высоким выходом и используется в фармацевтическом анализе для открытия анилина и ряда его производных.

В пробирку поместите 1 каплю анилина и 5–6 капель воды, хорошо взболтайте и прибавьте несколько капель бромной воды до появления белого осадка 2,4,6-триброманилина.

ВОПРОСЫ

1. Напишите схему реакции бромирования анилина.
2. Объясните активирующее и ориентирующее влияние аминогруппы в молекуле анилина.

Опыт № 2 ОКИСЛЕНИЕ БОКОВЫХ ЦЕПЕЙ ГОМОЛОГОВ БЕНЗОЛА

В результате окисления любой углеводородный радикал в ароматическом кольце независимо от длины углеродной цепи образует карбоксильную группу, связанную с ароматическим кольцом. Поэтому с помощью реакций

окисления устанавливают наличие и положение боковых цепей в ароматических углеводородах.

В пробирку поместите 5 капель воды, 3 капли 2% раствора перманганата калия и 1 каплю 10% раствора серной кислоты. Добавьте 1–2 капли толуола и, энергично встряхивая, нагрейте пробирку над пламенем горелки. Отметьте, какие изменения произошли с окраской раствора.

ВОПРОСЫ

1. Напишите схему реакции окисления толуола. Назовите продукт реакции.
2. Напишите схему реакции окисления 1-метил-2-этилбензола. Назовите продукт реакции.
3. В результате окисления гомолога бензола получена бензол-1,4-дикарбоновая (терефталевая) кислота. В каком положении находились алкильные группы в исходном соединении?

Опыт № 3 РАЗЛИЧИЕ В СВОЙСТВАХ ГАЛОГЕНОВ В АРОМАТИЧЕСКОМ ЯДРЕ И БОКОВОЙ ЦЕПИ

В 1-ю пробирку поместите 1 каплю хлорбензола, во 2-ю – 1 каплю бензилхлорида и добавьте в каждую из них по 5 капель воды. Нагрейте до кипения и добавьте в каждую пробирку по 1 капле 5% раствора нитрата серебра. В какой пробирке появляется осадок хлорида серебра?

ВОПРОСЫ

1. Напишите схему реакции гидролиза бензилхлорида.
2. По какому механизму происходит реакция гидролиза бензилхлорида?
3. Почему бензилхлорид легко вступает в реакцию гидролиза? Какая промежуточная частица образуется в ходе реакции?
4. Чем объясняется устойчивость хлорбензола к гидролизу? Опишите распределение электронной плотности в молекуле хлорбензола.

Лабораторная работа № 4 ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

Галогенпроизводными углеводородов называются органические соединения, образующиеся при замене атомов водорода в углеводах на атомы галогенов. Существуют галогенпроизводные алифатических, ароматических и ненасыщенных углеводородов:

$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—Cl}$ – хлористый этил

$\text{CH}_2\text{Cl—CH}_2\text{Cl}$ – 1,2-дихлорэтан

$\text{CH}_2=\text{CH—Cl}$ – винилхлорид

$\text{C}_6\text{H}_5\text{—Cl}$ – хлорбензол

Галогенпроизводные получают, в основном, из углеводородов, а так же из спиртов, альдегидов и кетонов.

Атомы галогенов имеют большую электроотрицательность, чем атом углерода, связь C–Hal полярна и способна к гетеролитическому разрыву. В этом состоит основа их реакционной способности. Для алифатических и жирноароматических галогенпроизводных характерны реакции нуклеофильного замещения галогена.

Оборудование: пробирки, спиртовки, медная проволока.

Реактивы: $\text{NaCl}_{\text{тв}}$, этанол, H_2SO_4 (конц), I_2 (крист), насыщенный раствор NaOH , хлороформ, бензол, бромбензол, этанол, дихлорэтан, раствор HCl (для промывки проволоки).

Опыт № 1 ПОЛУЧЕНИЕ ЭТИЛХЛОРИДА

В пробирку насыпьте 2 лопаточки хлорида натрия. Прилейте 10 капель этанола (на общем столе). Затем добавьте 3–4 капли концентрированной серной кислоты (в вытяжном шкафу) и нагревайте на слабом пламени горелки, не допуская слишком обильного выделения хлороводорода. Время от времени подносите отверстие пробирки к пламени горелки. Выделяющийся этилхлорид загорается, образуя колечко зеленого цвета (образование этилхлорида начинается не сразу).

ВОПРОСЫ

1. Напишите схему реакции получения этилхлорида.
2. По какому механизму протекает эта реакция?
3. Какую роль в данной реакции играет серная кислота? Будет ли происходить образование этилхлорида в отсутствие серной кислоты?

Опыт № 2 ПРОБА БЕЛЬШТЕЙНА НА ГАЛОГЕНЫ

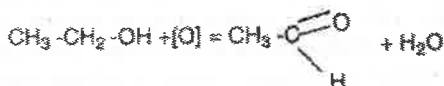
Медную проволоку прокалывают в пламени горелки до прекращения окрашивания пламени и образования на поверхности черного налета оксида меди (II). Остывшую проволоку смачивают хлороформом, налитым в пробирку, и снова вводят в пламя горелки. Сначала пламя становится светящимся (сгорает углерод), затем появляется зеленое окрашивание. Повторяют тот же опыт, используя вместо хлороформа другие вещества: бензол, бромбензол, йодоформ, спирт, дихлорэтан. Перед каждым опытом проволоку для очистки смачивают соляной кислотой и прокалывают.

ВОПРОСЫ

1. Опишите наблюдения, сделанные в ходе выполнения опытов 1.1 и 1.2.
2. Напишите схемы реакций, в которые вступают смесь сахарозы с оксидом меди, сульфат меди, известковая вода.
3. Укажите, какие из исследуемых веществ, дают зеленое окрашивание в пробе Бельштейна, напишите соответствующие схемы реакций.
4. Сделайте выводы о том, какие элементы входят в состав веществ, исследованных в опытах 1.1 и 1.2.

Опыт № 3 ПОЛУЧЕНИЕ ЙОДОФОРМА

В пробирку напивают 1 мл этилового спирта, 2 мл воды и добавляют несколько кристаллов йода, растертого в порошок. Приливают пять капель концентрированного раствора едкого натра. Смесь встряхивают до растворения йода и появления кристаллического осадка. Реакция идет по схеме:



В общем виде:



ВОПРОСЫ

1. Опишите наблюдения, сделанные в ходе выполнения опытов 2.1–2.3.
2. Напишите уравнения реакций получения метана из ацетата натрия, взаимодействия этанола с серной кислотой по типу дегидратации и окисления, горения метана и этилена, реакции окисления этилена серной кислотой, взаимодействия этилена с йодом и перманганатом калия, получения йодоформа из этанола.
3. Сравните отношение алканов и алкенов к окислителям.
4. Объясните механизм реакций галогенирования алканов и алкенов, реакции дегидратации этанола, образования алкилсерной кислоты из этилена.

Лабораторная работа № 5 СПИРТЫ ФЕНОЛЫ, ТИОЛЫ, ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ И СУЛЬФИДЫ

Общие сведения

К спиртам и фенолам относятся углеводороды, содержащие гидроксильную группу (–OH). В спиртах гидроксильная группа связана с алифатическим атомом углерода, а в фенолах с ароматическим ядром (sp^2 -гибридизованный атом углерода). Число гидроксильных групп, содержащихся в ядре называется атомностью. Различают одно-двух- и т.д. атомные спирты и фенолы. В зависимости от типа атома углерода, связанного с гидроксильной группой, спирты бывают первичные, вторичные и третичные. Спирты явля-

ются нейтральными соединениями. Атом водорода в их гидроксильной группе менее подвижен, чем в воде, что связано с (+)I – эффектом алкильного радикала.

Фенол как кислота сильнее воды из-за электроноакцепторного эффекта ((-)M-эффект) фенильного радикала. Введение в фенильный радикал электроноакцепторных заместителей (например, $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$, $-\text{COOH}$) увеличивает кислые свойства гидроксила.

Химические свойства спиртов связаны с разрывом связи O–H в гидроксильной группе, а также с замещением и отщеплением гидроксильной группы.

Для фенола характерны реакции, как по гидроксильной группе, так и по ароматическому ядру. При этом гидроксильная группа, повышая электронную плотность на ароматическом кольце, облегчает реакции электрофильного замещения и обеспечивает замещение в орто- и пара-положения относительно OH-группы.

Оборудование: пробирки, спиртовка.

Реактивы: спирт этиловый, изоамиловый, изопропиловый третичный, бутиловый, реактив Лукаса (хлорид цинка, растворенный в концентрированной соляной кислоте), фенол, фенолфталеин, раствор CuSO_4 , раствор FeCl_3 , раствор NaCl , H_2SO_4 , глицерин.

Опыт № 1 ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТРОЕНИЯ СПИРТОВ

Берут 3 пробирки и приливают в каждую по 2 капли спирта (пропиловый, изопропиловый и третичный бутиловый спирт). Затем в пробирки добавляют по 5 капель реактива Лукаса (Хлористый цинк, растворенный в концентрированной соляной кислоте), взбалтывают содержимое пробирок и оставляют стоять 1 мин. В пробирке с пропиловым спиртом раствор остается прозрачным, раствор изопропилового спирта слегка мутнеет, а в пробирке с третичным бутиловым спиртом образуется на дне маслянистая капля.

Опыт № 2 ОТНОШЕНИЕ ГИДРОКСИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ К ИНДИКАТОРАМ

В четыре пробирки помещают по 3 мл воды и добавляют в каждую соответственно по несколько капель этилового, пропилового, изоамилового спирта и жидкого фенола. Испытывают растворы на фенолфталеин и лакмус. Сравнивают кислотность растворов спиртов и фенола.

Опыт № 3 ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МНОГОАТОМНЫХ СПИРТОВ С ГИДРОКСИДОМ МЕДИ (II)

Помещают в пробирку 2 капли раствора сульфата меди (II), 2 капли раствора едкого натра и перемешивают. Образуется голубой студенистый осадок гидроксида меди (II). В пробирку добавляют несколько капель многоатомного спирта (глицерин или этиленгликоль) и взбалтывают содержимое. Осадок растворяется и появляется интенсивное синее окрашивание вследствие образования глицерата меди.

Опыт № 4 ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ФЕНОЛА С ХЛОРНЫМ ЖЕЛЕЗОМ

Помещают в пробирку 2 капли раствора фенола, добавляют воды и 2 капли раствора хлорного железа. Появляется интенсивное красно-фиолетовое окрашивание вследствие образования окрашенного иона $C_6H_5OFe^{2+}$. Реакцию используют для качественного открытия фенолов.

Опыт № 5 ПОЛУЧЕНИЕ ДИЭТИЛОВОГО ЭФИРА

В сухую пробирку вводят 2 мл этилового спирта и 2 мл серной кислоты. Смесь осторожно нагревают над пламенем горелки до побурения раствора. К горячей смеси очень осторожно по стенке пробирки из пипетки добавляют еще 2 мл этилового спирта. Ощущается запах диэтилового эфира.

Реакция проходит в две стадии. Сначала спирт реагирует с серной кислотой, образуя (сложный эфир) этилсерную кислоту. Если спирт берется в избытке, то образуется простой эфир.

В зависимости от температуры реакции и количественных соотношений спирта и серной кислоты возможны два случая дегидратации: внутримолекулярная (с образованием олефина) и межмолекулярная (с образованием простого эфира).

ВОПРОСЫ

1. Опишите наблюдения, сделанные в ходе выполнения опытов 3.1–3.5.
2. Напишите уравнения реакций взаимодействия пропилового, изопропилового и третичного бутилового спирта с хлоридом цинка в кислой среде.
3. Рассмотрите механизмы реакций, объясните полученные экспериментальные результаты.
4. Сравните кислотно-основные свойства этилового, пропилового, изоамилового спирта и фенола. Обоснуйте полученные экспериментальные результаты.
5. Напишите уравнения реакций взаимодействия многоатомных спиртов с гидроксидом меди и фенола с хлорным железом.

Лабораторная работа № 6 ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ. СУЛЬФИДЫ

Цель работы: изучение химических свойств простых эфиров, сульфидов.

Общие сведения

К простым эфирам относятся производные спиртов, енолов и фенолов, в которых водородный атом гидроксильной группы замещен углеводородным остатком. Простые эфиры классифицируют в зависимости от типа гибридизации атома углерода, образующего связь с кислородом:

А) содержащие связь $C(sp^3) - O$.

Сюда относят диалкиловые эфиры, циклоалкиловые эфиры, циклические эфиры.

Б) содержащие связь $C(sp^2) - O$.

Сюда относят алкилалкениловые эфиры (виниловые эфиры) и диалкениловые эфиры (дивиниловые эфиры), алкилариловые эфиры; диариловые эфиры.

В) содержащие связь $C(sp) - O$.

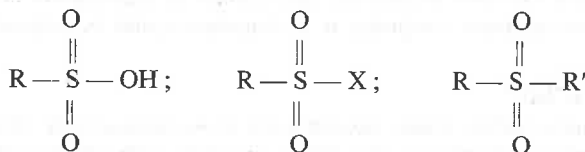
Сюда относят алкилалкиниловые эфиры.

Эфиры неорганических элементоорганических кислот являются производными спиртов и фенолов и образуются при замещении атома водорода в гидроксильной группе остатком неорганической или элементоорганической кислоты.

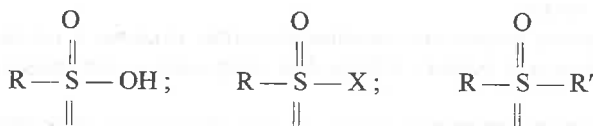
Химические свойства эфиров обусловлены наличием полярной связи $C - O$. Реакции простых эфиров можно подразделить на три группы: происходящие у кислородного атома; реакции у α -углеродного атома; реакции расщепления связи $C - O$.

К органическим соединениям относятся:

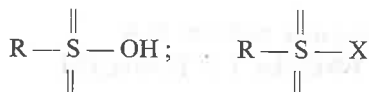
– сульфоновые кислоты, их производные и сульфоны



– сульфиновые кислоты, их производные и сульфоксиды

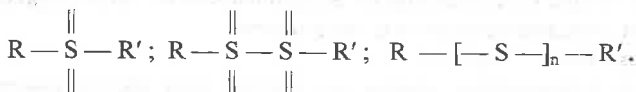


– сульфеновые кислоты и их производные



– тиолы (меркаптаны): $\begin{array}{c} || \\ R-S-H \\ || \end{array}$

– сульфиды, дисульфиды и полисульфиды



Сульфиды и дисульфиды являются производными сероводорода H_2S , в котором оба атома водорода замещены углеводородными остатками. Они являются аналогами простых эфиров и пероксидов, в которых вместо атома кислорода находится сера.

Сульфиды характеризуются более сильными электронодонорными свойствами по сравнению с простыми эфирами. Химические свойства сульфидов и дисульфидов определяются большой подвижностью электронной системы атома серы. Они легко образуют донорно-акцепторные комплексы с различными ионами металлов, с галогенами и другими кислотами Льюиса.

Оборудование: спиртовка, пробирки, пипетки, кипяильники.

Реактивы: этанол, концентрированная серная кислота, иодид калия, раствор сульфата железа (II) (конц.), соляная кислота, 10% раствор, крахмальный клейстер, диэтиловый эфир, фуксинсернистая кислота.

Опыт № 1 ПОЛУЧЕНИЕ ДИЭТИЛОВОГО ЭФИРА

В сухую пробирку вводят 2 мл этилового спирта и 2 мл серной кислоты. Смесь осторожно нагревают над пламенем горелки до побурения раствора. К горячей смеси очень осторожно по стенке пробирки из пипетки добавляют еще 2 мл этилового спирта. Ощущается запах диэтилового эфира.

Реакция проходит в две стадии. Сначала спирт реагирует с серной кислотой, образуя (сложный эфир) этилсерную кислоту. Если спирт берется в избытке, то образуется простой эфир.

В зависимости от температуры реакции и количественных соотношений спирта и серной кислоты возможны два случая дегидратации: внутримолекулярная (с образованием олефина) и межмолекулярная (с образованием простого эфира).

Опыт № 2 ОБНАРУЖЕНИЕ ПЕРОКСИДОВ В ДИЭТИЛОВОМ ЭФИРЕ

При хранении диэтиловый эфир под влиянием солнечного света в присутствии кислорода воздуха окисляется, образуя пероксидные соединения, которые часто служат причиной взрывов при неосторожной работе с эфиром. В связи с этим нельзя перегонять долго стоявший эфир, не проверив его на присутствие пероксидов. Пероксиды обнаруживают реакцией с иодидом калия (органические пероксиды как сильные окислители выделяют иод из иодида калия). Для удаления пероксидов эфир взбалтывают с концентрированным раствором сульфата железа (II) до исчезновения реакции с иодидом калия.

Диэтиловый эфир, применяемый для наркоза, должен быть особо чистым и не содержать вредных примесей.

Для открытия пероксидов в пробирку поместите 4-5 капель исследуемого диэтилового эфира (на общем столе). Добавьте 2-3 капли 10% раствора иодида калия и 2 капли 10% раствора хлороводородной кислоты. При наличии пероксидов эфир приобретает желтую окраску вследствие выделения свободного иода.

Если окраска трудноразличима, то добавьте в пробирку 2 капли 0,5% крахмального клейстера (на общем столе). При этом появляется синее окрашивание (иодкрахмальная реакция).

ВОПРОСЫ

1. По результатам опыта сделайте вывод, можно ли использовать для наркоза подвергшийся анализу образец эфира?
2. Как можно обнаружить пероксидные примеси в простых эфирах?
3. Почему эфир для наркоза хранят в темной посуде?
4. С какой целью в диэтиловый эфир, выпускаемый промышленностью, добавляют небольшое количество гидрохинона?

Опыт № 3 ОТКРЫТИЕ ПЕРОКСИДОВ

В пробирку вносят 3–4 капли диэтилового эфира, добавляют 1 каплю 0,5М раствора иодида калия и перемешивают содержимое пробирки. При наличии в эфире пероксидных соединений иодид калия окисляется с выделением свободного иода, который лучше растворяется в эфире, чем в воде, и поэтому окрашивает эфирный слой в желтый цвет. При слабой желтой окраске в смесь добавляют 2 капли 0,5%-ного крахмального клейстера. Появляется синяя окраска комплекса иода с крахмалом. При обнаружении в эфире пероксидов их удаляют путем взбалтывания с концентрированным водным раствором сульфата железа (II) до исчезновения положительной реакции с иодидом калия.

Опыт № 4 ОБНАРУЖЕНИЕ В ЭФИРЕ АЛЬДЕГИДОВ

В пробирку наливают 3–4 капли исследуемого диэтилового эфира и добавляют 3 капли раствора фуксинсернистой кислоты. При наличии в эфире альдегидов постепенно появляется розовое окрашивание.

Лабораторная работа № 7 АЛЬДЕГИДЫ, КЕТОНЫ

Цель работы: изучение свойств карбонильных и карбоксильных соединений.

Общие сведения

К альдегидам и кетонам относятся производные углеводов, содержащие карбонильную группу $C=O$. Эту группу также называют оксо-группой. В альдегидах карбонильная группа связана с радикалом и водородом, в кетонах – с двумя радикалами. Альдегиды и кетоны являются изомерами. В альдегидах и кетонах предельного ряда оксо- группа связана с алифатическими радикалами, в альдегидах и кетонах ароматического ряда – с углеродом ароматического кольца.

В карбонильной группе электроны σ - и π -связей смещены к электроотрицательному атому кислорода, поэтому альдегиды и кетоны сильно полярные соединения. Вследствие поляризации карбонильной группы альдегиды и

кетоны являются реакционноспособными соединениями. Основными реакциями являются реакции нуклеофильного присоединения.

Оборудование: пробирки, спиртовка, предметное стекло, микроскоп.

Реагенты: фуксин сернистая кислота, формальдегид, уксусный альдегид, азотнокислое серебро, водный раствор аммиака, раствор гидроксида натрия, дистиллированная вода, раствор сульфата меди, раствор йода в йодиде калия, ацетон, уксусная кислота, индикаторы метилоранж и фенолфталеин, стружка магния, карбонат натрия, олеиновая кислота, перманганат калия, 10% раствор хлороводородной, щавелевая кислота, 5% раствора хлорида кальция, лимонная кислота.

Опыт № 1 КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ НА АЛЬДЕГИДЫ

1. Цветная реакция с фуксинсернистой кислотой

В две пробирки помещают несколько капель фуксинсернистой кислоты и добавляют в одну из них 2 капли раствора формальдегида, в другую – 2 капли уксусного альдегида. Раствор фуксинсернистой кислоты при добавлении раствора формальдегида постепенно окрашивается в фиолетовый цвет, при добавлении уксусного альдегида – в розово-фиолетовый цвет.

2. Реакция «серебряного зеркала»

В чистую пробирку помещают несколько капель раствора азотнокислого серебра и добавляют избыток раствора аммиака до растворения бурого осадка. Затем прибавляют несколько капель раствора формальдегида и медленно нагревают над пламенем спиртовки. При осторожном нагревании содержимое пробирки буреет и на ее стенках выделяется серебро в виде блестящего зеркального налета.

3. Окисление альдегидов гидроксидом меди (II)

В пробирку помещают 4–5 мл раствора едкого натра, разбавляют его 4–5 мл воды и добавляют 2 мл раствора сульфата меди (II). К выпавшему осадку гидроксида меди (II) добавляют 1–2 капли раствора формальдегида и взбалтывают содержимое пробирки. Нагревают содержимое пробирки до кипения. При этом происходит выпадение желтого осадка гидроксида меди (I) совместно с красным осадком оксида меди (I), а иногда и металлической меди на стенках пробирки.

Опыт № 2 ИОДОФОРМНАЯ ПРОБА НА АЦЕТОН

Помещают в пробирку 3 мл раствора йода в йодиде калия и 5 мл раствора гидроксида натрия. Раствор обесцвечивается. К обесцвеченному раствору гипоиодита натрия добавляют 1–2 капли ацетона. Мгновенно без нагревания выпадает желтовато-белый осадок с характерным запахом йодоформа

Опыт № 3 ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИМА АЦЕТОНА

Многие оксимы хорошо кристаллизуются и имеют четко выраженную температуру плавления, поэтому они используются для идентификации карбонильных соединений.

В пробирку поместите по 1 лопаточке гидрохлорида гидроксиламина и сухого карбоната натрия (на общем столе), растворите в 10–20 каплях воды. После выделения основной массы диоксида углерода охладите пробирку и добавьте при встряхивании 15 капель ацетона.

ВОПРОСЫ

1. Какие изменения наблюдаются в пробирке?
2. Напишите схему происходящей в пробирке реакции и приведите ее механизм.

Опыт № 4 ПОЛУЧЕНИЕ 2,4-ДИНИТРОФЕНИЛГИДРАЗОНА ФОРМАЛЬДЕГИДА

Поместите в пробирку 5 капель раствора 2,4-динитрофенилгидразина и 1–2 капли формалина.

ВОПРОСЫ

1. Какие изменения наблюдаются в пробирке?
2. Напишите схему происходящей реакции и приведите ее механизм.
3. Будут ли вступать в эту реакцию кетоны?

Проверка чистоты методом ТСХ. Отфильтруйте полученные ярко-желтые кристаллы 2,4-динитрофенилгидразона формальдегида и растворите их в минимальном количестве хлороформа. На стартовую линию пластинки силуфола размером 7×5 см занесите капилляром каплю раствора 2,4-динитрофенилгидразона. На расстоянии 2 см от нее нанесите каплю раствора 2,4-динитрофенилгидразина. В качестве элюентной системы используйте смесь бензол-хлороформ-нитробензол (12:3:1). После подъема элюента до финишной линии пластинку подсушите на воздухе. Вычислите значение R_f 2,4-динитрофенилгидразона формальдегида.

ВОПРОСЫ

1. Содержится ли примесь непрореагировавшего 2,4-динитрофенилгидразина в анализируемом образце?
2. Какое из соединений – 2,4-динитрофенилгидразин или 2,4-динитрофенилгидразон формальдегида – имеет большее значение R_f ?

Опыт № 5 ОТКРЫТИЕ АЦЕТОНА ПУТЕМ ПЕРЕВОДА ЕГО В ЙОДОФОРМ

В пробирку поместите 1 каплю раствора иода в иодиде калия и прибавьте почти до исчезновения окрашивания по каплям 10% раствор гидроксида натрия. К обесцвеченному раствору добавьте 1 каплю ацетона. При слабом нагревании от тепла рук выпадает желтовато-белый осадок с характерным запахом.

ВОПРОСЫ

1. Напишите схему реакции образования йодоформа.
2. Какие структурные фрагменты должны содержаться в молекуле соединения, обнаруживаемого с помощью йодоформной пробы?
3. Возможно ли обнаружить этанол с помощью йодоформной пробы?

Опыт № 6 ЦВЕТНЫЕ РЕАКЦИИ НА АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

Цветная реакция ацетона с нитропруссидом натрия, называемая пробой Легала, часто применяется в дополнение к иодоформной пробе. Эта реакция широко используется в клиническом анализе.

А. В пробирку поместите 2–3 капли формалина и 2 капли раствора фуксинсернистой кислоты.

Б. В пробирку поместите 2–3 капли водного раствора ацетона, 1 каплю раствора нитропруссид натрия и 1 каплю 10% раствора гидроксида натрия. Затем прибавьте 1 каплю уксусной кислоты. Запишите свои наблюдения в следующем виде:

Вещество	Реагент	Окраска раствора
Формальдегид	Фуксинсернистая кислота	
Ацетон	Нитропруссид натрия	

Опыт № 7 ОКИСЛЕНИЕ ФОРМАЛЬДЕГИДА ГИДРОКСИДОМ ДИАММИНСЕРЕБРА

При использовании в качестве окислителя гидроксида диамминсеребра на стенках пробирки появляется блестящий налет, поэтому эту реакцию называют реакцией серебряного зеркала. Она служит качественной пробой для обнаружения альдегидной группы.

В пробирку поместите по 1 капле 5% раствора нитрата серебра и 10% раствора гидроксида натрия. К полученному бурому осадку добавьте по каплям 10% водный раствор аммиака. После полного растворения осадка прибавьте 2 капли формалина и осторожно нагрейте.

ВОПРОСЫ

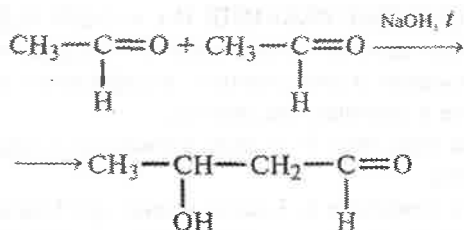
1. Какие изменения наблюдаются в пробирке после нагревания?
2. Напишите схему реакции серебряного зеркала для формальдегида.
3. Можно ли использовать как качественную пробу реакцию серебряного зеркала для кетонов?

Опыт № 8 АЛЬДОЛЬНАЯ И КРОТОНОВАЯ КОНДЕНСАЦИЯ УКСУСНОГО АЛЬДЕГИДА И ЕГО ОСМОЛЕНИЕ

Реактивы и оборудование: уксусный альдегид, 10%-ный раствор гидроксида натрия; пробирки.

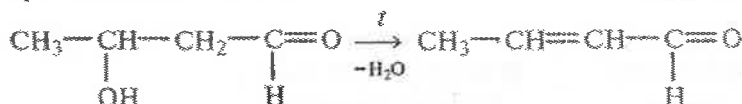
В пробирку наливают 3 мл 10%-ного раствора гидроксида натрия и добавляют 5–6 капель уксусного альдегида. Полученную смесь нагревают на газовой горелке. Сначала образуется альдоль (приятный запах), а затем непределный кротоновый альдегид – соединение с резким неприятным запахом (нюхать осторожно). При достаточно длительном нагревании жидкость становится бурой, образуется смола.

Альдольная конденсация уксусного альдегида (реакция Бородина):



альдоль.

Кротоновая конденсация:



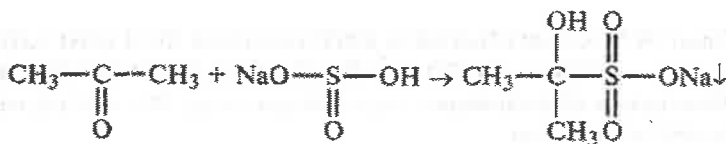
Кротоновый альдегид

Рассмотрите механизмы реакций альдольной и кротоновой конденсации в щелочной среде. Какие продукты получатся при конденсации пропионового и триметилуксусного альдегидов?

Опыт № 9 РЕАКЦИЯ АЦЕТОНА С ГИДРОСУЛЬФИТОМ НАТРИЯ (реакция нуклеофильного присоединения)

Реактивы и оборудование: насыщенный раствор гидросульфита натрия NaHSO_3 , ацетон, 10%-ная соляная кислота, 10%-ный раствор карбоната натрия; стаканы на 50–100 мл, лед, пробирки.

В пробирку наливают 3 мл насыщенного раствора гидросульфита натрия и добавляют при энергичном встряхивании 2 мл ацетона. Разогревшуюся реакционную смесь охлаждают в стакане со льдом. Через некоторое время в пробирке выпадает кристаллический осадок гидросульфитного производного ацетона:



Если осадок не появляется, то кристаллизацию вызывают потиранием стеклянной палочкой о стенку пробирки.

Необходимо отметить, что в эту реакцию вступают альдегиды и только те кетоны, которые имеют метильную группу, непосредственно связанную с карбонильной группой.

Напишите механизм реакции образования гидросульфитного производного ацетона и формальдегида (A_N).

Эту реакцию применяют для очистки альдегидов и кетонов и для выделения их из трудно разделяемых смесей. Отфильтрованное от растворимых примесей гидросульфитное производное легко гидролизуеться под действием разбавленной соляной кислоты или раствора соды.

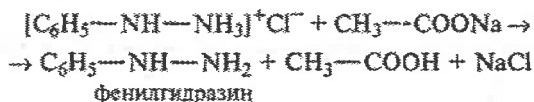
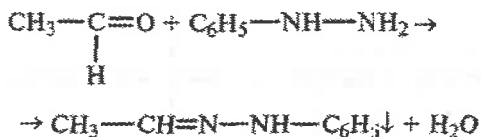
Отфильтрованные кристаллы гидросульфитного производного переносят в две пробирки. В одну пробирку приливают 1 мл 10%-ной соляной кислоты, во вторую — 1 мл 10%-ного раствора карбоната натрия. Пробирки слегка нагревают и отмечают запах выделяющихся паров (нюхать осторожно).

Напишите уравнения реакций гидролиза гидросульфитного производного ацетона в кислой и щелочной среде.

Опыт № 10 РЕАКЦИИ ЗАМЕЩЕНИЯ КАРБОНИЛЬНОГО КИСЛОРОДА

Реактивы и оборудование: уксусный альдегид, ацетон, насыщенный раствор солянокислого фенилгидразина, ацетат натрия, солянокислый гидроксилламин, карбонат натрия (безводный); стаканы химические на 100 мл, лед, пробирки.

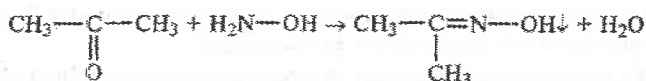
10.1. Получение фенилгидразона уксусного альдегида. В пробирку приливают 1 мл насыщенного раствора солянокислого фенилгидразина, добавляют небольшое количество кристаллического ацетата натрия и при встряхивании вносят 1 мл уксусного альдегида. Наблюдают выпадение кристаллов фенилгидразона уксусного альдегида:



фенилгидразон
уксусного альдегида

Рассмотрите механизм реакции образования фенилгидразона уксусного альдегида.

10.2. Получение оксима ацетона. В пробирке растворяют 1 г солянокислого гидроксилламина в 3 мл воды. Полученный кислый раствор нейтрализуют — 0,7 г безводного карбоната натрия. При встряхивании пробирки наблюдают выделение оксида углерода (IV). Пробирку с полученным раствором охлаждают в стакане с ледяной водой, а затем добавляют к раствору 0,7 мл ацетона при встряхивании. Смесь разогревается, снова выделяется углекислый газ и появляются бесцветные кристаллы оксима ацетона. При дальнейшем охлаждении пробирки количество кристаллов увеличивается.



оксим ацетона

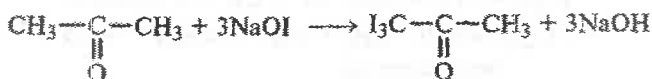
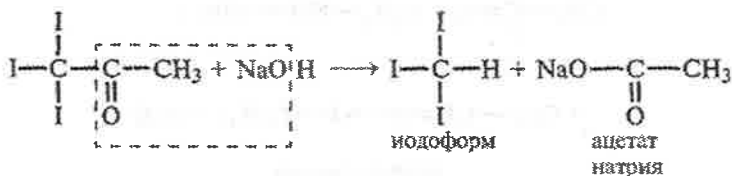
Напишите механизм реакции образования оксима ацетона.

Опыт № 11 ПРОБА ЛЕГАЛЯ

В пробирку помещают 1 каплю свежеприготовленного 0,25М раствора нитропруссиды натрия, 5 капель воды и 1–2 капли исследуемой жидкости, содержащей ацетон. При добавлении 1 капли 2М раствора гидроксида натрия появляется темно-красное окрашивание, переходящее в оранжевое, которое при подкислении 1 каплей 2М раствора уксусной кислоты усиливается и становится вишнево-красным.

Опыт № 12 ПРОБА ЛИБЕНА

В пробирку помещают 1 каплю раствора йода в йодиде калия и 5 капель 2М раствора гидроксида натрия. К обесцвеченному раствору добавляют 1–2 капли исследуемой жидкости. В случае присутствия ацетона немедленно без нагревания выпадает желто-белый осадок с характерным запахом йодоформа:



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

Определение глюкозы в моче

Глюкоза в нормальной моче обычными лабораторными методами не обнаруживается, хотя моча и содержит от 10 до 20 мг глюкозы на 100 мл. Повышенное содержание глюкозы в моче (глюкозурия) наблюдается при анестезии, асфиксии, а также при различных эмоциональных состояниях и нарушениях функции почечных канальцев. Однако обычно глюкозурия является следствием сахарного диабета, при котором содержание глюкозы в моче достигает 12%.

Для клинического определения глюкозы в моче (помимо инструментальных методов) применяют реактив Гайнеса. Этот реактив представляет собой щелочной раствор глицерата меди.

Лабораторная работа № 8 КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Цель работы: изучение свойств карбоновых кислот.

Общие сведения

Карбоновые кислоты содержат одну или несколько карбоксильных групп – COOH . Сила карбоновых кислот определяется характером радикала, связанного с карбоксильной группой.

Электроноакцепторные заместители увеличивают дефицит электронной плотности на карбоксильном углероде, повышая силу кислот. Электронодонорные заместители, напротив, уменьшают силу кислот.

При химических превращениях карбоновых кислот по карбоксильной группе происходит либо замещение водорода гидроксильной группы, либо замещение самой гидроксильной группы с образованием производных карбоновых кислот.

Оборудование: пробирки, универсальный индикатор со шкалой pH, обратные холодильники к пробиркам, водяные бани, изогнутые газоотводные трубки, пипетки, газоотводные трубки с оттянутым концом, стаканы на 50 мл, спиртовки.

Реактивы: карбоновые кислоты (муравьиная, уксусная, масляная, стеариновая и олеиновая), этиловый спирт, диэтиловый эфир; подсолнечное масло (нерафинированное), 10%-ный раствор карбоната натрия, 1%-ный раствор перманганата калия; хлороформ, 10%-ный раствор гидроксида натрия; муравьиная кислота (или формиат натрия), 5%-ный раствор аммиака, 1%-ный раствор нитрата серебра, 10%-ный раствор серной кислоты, 5%-ный раствор перманганата калия, известковая вода; ледяная уксусная кислота, 10%-ный раствор уксусной кислоты, 20%-ный раствор ацетата натрия, металлический магний, оксид меди (II), 3%-ный раствор хлорида железа (III); мыло (стружки), 1%-ный водный раствор мыла, спиртовой раствор мыла, 5%-ный раствор хлорида кальция, 5%-ный раствор ацетата свинца, 5%-ный раствор сульфата меди (II), 5%-ный раствор гидроксида натрия, 10%-ная соляная кислота, 1%-ный спиртовой раствор фенолфталеина, керосин (бензол); подсолнечное масло (нерафинированное), свиной жир, ацетон, бензин, петролейный эфир, насыщенный раствор бромной воды, вода дистиллированная.

Опыт № 1 Кислотные свойства карбоновых кислот

а) В две пробирки помещают по 1–2 мл раствора уксусной кислоты. В одну добавляют 1–2 капли метилоранжа, в другую – 1–2 капли фенолфталеина.

на. В первой пробирке индикатор поменял окраску на розовую, а во второй не произошло никаких изменений.

б) В три пробирки помещают по 1–2 мл раствора уксусной кислоты. В первую пробирку добавляют магниевую стружку, во вторую – карбонат натрия, в третью – раствор гидроксида натрия. Наблюдают: в первой пробирке выделение водорода, во второй – выделение углекислого газа, в третьей пробирке проверяют реакцию среды индикатором.

Опыт № 2 ОКИСЛЕНИЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ КИСЛОТ ПЕРМАНГАНАТОМ КАЛИЯ

В пробирку помещают 1–2 мл олеиновой кислоты, 1–2 мл раствора карбоната натрия и 1–2 мл раствора перманганата калия. При встряхивании смеси розовая окраска исчезает. Обесцвечивание раствора перманганата калия указывает на наличие кратной связи в молекуле олеиновой кислоты.

Опыт № 3 РАСТВОРИМОСТЬ ПРЕДЕЛЬНЫХ КАРБОЛОВЫХ КИСЛОТ В РАЗЛИЧНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Реактивы и оборудование: карбоновые кислоты (муравьиная, уксусная, масляная и стеариновая), этиловый спирт, диэтиловый эфир; пробирки.

В четыре пробирки вносят по 0,5 мл муравьиной, уксусной, масляной и стеариновой кислот и добавляют по 2–3 мл дистиллированной воды. Содержимое пробирок тщательно перемешивают, если кислота не растворяется, пробирку нагревают. Отмечают, что растворимость карбоновых кислот в воде с увеличением молекулярной массы уменьшается. Плохо растворимые в воде высшие карбоновые кислоты хорошо растворяются в неполярных и слабополярных растворителях.

Опыт повторяют, но в качестве растворителя используют этиловый спирт и диэтиловый эфир. Результаты опытов отмечают в рабочей тетради.

Опыт № 4 СРАВНЕНИЕ СИЛЫ КАРБОНОВЫХ И МИНЕРАЛЬНЫХ КИСЛОТ

Реактивы и оборудование: 0,1М растворы муравьиной, уксусной, масляной, стеариновой и соляной кислот, универсальная индикаторная бумага со шкалой pH.

На полоску индикаторной бумаги наносят по капле растворов органических и соляной кислот и по шкале определяют pH этих растворов. Результаты опыта записывают в рабочей тетради.

Опыт № 5 ПОЛУЧЕНИЕ МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ

Реактивы и оборудование: хлороформ, 10%-ный раствор гидроксида натрия; обратные холодильники к пробиркам, пробирки.

В пробирку приливают 5–6 капель хлороформа, добавляют 2–3 мл 10%-ного раствора гидроксида натрия и закрывают пробкой с обратным холодильником. Смесь осторожно при встряхивании нагревают на газовой го-

релке 3–4 мин (до кипения не доводить, так как хлороформ может испариться). В ходе реакции хлороформ гидролизуеться в щелочной среде с образованием натриевой соли муравьиной кислоты.

Напишите уравнение реакции получения муравьиной кислоты гидролизом хлороформа в щелочной среде.

Опыт № 6 РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ

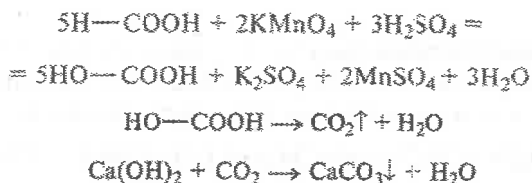
Реактивы и оборудование: муравьиная кислота (или формиат натрия), 10%-ный раствор гидроксида натрия, 5%-ный раствор аммиака, 1%-ный раствор нитрата серебра, 10%-ный раствор серной кислоты, 5%-ный раствор перманганата калия, известковая вода; водяные бани, пипетки, изогнутые газоотводные трубки, пробирки.

6.1. Окисление муравьиной кислоты аммиачным раствором гидроксида серебра (реакция «серебряного зеркала»). В молекуле муравьиной кислоты есть карбонильная группа, поэтому эта кислота и ее соли, подобно альдегидам, легко вступают в реакции окисления. Обнаружить муравьиную кислоту и ее соли в растворе можно при помощи реакций, характерных для альдегидов, в частности реакции «серебряного зеркала».

Для приготовления аммиачного раствора гидроксида серебра к 2–3 мл 1%-ного раствора нитрата серебра добавляют 1–2 капли 10%-ного раствора гидроксида натрия. Образовавшийся осадок оксида серебра растворяют, добавляя по каплям 5%-ный раствор аммиака. К полученному прозрачному раствору приливают 0,5 мл формиата натрия, полученного в опыте 4 при щелочном гидролизе хлороформа. Пробирку с реакционной смесью нагревают на горячей водяной бане (70–80°C). Через некоторое время наблюдают выделение металлического серебра в виде зеркального налета на стенках пробирки или черного осадка.

Напишите уравнение реакции взаимодействия формиата натрия с аммиачным раствором гидроксида серебра и подберите коэффициенты методом электронного баланса.

6.2. Окисление муравьиной кислоты перманганатом калия. В пробирку помещают 0,5 г муравьиной кислоты или ее соли, 1 мл 10%-ного раствора серной кислоты и 2 мл 5%-ного раствора перманганата калия. Пробирку закрывают пробкой с газоотводной трубкой, конец которой помещают в пробирку с известковой водой. Реакционную смесь нагревают на пламени горелки. Через некоторое время розовая окраска раствора переходит в бурую, а затем раствор обесцвечивается. Известковая вода мутнеет вследствие образования осадка карбоната натрия.



Опыт № 7 НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ И ЕЕ СОЛЕЙ

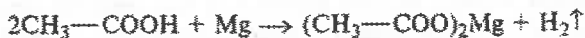
Реактивы и оборудование: ледяная уксусная кислота, 10%-ный раствор уксусной кислоты, 10%-ный раствор карбоната натрия, 20%-ный раствор ацетата натрия, металлический магний, оксид меди (II), 3%-ный раствор хлорида железа (III); газоотводные трубки с оттянутым концом, пробирки.

7.1. Взаимодействие уксусной кислоты с карбонатом натрия. К 1–2 мл 10%-ного карбоната натрия приливают 1 мл ледяной уксусной кислоты. Наблюдают выделение углекислого газа.



Какой вывод можно сделать о кислотных свойствах уксусной и угольной кислот? Будет ли уксусная кислота взаимодействовать с растворами сульфата натрия и хлорида натрия?

7.2. Взаимодействие уксусной кислоты с магнием и оксидом меди (II). В пробирку наливают 2 мл уксусной кислоты и добавляют 0,1–0,2 г металлического магния. Пробирку закрывают пробкой с газоотводной трубкой с оттянутым концом. Выделяющийся газ через некоторое время поджигают.



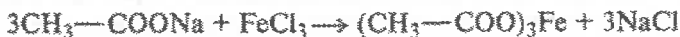
ацетат магния

В пробирку вносят 0,1–0,2 г оксида меди (II) и 2 мл уксусной кислоты, а затем ее осторожно нагревают на пламени горелки. Обращают внимание на изменение цвета раствора.



ацетат меди (II)

7.3. Образование и гидролиз ацетата железа (III). В пробирку приливают 3–4 капли 20%-ного раствора ацетата натрия и добавляют столько же 3%-ного раствора хлорида железа (III). Наблюдают появление желтовато-красного окрашивания.



ацетат железа (III)

При кипячении раствора происходит гидролиз полученного ацетата железа с образованием основной соли (двухзамещенного ацетата железа (III)), которая выпадает в виде красно-бурого хлопьевидного осадка:



Эту реакцию применяют для удаления ионов трехвалентного железа из раствора. Аналогичная реакция протекает при взаимодействии хлорида железа (III) с муравьиной и пропионовой кислотами.

Опыт № 8 ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСШИХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ И ИХ СВОЙСТВА

Реактивы и оборудование: мыло (стружки), 1%-ный водный раствор мыла, спиртовой раствор мыла, 10%-ный раствор серной кислоты, 5%-ный раствор хлорида кальция, 5%-ный раствор ацетата свинца, 5%-ный раствор сульфата меди (II), 5%-ный раствор гидроксида натрия, 10%-ная соляная кислота, 1%-ный спиртовой раствор фенолфталеина, диэтиловый эфир, керосин (бензол); стаканы на 50 мл, пробирки.

8.1. Выделение высших жирных кислот из мыла. В стакане готовят 10–20 мл водного раствора мыла (1 г мыльной стружки на 8–10 мл дистиллированной воды). Большую его часть оставляют для проведения следующих опытов пробирку наливают 2–3 мл полученного водного раствора мыла и добавляют 2–3 мл 10%-ного раствора серной кислоты. Раствор мутнеет вследствие выпадения нерастворимых в воде высших жирных кислот:



Пробирку со смесью нагревают почти до кипения. Расплавившиеся жирные кислоты всплывают в виде слоя, который затвердевает при охлаждении.

Какие высшие предельные кислоты входят в состав мыла?

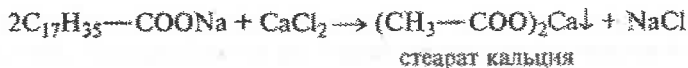
8.2. Гидролиз мыла (натриевых солей высших жирных кислот). В сухую пробирку наливают 1–2 мл спиртового раствора мыла и добавляют 1–2 капли 1%-ного спиртового раствора фенолфталеина. Содержимое этой пробирки осторожно по стенке переливают в пробирку с дистиллированной водой. На границе раздела слоев воды и спиртового раствора мыла появляется кольцо малиново-розового цвета.

Анионные мыла – это соли сильного основания и слабых высших жирных кислот. При добавлении воды натриевые соли высших жирных кислот гидролизуются, в результате чего реакция среды становится слабощелочной, и раствор (в присутствии фенолфталеина) приобретает малиновую окраску. При добавлении воды гидролиз усиливается, и интенсивность окраски индикатора возрастает:



8.3. Образование нерастворимых солей высших жирных кислот. Для опыта используют водный раствор мыла, полученный в опыте 8.1. В три пробирки наливают по 1 мл водного раствора мыла, затем в первую пробирку вносят 1 мл 5%-ного раствора хлорида кальция, во вторую – 1 мл 5%-ного раствора ацетата свинца, а в третью – 1 мл 5%-ного раствора сульфата меди (II).

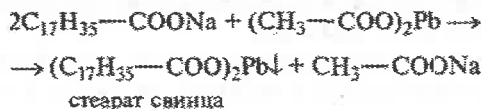
В первой пробирке выпадает белый осадок нерастворимых в воде кальциевых солей высших жирных кислот (кальциевое мыло).



К осадку кальциевого мыла прибавляют 1 мл 10%-ного раствора соляной кислоты. При этом осадок растворяется, а высшие жирные кислоты постепенно всплывают над жидкой фазой.

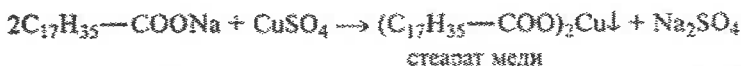


Во второй пробирке образуется белый осадок свинцовых солей высших жирных кислот.



Свинцовое мыло взаимодействует с растворами соляной и уксусной кислоты так же хорошо, как и кальциевое мыло.

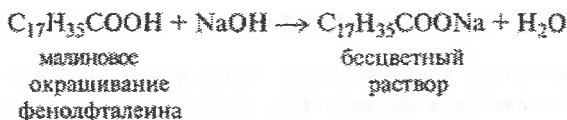
В третьей пробирке выпадает голубовато-зеленый осадок медного мыла.



Медное мыло разливают в две пробирки. Одну из них нагревают до начинающегося кипения. Медное мыло расплавляется и всплывает в виде изумрудно-зеленого кольца. Если кольцо не образуется, то следует добавить несколько капель раствора сульфата меди (II), а затем снова нагреть смесь.

Нерастворимые в воде мыла высших жирных кислот (кальциевое, свинцовое, медное и т.д.) прекрасно растворяются в органических растворителях. Во вторую пробирку с медным мылом добавляют несколько капель керосина (бензола) и полученную смесь энергично встряхивают. Над поверхностью водного слоя образуется изумрудно-зеленое колечко керосинового раствора медного мыла.

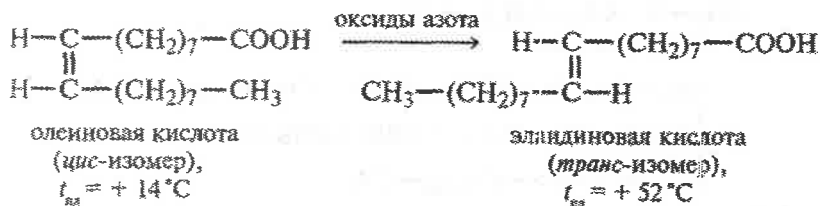
8.4. Кислотные свойства высших жирных кислот. 0,1 г стеарина растворяют в диэтиловом эфире (без нагревания) и добавляют несколько капель спиртового раствора фенолфталеина. По каплям приливают 5%-ный раствор гидроксида натрия. Появляющаяся малиновая окраска при встряхивании исчезает:



Опыт № 9 ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ОЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ В ЭЛАИДИНОВУЮ (ТЯГА)

В пробирку помещают 1 мл олеиновой кислоты, немного медных стружек (или небольших кусочков медной проволоки) и 1,5 мл концентрирован-

ной азотной кислоты. Содержимое пробирки энергично встряхивают и оставляют в штативе под тягой. Наблюдают выделение оксидов азота бурового цвета, появляющихся в результате взаимодействия концентрированной азотной кислоты с медью. Оксиды азота являются катализаторами процесса изомеризации олеиновой кислоты в элаидиновую. Вспенившаяся масса олеиновой кислоты (цис-изомер) затвердевает вследствие образования твердой элаидиновой кислоты (транс-изомер):



Следует помнить, что затвердевание массы кислоты происходит не сразу, и поэтому пробирку оставляют в вытяжном шкафу на 1,5 ч.

Опыт № 10 РАСТВОРИМОСТЬ ЖИРОВ И МАСЕЛ В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

Реактивы и оборудование: подсолнечное масло (нерафинированное), свиной жир, этиловый спирт, ацетон, диэтиловый эфир, хлороформ, бензин, петролейный эфир; обратные холодильники к пробиркам, водяные бани, пробирки.

В семь пробирок вносят по 2–3 капли подсолнечного масла, а затем добавляют по 2 мл следующих растворителей: в первую – ацетон, во вторую – диэтиловый эфир, в третью – хлороформ, в четвертую – петролейный эфир, в пятую – бензин, в шестую – этиловый спирт, в седьмую – дистиллированную воду. Содержимое пробирок энергично встряхивают. Наблюдают хорошую растворимость растительного масла в ацетоне, диэтиловом эфире, хлороформе, бензине и петролейном эфире, ограниченную растворимость в этиловом спирте. В воде масло образует эмульсию, которая быстро расслаивается.

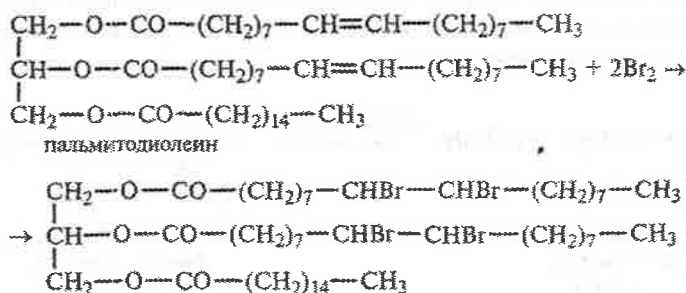
Пробирку с эмульсией закрывают пробкой с обратным холодильником, нагревают на водяной бане до кипения и встряхивают. Увеличивается ли растворимость растительного масла при нагревании?

Опыт повторяют, но вместо растительного масла в пробирки вносят небольшое количество свиного жира. Результаты опытов записывают в рабочую тетрадь.

Опыт № 11 ОПРЕДЕЛЕНИЕ НЕПРЕДЕЛЬНОСТИ РАСТИТЕЛЬНОГО МАСЛА РЕАКЦИЕЙ С БРОМНОЙ ВОДОЙ (ТЯГА)

Реактивы и оборудование: подсолнечное масло, бромная вода (насыщенная); пробирки.

В пробирку вносят 0,5 мл растительного масла и 1-2 мл насыщенной бромной воды, которая при встряхивании содержимого пробирки быстро обесцвечивается вследствие присоединения брома к остаткам непредельных жирных кислот:

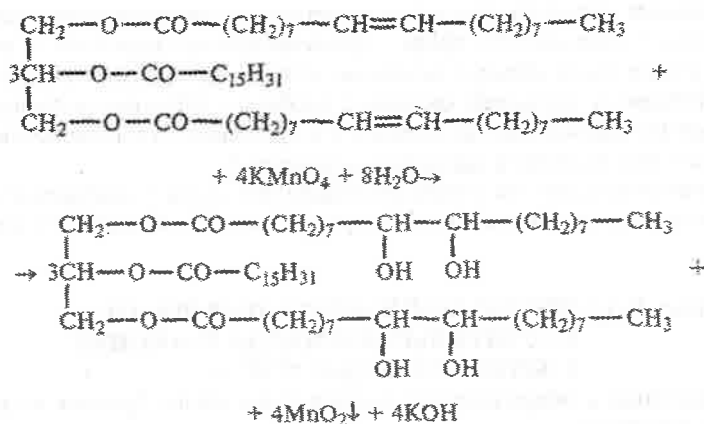


Напишите уравнение реакции присоединения брома к диолео-линолеину.

Опыт № 12 ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ РАСТИТЕЛЬНОГО МАСЛА С ВОДНЫМ РАСТВОРОМ ПЕРМАНГАНАТА КАЛИЯ (РЕАКЦИЯ ВАГНЕРА)

Реактивы и оборудование: подсолнечное масло (нерафинированное), 1 10%-ный раствор карбоната натрия, 1%-ный раствор перманганата калия; пробирки.

В пробирку наливают 2-3 капли растительного масла, 1 мл 10%-ного раствора карбоната натрия и 1 мл 1%-ного раствора перманганата калия. Смесь энергично встряхивают. При этом розово-фиолетовая окраска перманганата калия исчезает, что указывает на окисление марганцем остатков непредельных высших жирных кислот, входящих в состав масла. При этом Mn переходит в Mn:



Лабораторная работа № 9

ПРОИЗВОДНЫЕ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Цель работы: изучение свойств производных карбоновых кислот.

Общие сведения

К производным карбоновых кислот относятся галогенангидриды карбоновых кислот (ацилгалогениды), ангидриды карбоновых кислот, сложные эфиры, лактоны, амиды, имиды, лактамы, нитрилы и другие соединения.

Все производные карбоновых кислот в процессе гидролиза образуют соответствующие карбоновые кислоты. Способность к гидролизу определяется величиной эффективного положительного заряда на карбонильном атоме углерода. По легкости гидролиза функциональные производные карбоновых кислот в соответствии со своей ацилирующей способностью располагаются в следующем ряду

Увеличение способности к гидролизу и ацилирующему действию.

Оборудование: термометры, обратные холодильники к пробиркам, лед, пробирки (сухие), пипетки, изогнутые газоотводные трубки, химические стаканы на 50 мл и 100 мл, прямые газоотводные трубки с вытянутыми концами, водяная баня, спиртовка, кипятильники, стеклянные палочки, стеклянные лопаточки, держатели.

Реактивы: этиловый спирт, концентрированная серная кислота, борная кислота, карбонат бария, изоамиловый спирт, ледяная уксусная кислота, насыщенный раствор хлорида натрия; насыщенный раствор хлорида натрия; этилацетат, 20%-ный раствор серной кислоты, 30%-ный раствор гидроксида натрия, ацетилхлорид, уксусный ангидрид; мочевины кристаллическая, 20%-ный раствор мочевины, концентрированная азотная кислота, насыщенный раствор щавелевой кислоты, насыщенный раствор гидроксида бария, 20%-ный раствор нитрита натрия, 10%-ный раствор гидроксида натрия, 1%-ный раствор сульфата меди, бром, лакмусовая бумага (синяя и красная).

Опыт № 1 ПОЛУЧЕНИЕ ЭТИЛАЦЕТАТА

Реакция может быть использована для открытия этанола.

В сухую пробирку поместите порошок безводного ацетата натрия (высота столбика вещества около 2 мм) и 3 капли этанола (на общем столе). Добавьте 2 капли концентрированной серной кислоты (в вытяжном шкафу) и осторожно нагрейте над пламенем горелки (раствор может выплеснуться!). Через несколько секунд появляется приятный освежающий запах.



1. Напишете схему реакции образования этилацетата.

2. По какому механизму осуществляется Реакция этерификации?

3. Какую роль выполняет концентрированная серная кислота в реакции этерификации?

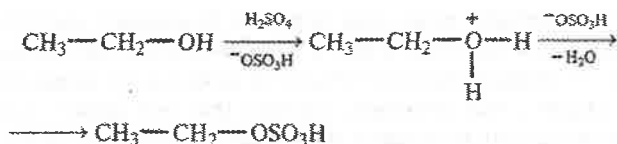
Поместите в две пробирки по 5 капель этилацетата (общий стол) и воды. Затем в 1-ю пробирку прибавьте 1 каплю концентрированной серной кислоты (в вытяжном шкафу), во 2-ю – 7 капель 10% раствора гидроксида натрия. Обе пробирки нагрейте при энергичном встряхивании. Реакционная смесь становится однородной.

1. Чем объясняется полное исчезновение запаха этилацетата во 2-й пробирке? Напишите схему происходящей реакции.

2. Почему в 1-й пробирке сохраняется запах этилацетата? Напишите схему реакции гидролиза этилацетата в кислой среде.

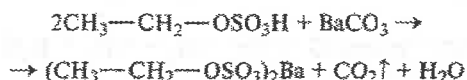
Реактивы и оборудование: этиловый спирт, концентрированная серная кислота, борная кислота, карбонат бария, лакмусовая бумага; стаканы на 50 мл, прямые газотводные трубки с оттянутыми концами, водяная баня, кипятильники, пробирки.

3.1. Получение и свойства этилсерной кислоты. В пробирку наливают 1 мл этилового спирта, затем осторожно по каплям при встряхивании добавляют 1 мл концентрированной серной кислоты. Полученную смесь нагревают 2-3 мин на водяной бане, а затем охлаждают.



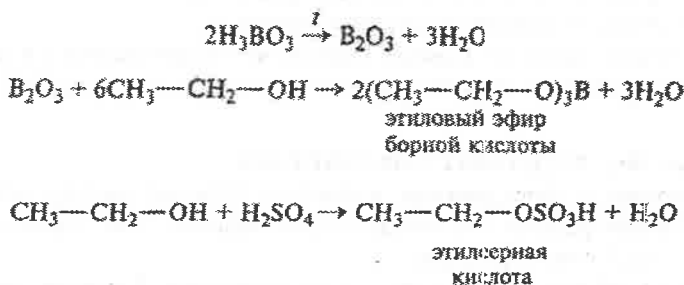
Полученный раствор выливают в стакан с 2,5 мл дистиллированной воды и нейтрализуют его сухим карбонатом бария, который добавляют маленькими порциями при активном перемешивании стеклянной палочкой. Наблюдают сильное вспенивание реакционной смеси в результате выделения оксида углерода (IV).

После окончания выделения углекислого газа реакция среды должна быть нейтральной (по лакмусу).



Напишите механизм реакции образования этилсерной кислоты при взаимодействии этилового спирта и концентрированной серной кислоты ($\text{S}_{\text{N}}2$). Составьте краткое ионное уравнение реакции нейтрализации этилсерной кислоты карбонатом бария.

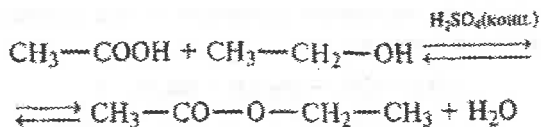
3.2. Получение этилового эфира борной кислоты. В сухой пробирке прокалывают 1 г борной кислоты до полного ее обезвоживания (пробирку необходимо держать в горизонтальном положении и периодически всю ее прогревать для удаления капелек воды). После полного расплавления кристалликов кислоты пробирку охлаждают. К затвердевшему плаву (оксиду бора(III)) добавляют 2,5 мл этилового спирта и 1 мл концентрированной серной кислоты. В пробирку вносят кипятыльники, закрывают ее пробкой с прямой газоотводной трубкой с оттянутым концом и осторожно нагревают реакционную смесь на газовой горелке. При помощи лучины поджигают выделяющиеся пары у конца газоотводной трубки. Пламя этилового эфира борной кислоты имеет характерное зеленое окрашивание.



Опыт № 4 ПОЛУЧЕНИЕ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ ПРЕДЕЛЬНЫХ КИСЛОТ (реакция этерификации)

Реактивы и оборудование: этиловый спирт, изоамиловый спирт, ледяная уксусная кислота, концентрированная серная кислота, насыщенный раствор хлорида натрия; водяные бани, термометры, обратные холодильники к пробиркам, лед, пробирки.

4.1. Получение этилацетата. В сухую пробирку наливают 2 мл этилового спирта, 2 мл ледяной уксусной кислоты и 1 каплю концентрированной серной кислоты. Пробирку закрывают пробкой с обратным холодильником и нагревают на водяной бане 5–10 мин при температуре около 70°C.



Раствор охлаждают. Для выделения этилацетата к содержимому пробирки приливают 3–4 мл насыщенного раствора хлорида натрия. Этилацетат в процессе высаливания всплывает, образуя слой бесцветной жидкости с приятным запахом.

Рассмотрите механизм реакции этерификации. В чем заключается роль серной кислоты? Почему при добавлении избытка концентрированной серной кислоты сложный эфир карбоновой кислоты не образуется?

4.2. Получение изоамилацетата. В сухую пробирку наливают 2 мл ледяной уксусной кислоты, 2 мл изоамилового спирта и 1 каплю концентрированной серной кислоты. Содержимое пробирки тщательно перемешивают. Пробирку закрывают пробкой с обратным холодильником и нагревают на кипящей водяной бане 7–10 мин. Затем ее охлаждают, снимают обратный холодильник и переливают содержимое в другую пробирку с 2–3 мл ледяной воды. Изоамилацетат всплывает на поверхности воды ($\rho = 0,876 \text{ г/см}^3$). Ощущается запах грушевой эссенции (нюхать осторожно, так как изоамилацетат вызывает раздражение верхних дыхательных путей).

Напишите уравнение реакции образования изоамилацетата и рассмотрите механизм реакции этерификации.

Опыт № 5 ГИДРОЛИЗ ЭТИЛАЦЕТАТА

Реактивы и оборудование: этилацетат, 20%-ный раствор серной кислоты, 30%-ный раствор гидроксида натрия; водяные бани, обратные холодильники к пробиркам, пробирки.

В две пробирки наливают по 2–3 мл этилацетата. В первую добавляют 1 мл 20%-ного раствора серной кислоты, во вторую – 1 мл 30%-ного раствора гидроксида натрия. Пробирки закрывают пробками с обратными холодильниками, их содержимое энергично перемешивают и нагревают на водяной бане ($t = 70\text{--}75^\circ\text{C}$) в течение 10 мин.

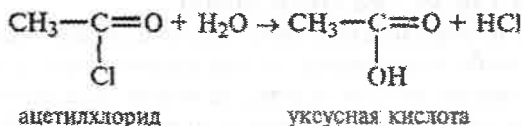
После окончания опыта сравнивают, насколько уменьшилось количество этилацетата в каждой пробирке, и делают вывод о скорости гидролиза сложного эфира в зависимости от pH среды.

Напишите уравнения и механизмы реакций гидролиза этилацетата в кислой и щелочной средах. Почему реакция щелочного гидролиза сложного эфира необратима, в отличие от кислотного гидролиза?

Опыт № 6 ГИДРОЛИЗ ХЛОРАНГИДРИДОВ И АНГИДРИДОВ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Реактивы и оборудование: ацетилхлорид, уксусный ангидрид; обратные холодильники к пробиркам, пипетки, пробирки.

6.1. Гидролиз ацетилхлорида (тяга). В пробирку наливают 1–2 мл холодной дистиллированной воды и осторожно добавляют пипеткой 3–4 капли ацетилхлорида. Пробирку закрывают пробкой с обратным холодильником и энергично встряхивают. Нерастворимый в воде ацетилхлорид начинает бурно с ней взаимодействовать, жидкость становится гомогенной и разогревается.



Рассмотрите механизм реакции гидролиза ацетилхлорида.

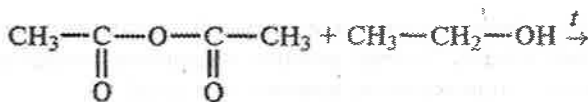
6.2. Взаимодействие уксусного ангидрида с водой. В пробирку наливают 2 мл воды и 1 мл уксусного ангидрида. Смесь интенсивно взбалтывают. Через некоторое время наблюдают образование двух слоев, причем уксусный ангидрид образует нижний слой ($\rho = 1,08 \text{ г/см}^3$). Пробирку закрывают пробкой с обратным холодильником и осторожно нагревают на газовой горелке. В результате гидролиза уксусного ангидрида смесь становится однородной. Ангидриды карбоновых кислот взаимодействуют с водой медленнее, чем хлорангидриды, поэтому реакцию ускоряют нагреванием.

Напишите уравнение и механизм реакции гидролиза ангидрида уксусной кислоты и объясните, почему ангидриды карбоновых кислот гидролизуются в более жестких условиях, чем хлорангидриды.

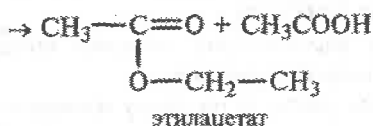
Опыт № 7 АЦИЛИРОВАНИЕ ЭТИЛОВОГО СПИРТА УКСУСНЫМ АНГИДРИДОМ

Реактивы и оборудование: уксусный ангидрид, этиловый спирт, гидрокарбонат натрия; обратные холодильники к пробиркам, водяные бани, пробирки.

В пробирку вносят 2 мл этилового спирта и 1 мл уксусного ангидрида. Пробирку закрывают пробкой с обратным холодильником. Реакционную смесь нагревают на водяной бане ($t = 70\text{--}75^\circ\text{C}$) несколько минут. После охлаждения в пробирку добавляют 1–2 мл воды и нейтрализуют раствор гидрокарбонатом натрия. На поверхности раствора образуется слой этилацетата, обладающего приятным запахом.



уксусный ангидрид



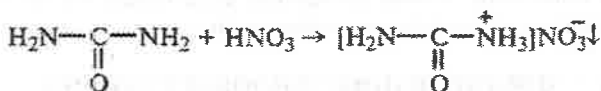
этилацетат

Рассмотрите механизм реакции ацилирования этилового спирта уксусным ангидридом.

Опыт № 8 СВОЙСТВА МОЧЕВИНЫ

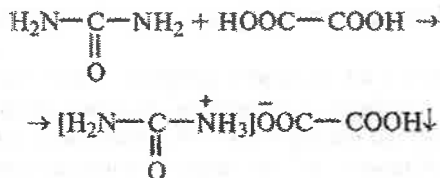
Реактивы и оборудование: мочевины кристаллическая, 20%-ный раствор мочевины, концентрированная азотная кислота, ледяная уксусная кислота, концентрированный раствор гидроксида натрия, насыщенный раствор щавелевой кислоты, насыщенный раствор гидроксида бария, 20%-ный раствор нитрита натрия, 10%-ный раствор гидроксида натрия, 1%-ный раствор сульфата меди, бром, лакмусовая бумага (синяя и красная); лед, пипетки, изогнутые газоотводные трубки, химические стаканы на 100 мл, пробирки.

8.1. Растворимость мочевины в воде и образование ее солей. В пробирку вносят 0,2–0,5 г мочевины и добавляют несколько капель воды до полного ее растворения. По капле раствора наносят на синюю и красную лакмусовую бумагу. Раствор мочевины нейтрален на лакмус. Тем не менее основные свойства мочевины можно обнаружить при взаимодействии ее с кислотами. Полученный концентрированный раствор мочевины делят на две части. К первой части добавляют 2–3 капли концентрированной азотной кислоты, а ко второй – 2–3 капли насыщенного раствора щавелевой кислоты. Через несколько секунд наблюдают выпадение кристаллов солей мочевины:



мочевина

нитрат мочевины

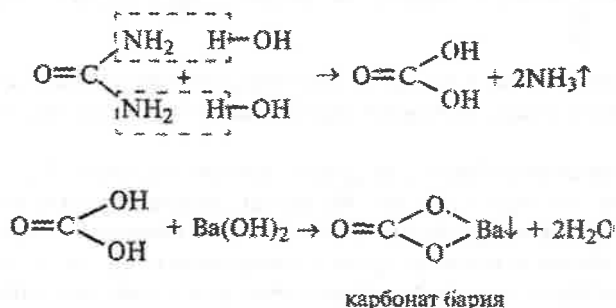


оксалат мочевины

Почему мочевины дает соль только по одной аминогруппе?

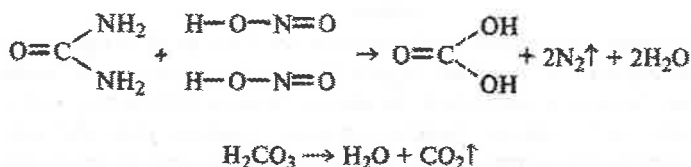
Способность мочевины образовывать труднорастворимую соль с азотной кислотой используют для обнаружения мочевины в моче. В сутки с мочой из организма человека выделяется около 30 г мочевины.

8.2. Гидролиз мочевины. В пробирку вносят 0,1–0,2 г мочевины и добавляют 1–2 мл баритовой воды (насыщенный раствор гидроксида бария). Раствор кипятят до выпадения в осадок карбоната бария. Влажная красная лакмусовая бумажка, поднесенная к отверстию пробирки во время кипячения раствора, синее в связи с выделением аммиака:



В живых организмах гидролиз мочевины происходит под действием фермента уреазы (urea – лат. мочевины).

8.3. Реакция мочевины с азотистой кислотой. В пробирку наливают 1 мл 20%-ного раствора мочевины, 1,5 мл 20%-ного раствора нитрита натрия и 2–3 капли ледяной уксусной кислоты. Пробирку закрывают пробкой с изогнутой газоотводной трубкой, конец которой опускают в пробирку с баритовой водой. Пробирку с реакционной смесью встряхивают и наблюдают интенсивное выделение пузырьков газов – азота и оксида углерода (IV). Последний обнаруживают по помутнению баритовой воды.

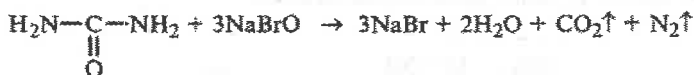


Эта реакция подобна реакции с азотистой кислотой первичных аминов алифатического ряда и аминокислот. Ее также используют для количественного определения мочевины по методу Ван-Слайпа (масса мочевины рассчитывается по объему выделившегося азота).

8.4. Разложение мочевины гипобромитом натрия (тяга). Для приготовления раствора гипобромита натрия в пробирку наливают 1–2 мл концентрированного раствора гидроксида натрия и при охлаждении добавляют 3–4 капли брома. Смесь встряхивают до растворения брома и исчезновения его окраски.

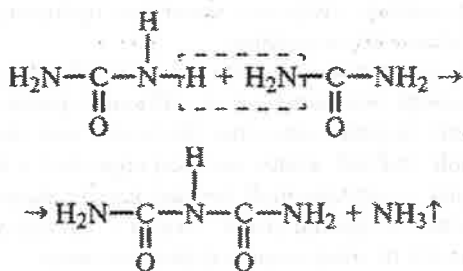


К 1 мл 20%-ного раствора мочевины добавляют по каплям раствор гипобромита натрия. В пробирке наблюдают бурное выделение азота и оксида углерода (IV):



Эта реакция лежит в основе количественного определения мочевины по методу Бородина (массу мочевины рассчитывают по объему выделившегося азота).

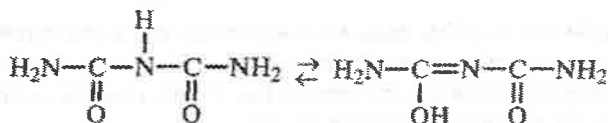
8.5. Образование биурета. В сухую пробирку насыпают 0,2 г мочевины и нагревают ее в пламени горелки. Мочевина сначала плавится, а потом при дальнейшем нагревании разлагается с выделением аммиака, который обнаруживают по посинению влажной красной лакмусовой бумажки, поднесенной к отверстию пробирки, и по запаху. Через некоторое время плавл в пробирке затвердевает, несмотря на продолжающееся нагревание:



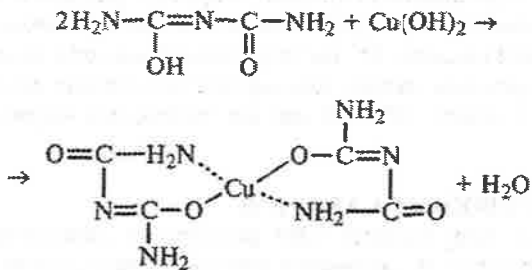
биурет

Пробирку охлаждают, добавляют в нее 2 мл воды и при слабом нагревании растворяют полученный биурет. Когда осадок отстоится, сливают с него раствор биурета и добавляют несколько капель 10%-ного раствора гидроксида натрия и 1–2 капли 1%-ного раствора сульфата меди. Раствор окрашивается в розово-фиолетовый цвет вследствие образования комплексной медной соли биурета.

Схема таутомерных превращений биурета:



Уравнение реакции биурета с гидроксидом меди (II):



КОМПЛЕКСНАЯ МЕДНАЯ СОЛЬ БИУРЕТА

Эта реакция называется биуретовой. Она также является цветной реакцией на пептиды и белки.

Лабораторная работа № 10

АМИНЫ

Цель работы: изучение свойств аминов.

Общие сведения

Производные аммиака, в котором один, два или три атома водорода замещены на органические радикалы, называются аминами. В зависимости от числа замещенных атомов различают первичные, вторичные и третичные амины.

В зависимости от природы органического радикала амины могут относиться к алифатическому, ароматическому или гетероциклическому ряду. А также могут быть смешанными. За счет наличия неподеленной пары электронов у атома азота амины являются основаниями. Большинство из них образуют соли с кислотами.

Многие природные биологически активные вещества содержат аминок-
группу.

Оборудование: изогнутые газоотводные трубки, пробирки, стеклянные лопаточки (микрошпатели), стеклянные палочки, металлические штативы с лапками, спиртовки, лед, пробки к пробиркам.

Реактивы: 0,2М растворы (в капельницах): аммиака, первичного, вторичного и третичного аминов, универсальная индикаторная бумага со шкалой pH, хлорид метиламмония, натронная известь, концентрированная соляная кислота, 3%-ный раствор хлорида железа (III), 3%-ный раствор сульфата меди (II), 10%-ный раствор нитрита натрия, ледяная уксусная кислота, вода (дистил.), β-нафтол, 2М раствор гидроксида натрия, этанол, 15% спиртовой раствор гидроксида натрия, хлороформ, уксусный альдегид. 1% раствор нитро-

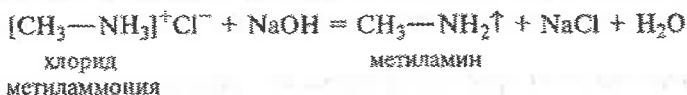
пруссид натрия, 5%-ный карбонат натрия, диэтиловый эфир, концентрированный раствор ферроцианида (II) калия, спиртовой раствор йодистого метила, анилин, лучинки, газетная бумага, хлорная известь, дихромат калия, 10%-ный раствор серной кислоты, 1% раствор соляной кислоты, индикатор Конго, 0,1% раствор гидроксида натрия, фенолфталеин, карбонат меди (II) (сухой), 1%-ный раствор глицина. 10%-ный раствор гидроксида натрия, 1%-ный раствор α -аланина.

Опыт № 1 СВОЙСТВА АМИНОВ

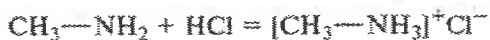
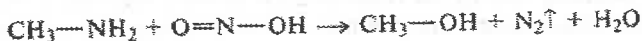
Реактивы и оборудование: 0,2М растворы (в капельницах): аммиака, первичного, вторичного и третичного аминов, универсальная индикаторная бумага со шкалой pH, хлорид метиламмония, натронная известь, концентрированная соляная кислота, 3%-ный раствор хлорида железа (III), 3%-ный раствор сульфата меди (II), 10%-ный раствор нитрита натрия, ледяная уксусная кислота; изогнутые газоотводные трубки, пробирки.

1.1. Сравнение основных свойств первичных, вторичных, третичных аминов и аммиака. На полоски универсальной индикаторной бумаги наносят по капле растворов первичного, вторичного, третичного аминов и аммиака. Сравнивают окраску пятен на индикаторных бумажках со шкалой pH и определяют значение pH исследуемых аминов и аммиака.

1.2. Образование солей аминов. В сухую пробирку помещают 0,5–1 г хлорида метиламмония и 1–2 г натронной извести. Смесь тщательно перемешивают стеклянной палочкой. Пробирку закрывают пробкой с газоотводной трубкой и закрепляют в лапке штатива. Реакционную смесь нагревают на газовой горелке.



К отверстию пробирки, из которой выделяется газообразный метиламин, подносят стеклянную палочку, смоченную концентрированной соляной кислотой. Палочка окутывается туманом:



Метиламин (основание) взаимодействует с соляной кислотой с образованием твердой соли — хлорида метиламмония, частички которой воспринимаются как туман.

В две пробирки наливают по 2 мл 3%-ного раствора хлорида железа (III) и 3%-ного раствора сульфата меди (II). Через оба раствора пропускают газообразный метиламин. В пробирке с хлоридом железа (III) выпадает бурый осадок, в пробирке с сульфатом меди (II) — осадок голубого цвета, который

растворяется в избытке метиламина с образованием комплексной соли ярко-синего цвета.

Метиламин, пропускаемый через водные растворы солей, прекрасно растворяется в воде с образованием гидроксида метиламмония:



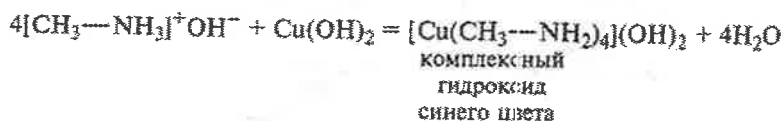
Полученное основание взаимодействует с ионами Fe^{3+} с образованием осадка бурого цвета — гидроксида железа (III):



Реакция между гидроксидом метиламмония и ионами Cu^{2+} протекает аналогичным образом:

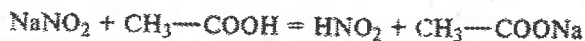
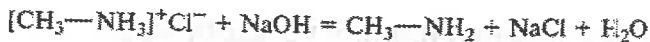


Голубой осадок гидроксида меди (II) растворяется в избытке амина вследствие образования комплексного соединения:



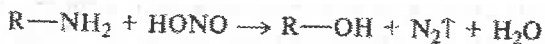
1.3. Взаимодействие первичных аминов с азотистой кислотой. Эту реакцию используют как качественную реакцию на первичные амины алифатического ряда.

В пробирку с 0,2 г хлорида метиламмония приливают 1 мл воды, а затем, после растворения соли, вносят 1 мл 10%-ного раствора нитрита натрия. Смесь тщательно перемешивают. При добавлении к реакционной смеси нескольких капель ледяной уксусной кислоты выделяется азот в виде мелких пузырьков.



Опыт № 2 РЕАКЦИЯ С АЗОТИСТОЙ КИСЛОТОЙ

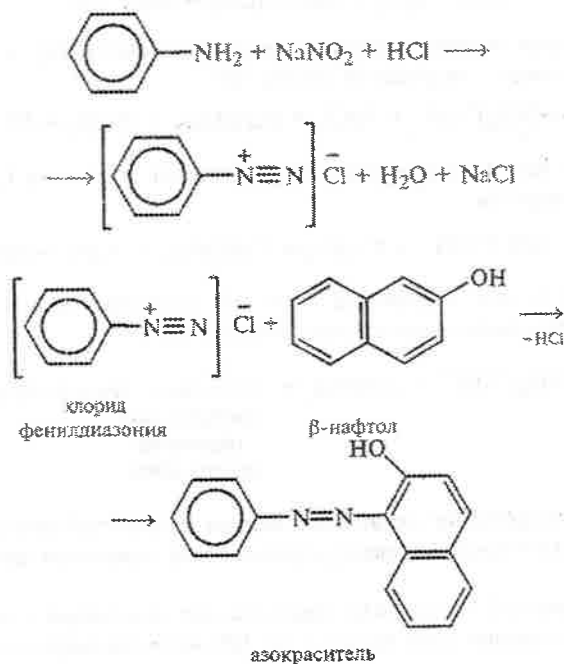
2.1. При взаимодействии первичных алифатических аминов с азотистой кислотой образуются соответствующие спирты и выделяется молекулярный азот:



В пробирке растворяют 0,1 г хлорида метиламмония в 1 мл воды и приливают 1 мл 10%-ного раствора нитрита натрия. После подкисления раствора

ледяной уксусной кислотой начинают выделяться пузырьки молекулярного азота.

2.2. Первичные ароматические амины при взаимодействии с азотистой кислотой превращаются в диазосоединения, которые с фенолами и жирноароматическими аминами образуют яркоокрашенные азокрасители:



К охлажденному раствору, содержащему первичный ароматический амин и соляную кислоту, приливают раствор нитрита натрия. В другом стакане при нагревании растворяют р-нафтол в 2М растворе гидроксида натрия. Первый раствор сливают с 3-нафтолом. Выпадает красно-оранжевый осадок, свидетельствующий о наличии первичного ароматического амина.

Опыт № 3 ИЗОНИТРИЛЬНАЯ РЕАКЦИЯ (тяга)

Первичные алифатические и ароматические амины при взаимодействии с хлороформом и щелочью образуют изонитрилы:

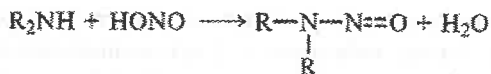
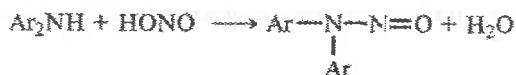


1–2 капли исследуемого вещества растворяют в спирте, добавляют 1 мл 15%-ного спиртового раствора гидроксида натрия и 2–3 капли хлороформа. Смесь нагревают до кипения. Появление сильного неприятного запаха изонитрила (нюхать осторожно) указывает на наличие первичного амина.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ ВТОРИЧНЫХ АМИНОВ

Опыт № 4 РЕАКЦИЯ С АЗОТИСТОЙ КИСЛОТОЙ

Вторичные алифатические и ароматические амины при взаимодействии с азотистой кислотой образуют N-нитрозамины, которые могут быть обнаружены по характерной реакции:



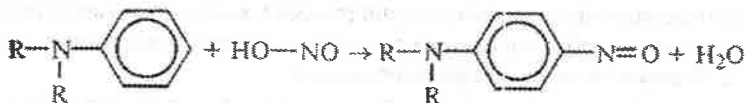
Опыт № 5 РЕАКЦИЯ С НИТРОПРУССИДОМ НАТРИЯ

Вторичные алифатические амины при взаимодействии с уксусным альдегидом и нитропруссидом натрия дают соединения, окрашенные в сине-фиолетовый цвет. 2–3 капли исследуемого вещества смешивают с 2–3 каплями свежеприготовленного 1%-ного раствора нитропрусида натрия, содержащего 10% (по объему) уксусного альдегида. К смеси прибавляют 4–5 капель 5%-ного раствора карбоната натрия. Появление сине-фиолетовой окраски раствора свидетельствует о присутствии вторичного алифатического амина.

КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ ТРЕТИЧНЫХ АМИНОВ

Опыт № 6 РЕАКЦИЯ С АЗОТИСТОЙ КИСЛОТОЙ

Чисто алифатические и чисто ароматические третичные амины с азотистой кислотой не взаимодействуют. Жирно-ароматические третичные амины при обработке азотистой кислотой образуют C-нитрозосоединения:



1–2 капли исследуемого вещества растворяют в пробирке в двойном объеме концентрированной соляной кислоты. Раствор охлаждают на льду и прибавляют двойной объем (3–6 капель) концентрированного раствора нитрита натрия. Смесь закрывают пробкой и сильно встряхивают. Наблюдают ее окрашивание в желто-бурый цвет. В пробирку добавляют 5%-ный раствор карбоната натрия до появления зеленой окраски, а затем приливают 1 мл эфира и встряхивают. Эфирный слой окрашивается в изумрудно-зеленый цвет. Наличие зеленой окраски свидетельствует о присутствии в исследуемом растворе третичного жирно-ароматического амина.

Опыт № 7 РЕАКЦИЯ С КИСЛЫМ ФЕРРОЦИАНИДОМ КАЛИЯ

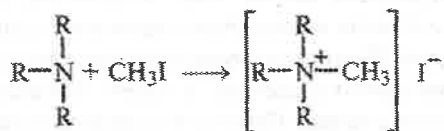
Для всех третичных аминов характерна реакция с комплексными солями, и в том числе с ферроцианидом (II) калия. Кислый ферроцианид алкил-аммония выпадает в осадок:



К 2 каплям исследуемого раствора приливают 2 мл воды и тщательно перемешивают. К смеси добавляют 1–2 мл концентрированного раствора ферроцианида (II) калия и несколько капель соляной кислоты. Выпадает осадок, свидетельствующий о наличии в анализируемом растворе третичного амина.

Опыт № 8 РЕАКЦИЯ С ЙОДИСТЫМ МЕТИЛОМ

Третичные амины при взаимодействии в эквимольных соотношениях со спиртовым раствором йодистого метила дают легко кристаллизующиеся соли алкил- и ариламмония:



Опыт № 9 ЦВЕТНЫЕ РЕАКЦИИ АНИЛИНА

9.1. Взаимодействие с лигнином

В пробирку помещают 1 мл анилина, 5 мл воды и по каплям добавляют соляную кислоту до образования прозрачного раствора солянокислого анилина. Одну каплю этого раствора наносят на полоску газетной бумаги, наблюдают появление желто-оранжевого окрашивания. Лучинка, опущенная в раствор гидрохлорида анилина также окрашивается в желто-оранжевый цвет.

Окрашивание обусловлено присутствием в бумаге и древесине лигнина.

9.2. Взаимодействие с хлорной известью

Одну каплю приготовленного раствора гидрохлорида анилина и одну каплю хлорной извести наносят на предметное стекло. Появляется красно-фиолетовое окрашивание, переходящее в синий цвет.

9.3. Взаимодействие с дихроматом калия

Одну каплю приготовленного раствора солянокислого анилина наносят на предметное стекло, добавляют 1 каплю раствора дихромата калия и 1 каплю раствора серной кислоты. Через некоторое время появляется темно-зеленое окрашивание, переходящее в синее, а затем в черное.

Эти реакции основаны на легкой окисляемости анилина. Конечным продуктом является «черный анилин» – краситель для хлопчатобумажных тканей и меха.

Опыт № 10 АМФОТЕРНЫЕ СВОЙСТВА α -АМНОКИСЛОТ

На полоску универсальной индикаторной бумаги нанесите стеклянной палочкой каплю 1% раствора α -аланина. Изменилась ли окраска индикаторной бумаги?

В две пробирки поместите по 3 капли 1% водного раствора α -аланина. В 1-ю пробирку добавьте по каплям 0,1% раствор хлороводородной кислоты, подкрашенный индикатором конго в синий цвет (на общем столе), а во 2-ю – 0,1% раствор гидроксида натрия, подкрашенный фенолфталеином (на общем столе). Какие наблюдаются изменения в окраске растворов?

Опыт № 11 ОБРАЗОВАНИЕ ВНУТИКОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ α -АМНОКИСЛОТ

В пробирку поместите 1 лопаточку сухого карбоната меди(II) и добавьте 1 мл 1% раствора глицина. Пробирку нагрейте, отметьте появление окрашивания. Полученный раствор осторожно слейте с осадка в другую пробирку и добавьте в нее 1–2 капли 10% раствора гидроксида натрия.

Лабораторная работа № 11 ЭЛЕКТРОННАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ

Цель работы: овладеть навыками использования спектральной информации для решения задач, связанных с идентификацией и анализом органических соединений.

Общие сведения

При поглощении молекулой вещества электромагнитного излучения, соответствующего ультрафиолетовой (180–400 нм) и видимой (400–800 нм) областям спектра, происходит переход валентных электронов с занятых орбитой основного электронного состояния на вакантные орбитали возбужденного состояния. Энергия электронного перехода ΔE связана с частотой электромагнитного излучения ν и длиной волны λ соотношением

$$\Delta E = h\nu = hc/\lambda,$$

где h – постоянная Планка; c – скорость света.

Электронный спектр записывается в виде графика зависимости интенсивности поглощения (оптической плотности A) от длины волны λ , выражаемой в нм, или волнового числа ν ($\nu = 1/\lambda$), выражаемого в см^{-1} . Для монохроматического излучения величина вычисляется по формуле

$$A = \lg I_0 / I$$

где I_0 – интенсивность падающего, а I – интенсивность прошедшего через вещество излучения.

По закону Бугера-Ламберта-Бера зависимость между величинами оптической плотности и молярной концентрацией поглощающего вещества в растворе выражается в следующем виде:

$$A = \varepsilon c l,$$

где c – концентрация, моль/л; l – толщина поглощающего слоя, см; ε – молярный коэффициент погашения (молярная экстинкция).

Молярный коэффициент погашения представляет собой оптическую плотность одномолярного раствора вещества при толщине слоя 1 см.

Характеристикой электронных спектров поглощения в УФ- и видимой областях, не зависящей от концентрации и длины кюветы, является график в координатах ε (или $\lg \varepsilon$) и λ (или ν). При описании веществ часто приводят только значения длины волны и интенсивности в максимуме полосы поглощения (λ_{max} , ε).

Оборудование: УФ-спектрофотометр, аналитические весы, микропипетки (на 1 мл), градуированные пробирки, стаканы на 50 мл.

Реактивы: ацетоуксусный эфир, этанол.

Экспериментальная часть

Типовая задача

Экспериментально установите соотношение енольной и кетонной форм в таутомерном равновесии ацетоуксусного эфира в растворе этанола.

Навеску ацетоуксусного эфира около 40 мг (точное значение) растворите в 2 мл этанола. Полученный раствор разбавьте в 50 раз (к 0,1 мл исходного раствора добавьте 4,9 мл этанола). Рассчитайте молярную концентрацию ацетоуксусного эфира в полученном этанольном растворе (должна быть около $3 \cdot 10^{-4}$ моль/л).

Определите на УФ-спектрофотометре оптические плотности полученного раствора в кювете длиной 1 см в интервале длин волн 240–252 нм (в кювете сравнения – этанол). Если работа производится на нерегистрирующих спектрофотометрах СФ-4 или СФ-16, то записывают значения оптических плотностей с «шагом» 1 нм. Для максимума полосы поглощения вычислите молярный коэффициент погашения по формуле $\varepsilon = \frac{A}{cl}$. Зная, что значение мо-

лярного коэффициента погашения енольной формы равно 16000, рассчитайте массовую долю (%) енольной формы в равновесной смеси ацетоуксусного эфира в этаноле из соотношения экспериментально полученного значения ε этанольного раствора ацетоуксусного эфира и значения ε_{max} енольной формы.

Задачи для самостоятельного решения

1. Рассчитайте соотношение енольной и кетонной форм ацетоуксусного эфира для его растворов в гексане, эфире и воде, исходя из следующих спектральных данных для енольной формы: в гексане – $\lambda_{\text{max}} 244 \text{ нм}$ ($\varepsilon 8100$); ди-

этиловом эфире – λ_{max} 244 нм (ϵ 5100); воде – λ_{max} 255 нм (ϵ 120). По результатам расчета и ранее проделанного опыта сделайте вывод о влиянии полярности растворителя на соотношение таутомерных форм ацетоуксусного эфира.

2. Молярный коэффициент поглощения ϵ_{max} енольной формы ацетилацетона (пентандиона-2,4) равен 12500. Рассчитайте соотношение енольной и кетонной форм ацетилацетона в равновесной смеси в гексане, этаноле и воде, исходя из следующих спектральных данных для енольной формы: в гексане – λ_{max} 269 нм (ϵ 12100); этаноле – λ_{max} 273 нм (ϵ 10500); воде – λ_{max} 277 нм (ϵ 1900). Какое влияние оказывает растворитель на соотношение таутомерных форм ацетилацетона?

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Руководство к лабораторным занятиям по органической химии / под ред. Н. А. Тюкавиной. – М. : Дрофа, 2003.
2. Грандберг, И. И. Органическая химия : практические работы и семинарские занятия / И. И. Грандберг. – М. : Дрофа, 2001.
3. Иванов, В. Г. Практикум по органической химии / В. Г. Иванов, О. Н. Гева, Ю. Г. Гаверова. – М. : ACADEMIA, 2000.
4. Ванина, Г. Е. Биоорганическая химия : методические рекомендации к лабораторному практикуму для студентов медицинского факультета / Г. Е. Ванина, Г. А. Перистая, Ю. П. Перелыгин. – Пенза : Изд-во ПГУ, 2003.
5. Программа-стандарт.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

*Методические указания к лабораторному практикуму
для студентов специальности 040500 «Фармация»*

Технический редактор *А. Г. Темникова*

Подписано в печать 30.06.09. Формат 60×84¹/₁₆.

Усл. печ. л. 3,72.

Заказ № 155. Тираж 150.

Информационно-издательский центр ПГУ
Пенза, Красная, 40, т.: 56-47-33

19

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
Государственное образовательное учреждение
высшего профессионального образования
«ПЕНЗЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

*Методические указания к лабораторному практикуму
для студентов специальности 040500 «Фармация»*

Пенза ИИЦ ПГУ 2009

