

МИНИСТЕРСТВО ЗДРАВООХРАНЕНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ
БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ МЕДИЦИНСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
КАФЕДРА БИООРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

О. Н. РИНЕЙСКАЯ, В. В. ПИНЧУК

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Практикум



Минск БГМУ 2012

УДК 547(076.5) (075.8)
ББК 24.2 я73
P51

Рекомендовано Научно-методическим советом университета в качестве
практикума 30.05.2012 г., протокол № 8

Рецензенты: д-р биол. наук, проф. Е. В. Барковский; д-р мед. наук, проф. А.Д. Таганович

Ринейская, О. Н.
P51 Органическая химия : практикум / О. Н. Ринейская, В. В. Пинчук. – Минск : БГМУ, 2012. – 134 с.

ISBN 978-985-528-627-2.

Издание содержит методические рекомендации для подготовки к лабораторным занятиям по органической химии.

Предназначено для студентов 2-го курса фармацевтического факультета.

УДК 547(076.5) (075.8)
ББК 24.2 я73

ISBN 978-985-528-627-2

© Оформление. Белорусский государственный
медицинский университет, 2012

УЧЕБНО-УЧЕТНАЯ КАРТА

студента _____ гр. фармацевтического факультета _____ (ФИО)

1 семестр

| Уч. нед. | Тема лабораторного занятия | Дата занятия | Оценка | Подпись преподавателя | Дата отработки |
|----------|--|--------------|--------|-----------------------|----------------|
| 1. | Введение в практикум. Классификация, номенклатура и структурная изомерия органических соединений | | | | |
| 2. | Электронное строение органических соединений. Взаимное влияние атомов в молекуле | | | | |
| 3. | Пространственное строение органических молекул. Стереои́зомерия | | | | |
| 4. | Кислотно-основные свойства органических соединений. Классификация органических реакций | | | | |
| 5. | Контрольная работа № 1: Основы строения органических соединений | | | | |
| 6. | Физико-химические методы идентификации соединений. Электронная, инфракрасная спектроскопия, ЯМР-спектроскопия | | | | |
| 7. | Непредельные углеводороды. Синтетические полимеры | | | | |
| 8. | Ароматические углеводороды | | | | |
| 9. | Коллоквиум № 1: Строение, реакционная способность и идентификация углеводов УИРС-1 | | | | |
| 10. | Галогенопроизводные углеводов | | | | |
| 11. | Спирты, фенолы, тиолы | | | | |
| 12. | Простые эфиры, сульфиды | | | | |
| 13. | Контрольная работа № 2: Строение, реакционная способность и идентификация галогено-, гидроксипроизводных углеводов, простых эфиров, тиолов, сульфидов. УИРС-2 | | | | |
| 14. | Амины, азо- и диазосоединения | | | | |
| 15. | Альдегиды, кетоны | | | | |
| 16. | Контрольная работа № 3: Строение, реакционная способность и идентификация аминов, альдегидов и кетонов. УИРС-3 | | | | |
| 17. | Карбоновые кислоты и их функциональные производные | | | | |
| 18. | Функциональные производные угольной кислоты. Сульфоновые кислоты и их функциональные производные | | | | |
| 19. | Зачет. УИРС-4: Идентификация углеводов и их производных | | | | |

УЧЕБНО-УЧЕТНАЯ КАРТА

2 семестр

| Уч. нед. | Тема лабораторного занятия | Дата занятия | Оценка | Подпись преподавателя | Дата отработки |
|----------|---|--------------|--------|-----------------------|----------------|
| 1. | Аминокислоты. Пептиды, белки. Аминоспирты и аминофенолы | | | | |
| 2. | Гидрокси-, фенол-, оксокарбоновые кислоты | | | | |
| 3. | Контрольная работа № 4: Карбоновые кислоты, их функциональные производные. Гетерофункциональные соединения. УИРС-5 | | | | |
| 4. | Моносахариды | | | | |
| 5. | Олиго- и полисахариды. Коллоквиум № 2: Углеводы. УИРС-6 | | | | |
| 6. | Пятичленные ароматические гетероциклические соединения | | | | |
| 7. | Шестичленные гетероциклические соединения | | | | |
| 8. | Конденсированные гетероциклы. Алкалоиды | | | | |
| 9. | Контрольная работа № 5: Гетероциклические соединения. УИРС-7 | | | | |
| 10. | Омыляемые липиды. Терпены и терпеноиды | | | | |
| 11. | Стероиды Контрольная работа № 6: Нуклеозиды, нуклеотиды. Омыляемые липиды. Терпены, терпеноиды. Стероиды | | | | |
| 12. | Органический синтез. Разделение и очистка веществ с помощью экстракции | | | | |
| 13. | Очистка вещества методами кристаллизации и возгонки | | | | |
| 14. | Определение физических констант вещества: температуры плавления и кипения | | | | |
| 15. | Очистка вещества методом перегонки. Определение показателя преломления | | | | |
| 16. | Итоговое занятие по практическим навыкам: Приемы и методы работы с органическим веществом. УИРС-8 | | | | |

ТРЕБОВАНИЯ, ПРЕДЪЯВЛЯЕМЫЕ КАФЕДРОЙ К СТУДЕНТУ

1. Студент **должен соблюдать правила техники безопасности** в аудиториях кафедры, выполнять правила внутреннего распорядка УО «БГМУ».
2. На лабораторных занятиях студент должен быть в халате, иметь рабочую тетрадь.
3. Пропущенные занятия должны быть отработаны в течение **2-х недель после пропуска**. Студент, не отработавший в течение 2-х недель пропущенные лабораторные занятия, к последующим занятиям, итоговым занятиям и зачету не допускается.
4. Во время работы в учебном практикуме необходимо соблюдать дисциплину и порядок, за поддержание которых отвечает дежурный по группе и староста группы.
5. Запрещается вносить в учебный практикум верхнюю одежду.
6. Запрещается принимать пищу в учебном практикуме.
7. Рабочее место следует содержать в чистоте и порядке, не загромождая его посторонними предметами.
8. В учебной аудитории запрещается выполнение любых экспериментальных работ, не связанных с выполнением учебного задания.
9. Запрещается выполнять лабораторные опыты в отсутствие преподавателя.
10. По окончании работы необходимо: вымыть химическую посуду, навести порядок на рабочем месте, выключить светильники.
11. Все вопросы по технике безопасности, возникшие в процессе работы, следует немедленно выяснять у преподавателя или лаборанта.

С требованиями кафедры ознакомлен(а) _____ 20__ г. _____

(подпись)

1 СЕМЕСТР

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ № 1

ТЕМА: ВВЕДЕНИЕ В ПРАКТИКУМ. КЛАССИФИКАЦИЯ, НОМЕНКЛАТУРА И СТРУКТУРНАЯ ИЗОМЕРИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ЦЕЛЬ ЗАНЯТИЯ: 1. сформировать представления о химических реактивах, необходимом наборе посуды и оборудования химической лаборатории; знания безопасной работы в химической лаборатории;

2. углубить знания основных принципов классификации и номенклатуры органических соединений;

3. сформировать навыки составления названий по формуле и написания структурных формул по названию.

ЛИТЕРАТУРА¹

[1] С. 10-39, [3] С. 8-35, 205-207

ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ К ЗАНЯТИЮ

1. Предмет и задачи органической химии.
2. Правила безопасной работы в химической лаборатории. Правила безопасности при работе с химической посудой и пробирками, кислотами и щелочами, легко воспламеняющимися жидкостями, металлическим натрием.
3. Оказание первой помощи при несчастных случаях.
4. Химическая посуда: виды лабораторного стекла, виды лабораторной посуды.
5. Лабораторное оборудование.
6. Классификация органических соединений по строению углеродного скелета.
7. Классификация органических соединений по наличию в молекуле функциональных групп.
8. Общие положения номенклатуры IUPAC. Заместительная номенклатура. Радикально-функциональная номенклатура.

¹ Список литературы см. на с. 133.

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ № 2

ТЕМА: ЭЛЕКТРОННОЕ СТРОЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. ВЗАИМНОЕ ВЛИЯНИЕ АТОМОВ В МОЛЕКУЛЕ

ЦЕЛЬ ЗАНЯТИЯ: 1. сформировать знания особенностей электронного строения атомов углерода и гетероатомов с пиррольным и пиридиновым строением, сопряженных систем, соединений с ароматическим строением;

2. сформировать знания причин, условий и результатов проявления взаимного влияния атомов в молекуле;

3. сформировать навыки определения по структурной формуле особенностей электронного строения атомов и молекул, электронных эффектов атомов и групп атомов, распределения электронной плотности в молекуле.

ЛИТЕРАТУРА

[1] С. 39-74, [3] С. 207-210

ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ К ЗАНЯТИЮ

1. Метод гибридизации атомных орбиталей и электронная конфигурация атомов.
2. Типы химических связей. Ковалентные σ - и π -связи и их характеристики.
3. Донорно-акцепторные связи.
4. Водородная связь.
5. Сопряжение. Виды сопряжения (π - π , ρ - π). Энергия сопряжения. Сопряженные системы с открытой цепью.
6. Сопряженные системы с замкнутой цепью. Ароматичность. Критерии ароматичности.
7. Теория резонанса.
8. Взаимное влияние атомов в молекулах органических соединений. Индуктивный и мезомерный эффекты.

9. Электронодонорные и электроноакцепторные заместители. Распределение электронной плотности в молекуле.

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ № 3

ТЕМА: ПРОСТРАНСТВЕННОЕ СТРОЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ. СТЕРЕОИЗОМЕРИЯ

ЦЕЛЬ ЗАНЯТИЯ: 1. сформировать знания о конфигурации и конформациях как способах описания пространственного строения молекулы, видах стереоизомерии, связи пространственного строения молекулы с биологической активностью вещества;

2. сформировать навыки прогнозирования особенностей пространственного строения молекулы по ее структурной формуле.

ЛИТЕРАТУРА

[1] С. 88-138, [3] С. 210-213

ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ К ЗАНЯТИЮ

1. Основные понятия стереохимии – конфигурация и конформации.
2. Способы изображения пространственного строения молекул: молекулярные модели, стереохимические формулы, проекционные формулы Фишера и Ньюмена.
3. Конфигурационная стереоизомерия: энантиомерия, диастереомерия (σ -, π -).
4. Хиральность. Хиральные молекулы, асимметрический атом углерода. Стереоизомерия молекул с одним центром хиральности. Энантиомеры.
5. Стереохимическая номенклатура: относительная D, L- и R, S- системы обозначения конфигурации.
6. Оптическая активность энантиомеров. Поляриметрия.
7. Рацемические смеси. Методы разделения рацемических смесей.
8. Стереоизомерия молекул с двумя и более центрами хиральности. Диастереомерия. Мезоформа.

9. π -Диастереомерия. E, Z-стереохимическая номенклатура.
10. Конформационная изомерия. Конформации этана и бутана, их сравнительная энергетическая характеристика.
11. Конформации циклоалканов: циклопропана, циклобутана, циклопентана и циклогексана. Угловое напряжение. Конформация *кресла*, инверсия цикла. 1,3-Диаксиальное взаимодействие.
12. Роль пространственного строения в проявлении биологической активности.

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ № 4

ТЕМА: КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. КЛАССИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕКЦИЙ

- ЦЕЛЬ ЗАНЯТИЯ:**
1. сформировать знания об основных теориях кислотности и основности органических соединений, изучить факторы, влияющие на их выраженность;
 2. сформировать навыки прогнозирования кислотно-основных свойств соединений по их структурной формуле.

ЛИТЕРАТУРА

[1] С. 138-156, [3] С. 213-218

Вопросы для подготовки к занятию

1. Кислоты и основания Бренстеда. Типы органических кислот (-ОН, -SH, -NH и -СН кислоты) и оснований (π -основания, n-основания).
2. Количественная и качественная характеристика силы органических кислот.
3. Факторы, определяющие кислотность и основность.
4. Амфотерные свойства органических соединений.
5. Кислоты и основания Льюиса. Теория жестких и мягких кислот и оснований. Понятия *субстрат*, *реагент*. Типы реагентов.

6. Классификация органических реакций по характеру изменений связей в субстрате и реагенте.
7. Классификация органических реакций по направлению реакции.
8. Классификация органических реакций по числу молекул, принимающих участие в стадии, определяющей скорость реакции.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА:

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И КАЧЕСТВЕННЫЙ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

Опыт 1. Получение этоксида натрия и его гидролиз

В сухую пробирку поместите 10 капель этанола* и пинцетом внесите маленький кусочек металлического натрия*, предварительно досуха отжатого от керосина между листами фильтровальной бумаги. Прикрыв пробирку пробкой, соберите выделяющийся водород. Поднесите пробирку к пламени горелки и уберите пробку. Смесь водорода с воздухом сгорает с характерным «лающим» звуком.

Белый осадок этоксида натрия растворите в 3-4 каплях этанола* и добавьте 1 каплю 1% фенолфталеина*. Индикатор остается бесцветным. После добавления в пробирку 1-2 капель воды появляется малиновое окрашивание.

Вопросы и задания

1. Напишите схемы реакций получения этоксида натрия и его гидролиза. Почему вода разлагает этоксид натрия?
2. Какое свойство спиртов проявляется в реакции их с металлическим натрием? Вступает ли этанол во взаимодействие с гидроксидом натрия?
3. Можно ли с помощью индикаторов обнаружить кислотные свойства этанола?
4. Почему спирты взаимодействуют с натрием медленнее, чем вода?

Опыт 2. Получение феноксида натрия и разложение его кислотой

В пробирку поместите 10 капель эмульсии фенола* с водой *, встряхните. К мутной эмульсии добавьте по каплям 10%-й раствор гидроксида натрия (21) до образования прозрачного раствора. При подкислении этого раствора несколькими каплями 10%-й серной кислоты (23), наблюдается помутнение.

Вопросы и задания

1. Напишите схему реакции получения феноксида натрия. Почему в отличие от спиртов фенол способен взаимодействовать с гидроксидом натрия?
2. Почему при добавлении серной кислоты к раствору феноксида натрия наблюдается помутнение? Напишите схему происходящей реакции.
3. Почему в отличие от этоксида натрия феноксид натрия не разлагается водой?

Опыт 3. Обнаружение кислотных свойств стеариновой кислоты

Окислительно-восстановительная реакция между йодидом и йодатом, протекающая с выделением йода в слабокислой среде, используется для открытия таких слабых органических кислот, как высшие жирные кислоты (пальмитиновая, стеариновая и т.п.). Эти кислоты нельзя обнаружить с помощью кислотно-основных индикаторов.

В каждую из двух пробирок внесите по 2 капли 10%-го раствора йодида калия (20) и 4%-го раствора йодата калия (1). Затем в одну из них добавьте 2 капли 10%-го спиртового раствора стеариновой кислоты*. Нагрейте обе пробирки в течение 1 мин на кипящей водяной бане. После охлаждения внесите в каждую пробирку по 2 капли раствора крахмального клейстера*. Сравните окраску растворов в обеих пробирках.

Вопросы и задания

1. Напишите схему окислительно-восстановительной реакции между йодидом калия и йодатом калия.

2. Какую роль играет в этой окислительно-восстановительной реакции стеариновая кислота?
3. Можно ли обнаружить протекание реакции без использования раствора крахмального клейстера?

Опыт 4. Основные свойства алифатических и ароматических аминов

В две пробирки внесите по 2 капли воды*. В первую пробирку поместите 1 каплю анилина*, во вторую- 1 каплю диэтиламина* и взболтайте. С помощью универсальной индикаторной бумаги или красного лакмуса определите приблизительное значение pH растворов в обеих пробирках.

В первую пробирку к эмульсии анилина в воде добавьте 1 каплю 10%-й хлороводородной кислоты (9). Содержимое пробирки становится прозрачным. Во вторую пробирку к раствору диэтиламина прибавьте 3 капли насыщенного водного раствора пикриновой кислоты (5), перемешайте и поместите пробирку в стакан с холодной водой. Через некоторое время выпадает осадок пикрата диэтиламина.

Вопросы и задания

1. Сравните основность диэтиламина и анилина и их растворимость в воде.
2. Почему при добавлении хлороводородной кислоты к эмульсии анилина исчезает помутнение? Напишите схему происходящей реакции.
3. Напишите схему реакции диэтиламина с пикриновой кислотой (2,4,6-тринитрофенолом).

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ № 5

КОНТРОЛЬНАЯ РАБОТА № 1: ОСНОВЫ СТРОЕНИЯ

ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Цель занятия: систематизировать знания по основам строения органических соединений.

ЛИТЕРАТУРА

[1] С. С. 10-73, 88-156

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ № 6

ТЕМА: ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИДЕНТИФИКАЦИИ СОЕДИНЕНИЙ. ЭЛЕКТРОННАЯ, ИНФРАКРАСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ, ЯМР-СПЕКТРОСКОПИЯ

ЦЕЛЬ ЗАНЯТИЯ: 1. сформировать знания основ электронной и инфракрасной спектроскопии, ЯМР-спектроскопии;
2. сформировать навыки прогнозирования по химической формуле соединения возможности применения для его исследования УФ- и/или ИК-спектроскопии, интерпретации УФ- и ИК-, ЯМР-спектров соединений.

ЛИТЕРАТУРА

[3] С. 85-141, [4] С. 99-131

Вопросы для подготовки к занятию

1. Методы установления строения молекул.
2. Общие положения оптической спектроскопии.
3. Спектр электромагнитных волн.
4. Инфракрасная спектроскопия. Типы колебаний атомов в молекуле (валентные, деформационные). Характеристические частоты.
5. Ультрафиолетовая спектроскопия и спектроскопия в видимой области. Типы электронных переходов.
6. Хромофорные группы. Смещение полос поглощения (бато- и гипсохромные сдвиги), их причины; гипер- и гипохромные эффекты.
7. Растворители в электронной спектроскопии.
8. Ядерный магнитный резонанс. Протонный магнитный резонанс.
9. Эффект экранирования. Химический сдвиг.

10. Зависимость химического сдвига протонов от электронодонорных и электроноакцепторных свойств, связанных с ним атомов и групп атомов.

11. Масс-спектрометрия, природа спектра. Основные типы фрагментации молекулы. Определение молекулярной массы и молекулярной формулы.

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ № 7

ТЕМА: НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ. СИНТЕТИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ

ЦЕЛЬ ЗАНЯТИЯ: 1. сформировать на основе понимания особенностей электронного строения непредельных углеводородов знания их реакционной способности и возможностей идентификации;

2. сформировать навыки прогнозирования реакционной способности разных соединений в одноступенчатых реакциях; записи схем реакций и механизма A_E ; экспериментального выполнения качественных реакций; прогнозирования возможности применения спектральных методов для идентификации непредельных углеводородов.

ЛИТЕРАТУРА

[1] С. 182-247, [3] С. 223-230

Вопросы для подготовки к занятию

1. Общая характеристика алкенов. Физические свойства.
2. Химические свойства:
 - a. реакции электрофильного присоединения, их механизм;
 - b. реакции радикального присоединения;
 - c. реакции радикального аллильного замещения;
 - d. окисление (гидроксилирование, озонирование, эпоксицирование);
 - e. восстановление.
3. Идентификация алкенов.

4. Общая характеристика алкадиенов. Физические свойства.
5. Химические свойства сопряженных диенов:
 - a. реакции электрофильного присоединения
 - b. реакции с диенофилами (диеновый синтез)
6. Общая характеристика алкинов. Физические свойства.
7. Химические свойства:
 - a. реакции электрофильного присоединения;
 - b. реакции нуклеофильного присоединения;
 - c. кислотные свойства;
 - d. реакции окисления и восстановления.
8. Идентификация алкинов.
9. Общая характеристика синтетических полимеров.
10. Реакции полимеризации, представление о механизмах полимеризации. Полимеризация виниловых соединений.
11. Полимеризация диеновых соединений.
12. Представление о стереорегулярном строении полимеров.
13. Отдельные представители полимеров. Полиэтилен, полипропилен, полистирол, поливинилхлорид, поливиниловый спирт, тефлон, каучуки.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА:

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И КАЧЕСТВЕННЫЙ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

Опыт 1. Получение и химические свойства этилена

Получение. В пробирку 1 поместите 10 капель концентрированной серной кислоты*, 6 капель этанола* и несколько крупинок оксида алюминия Al_2O_3 *. Закройте пробирку пробкой с газоотводной трубкой и закрепите пробирку в лапке штатива. Нагревайте пробирку 1 сначала медленно, затем усильте нагревание. Подожгите выделяющийся газ у конца газоотводной трубки и отметьте свечение пламени. Временно отставьте горелку и прекратите нагревание.

Бромирование. В пробирку 2 поместите 6 капель бромной воды*. Опустите в нее газоотводную трубку так, чтобы конец трубки был погружен в бромную воду. Осторожно нагрейте реакционную смесь в первой пробирке. Как только бромная вода обесцветится, уберите пробирку 2.

Окисление. В пробирку 3 поместите 1 каплю 2%-ного раствора перманганата калия (14) и 5 капель воды, опустите в нее конец газоотводной трубки. Нагрейте пробирку 1. Наблюдается обесцвечивание раствора перманганата калия.

Вопросы и задания

1. Напишите схемы реакций получения, бромирования и мягкого окисления (гидроксилирования) этилена.
2. О чем свидетельствует наблюдаемое в опыте обесцвечивание бромной воды и раствора перманганата калия?

Опыт 2. Получение и химические свойства ацетилена

Получение. В пробирку 1 поместите кусочек карбида кальция*, добавьте 10-12 капель воды. Сразу же начинается выделение газообразного ацетилена. Закройте пробирку пробкой с газоотводной трубкой и закрепите в штативе. Подожгите выделяющийся ацетилен у конца газоотводной трубки и отметьте свечение пламени. Погасите пламя.

Бромирование. В пробирку 2 поместите 6 капель бромной воды* и опустите в нее конец газоотводной трубки. Происходит обесцвечивание бромной воды.

Окисление. В пробирку 3 поместите 1 каплю 2%-го раствора перманганата калия (14), 6 капель воды и опустите в нее конец газоотводной трубки. Происходит обесцвечивание раствора перманганата калия.

Образование ацетиленида меди. Удалите пробирку 3 и выньте пробку с газоотводной трубкой из пробирки 1. Внесите в отверстие пробирки 1 полоску фильтровальной бумаги, смоченной аммиачным раствором хлорида меди(I)*.

На бумаге появляется красновато-коричневое окрашивание, свидетельствующее об образовании ацетиленида меди(I).

По окончании выделения ацетилена в пробирку 1 добавьте 1 каплю 1%-го спиртового раствора фенолфталеина*. При этом появляется малиновое окрашивание.

В фармацевтическом анализе реакция с аммиачным раствором хлорида меди (I) используется для установления подлинности некоторых лекарственных веществ, содержащих концевую тройную связь.

Вопросы и задания

1. Напишите схемы реакции получения ацетилена и качественных реакций, выполненных в этом опыте.
2. Объясните причину наличия в первой пробирке щелочной среды, обнаруживаемой с помощью фенолфталеина.
3. О чем свидетельствует в наблюдаемом опыте обесцвечивание бромной воды и раствора перманганата калия?
4. Напишите схему реакции этинилэстрадиола с аммиачным раствором хлорида меди (I) на примере соответствующего фрагмента молекулы.



ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ № 8

ТЕМА: АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

ЦЕЛЬ ЗАНЯТИЯ: 1. сформировать на основе понимания особенностей электронного строения аренов знания их реакционной способности и возможностей идентификации;

2. сформировать навыки записи схем реакций замещения, присоединения, окисления аренов; прогнозирования влияния заместителя на реакционную способность арена в S_E реакции и ориентирующего действия заместителя; экспериментального выполнения реакций аренов, анализа наблюдаемых изменений с целью идентификации.

ЛИТЕРАТУРА

[1] С. 249-297, [3] С. 230-237

ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ К ЗАНЯТИЮ

1. Общая характеристика ароматических углеводородов. Физические свойства.
2. Химические свойства моноядерных аренов:
 - a. механизм реакции электрофильного замещения в ароматическом кольце;
 - b. реакции галогенирования, сульфирования, нитрования, алкилирования и ацилирования аренов;
 - c. влияние заместителей на ориентацию и скорость реакции электрофильного замещения. Ориентанты I и II рода;
 - d. реакции, протекающие с потерей ароматичности: гидрирование, присоединение хлора;
 - e. реакции боковых цепей в алкилбензолах.
3. Конденсированные арены. Нафталин: реакции электрофильного замещения (сульфирование, нитрование), ориентация замещения.
4. Восстановление и окисление нафталина.
5. Отдельные представители (нафталин, антрацен, фенантрен, тетрацен, 3,4-бензопирен).
6. Идентификация аренов.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА:

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И КАЧЕСТВЕННЫЙ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

Опыт 1. Отношение бензола и толуола к бромной воде

В две пробирки поместите по 3 капли бромной воды*, затем в одну пробирку добавьте 2 капли бензола*, а во вторую – 2 капли толуола* и встряхните. Произошла ли реакция? (Признаком реакции является исчезновение желтого окрашивания).

Вопросы и задания

1. Галогенируются ли бензол и его гомологи бромной водой?
2. Приведите пример соединения, которое обесцвечивает бромную воду в обычных условиях, и запишите схему соответствующей реакции.
3. Как нужно изменить условия реакции, чтобы бензол и толуол реагировали с бромом? Приведите схемы реакций, их условия. Сравните скорость реакций бензола и толуола с бромом.

Опыт 2. Отношение бензола и толуола к окислению в растворе

В две пробирки поместите по 2 капли 2% KMnO_4 (14) и 2 капли H_2O , затем в одну из пробирок добавьте 2 капли бензола*, а во вторую – 2 капли толуола* и встряхните. Произошла ли реакция? (Признаком реакции является исчезновение розово-фиолетового окрашивания).

Добавьте в обе пробирки по 1-2 капли 10% H_2SO_4 (23) и нагрейте. В какой из пробирок произошла реакция?

Вопросы и задания

1. В каких условиях толуол окисляется в растворе? Запишите схему реакции окисления толуола.
2. Объясните причину разной устойчивости бензола и его гомологов к окислению.

Опыт 3. Нитрование бензола

В пробирку поместите 1 лопаточку нитрата аммония (11) и растворите его в 1 мл концентрированной серной кислоты*. В пробирку добавьте 3-4 капли бензола* и нагревайте пробирку в пламени горелки в течение 5-7 мин. При хорошем перемешивании бензол растворяется. Вылейте жидкость в другую пробирку с холодной водой, при этом выпадает белый осадок.

Вопросы и задания

1. Напишите схему реакции получения нитробензола из бензола. По какому механизму протекает эта реакция?

Опыт 4. Сульфирование бензола и его гомологов

В три пробирки поместите по 10 капель соответственно бензола*, толуола* и *n*-ксилола*. Добавьте в каждую пробирку по 1мл концентрированной серной кислоты* и подсоедините к воздушным холодильникам. Нагревайте на водяной бане (60-80°C) при частом и сильном встряхивании. Углеводороды сначала образуют с кислотой эмульсию, а затем постепенно растворяются. Отметьте различие во времени, потребовавшемся для полного растворения различных углеводородов при одинаковом режиме нагревания и встряхивания.

Пробирки охладите и вылейте содержимое каждой пробирки в стаканчики с водой. Сульфоновые кислоты хорошо растворяются в воде. Отсутствие слоя углеводорода над водой свидетельствует, что прошло полное сульфирование углеводорода.

Вопросы и задания

1. Напишите схемы реакций сульфирования бензола, толуола, *n*-ксилола.
2. Какие из используемых в опыте аренов сульфорируются быстрее? Чем объясняется различная скорость сульфирования аренов?

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ № 9

КОЛОКВИУМ №1: СТРОЕНИЕ, РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ. УИРС-1

Цель занятия: систематизировать знания о строении и реакционной способности углеводородов и закрепить навыки экспериментального выполнения качественных реакций.

ЛИТЕРАТУРА

[1] С. 157-297

Учебно-исследовательская работа-1

Примерный вариант экспериментальной задачи:

- 1) приведите схемы качественных реакций, условия проведения и внешние признаки, позволяющие различить гексин-1 и гексин-2;
- 2) идентифицируйте предложенное соединение;
- 3) дайте этому веществу спектральную характеристику (УФ-, ИК-, ПМР-спектры).

Соединения, предложенные для идентификации:

гексен-1, гексин-1, гексин-2, циклогексен, циклогексан, бензол, толуол.

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ № 10

ТЕМА: ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

Цель занятия: 1. сформировать знания реакционной способности и возможностей идентификации галогенопроизводных;

2. сформировать навыки определения в молекуле реакционных центров, прогнозирования различий в активности однотипных реакционных центров в молекулах разных галогенопроизводных, записи схем реакций S_{N1} , S_{N2} и E ; экспери-

ментального выполнения пробы Бельштейна и реакции щелочного гидролиза с целью идентификации галогенопроизводных.

ЛИТЕРАТУРА

[1] С. 298-339, [3] С. 238-246

Вопросы для подготовки к занятию

1. Общая характеристика галогенопроизводных углеводородов. Физические свойства.
2. Химические свойства:
 - а. реакции нуклеофильного замещения у sp^3 гибридного атома углерода; S_N1 , S_N2 механизмы;
 - б. реакции элиминирования;
 - с. конкурентность реакций нуклеофильного замещения и элиминирования.
3. Аллил- и бензилгалогениды. Причины повышенной реакционной способности в реакциях нуклеофильного замещения.
4. Реакционная способность винил- и арилгалогенидов.
5. Отдельные представители галогенопроизводных углеводородов.
6. Идентификация.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА:

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И КАЧЕСТВЕННЫЙ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

Опыт 1. Получение хлорэтана

Хлорэтан (этилхлорид) – газ, сгущающийся при небольшом охлаждении в жидкость (т.кип. $12,4^\circ\text{C}$). Применяется для местной анестезии: при испарении поглощает большое количество теплоты, вызывая сильное охлаждение участка кожи.

В пробирку поместите 2 лопаточки хлорида натрия (12), прилейте 8-10 капель этанола* и 4-5 капель концентрированной серной кислоты*. Пробирку закройте пробкой с газоотводной трубкой и осторожно нагрейте на слабом

пламени горелки. Подожгите выделяющийся хлороэтан у отверстия газоотводной трубки. Он загорается, образуя колечко зеленого цвета (образование хлороэтана начинается не сразу).

Вопросы и задания

1. Напишите схему реакции получения хлороэтана.
2. Какую роль в данной реакции играет серная кислота? Будет ли получаться хлороэтан в отсутствие серной кислоты?

Опыт 2. Проба Бельштейна

При прокаливании органического галогеносодержащего вещества с оксидом меди (II) происходит его окисление. Углерод превращается в оксид углерода (IV), водород – в воду, галогены (кроме фтора) – в летучие галогениды меди (II), окрашивающие пламя в ярко-зеленый цвет (проба Бельштейна). Реакция высокочувствительна. Однако её нельзя использовать для обнаружения галогенов в соединениях, имеющих одновременно азотсодержащие заместители, так как они тоже окрашивают пламя. Пробу Бельштейна используют при проверке подлинности галогеносодержащих лекарственных средств.

Медную проволоку* длиной 10 см одним концом закрепляют в пробке, а на другом её конце делают петлю. Держа в руке пробку, прокалите петлю в пламени горелки до прекращения окрашивания пламени и образования на поверхности проволоки черного налета оксида меди (II).

Остывшую петлю смочите хлороформом* и введите в пламя горелки. Сначала пламя становится светящимся (сгорает углерод), а затем появляется интенсивное зеленое окрашивание.

По завершении реакции для очистки проволоку смочите хлороводородной кислотой* и прокалите.

Вопросы и задания

1. Можно ли использовать пробу Бельштейна для обнаружения хлора в производных азотистого иприта общей формулы $RN(CH_2CH_2Cl)_2$, применяемых в качестве противоопухолевых средств?

Опыт 3. Гидролиз соединений, содержащих галогены в ароматическом ядре или боковой цепи

В одну пробирку поместите 2 капли хлорбензола*, в другую – 2 капли бензилхлорида* и прилейте в каждую из них по 6-8 капель воды. Нагрейте до кипения и добавьте в обе пробирки 1-2 капли 1% -го раствора нитрата серебра*.

Вопросы и задания

1. В какой из пробирок появляется осадок хлорида серебра?
2. Напишите схему реакции гидролиза. Объясните причину легкости гидролиза одного из исходных соединений и устойчивости к гидролизу другого.

Опыт 4. Гидролиз галогенопроизводных

В пробирку поместите 3 капли хлороформа* и 5 капель 10% NaOH (21). Реакционную смесь нагрейте до начала кипения. Охладите до комнатной температуры. Подкислите (по индикатору) HNO_3 конц*. Добавьте 2 капли 1% $AgNO_3$ *.

Вопросы и задания

1. Напишите схемы выполненных реакций.
2. Каково значение каждой из этих реакций при идентификации галогенпроизводного?

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ № 11

ТЕМА: СПИРТЫ, ФЕНОЛЫ, ТИОЛЫ

ЦЕЛЬ ЗАНЯТИЯ: 1. сформировать знания реакционной способности и возможности идентификации на основе знаний строения спиртов, фенолов и тиолов;

2. сформировать навыки прогнозирования реакционной способности веществ перечисленных классов, сравнения реакционной способности разных соединений по однотипным реакционным центрам, записи схем соответствующих реакций, экспериментального выполнения качественных реакций на спирты и фенолы.

ЛИТЕРАТУРА

[1] С. 340-389, 408-419, [3] С. 246-259

ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ К ЗАНЯТИЮ

1. Общая характеристика спиртов. Физические свойства.
2. Химические свойства:
 - a. кислотные и основные свойства, межмолекулярные водородные связи;
 - b. реакции с участием нуклеофильного центра;
 - c. реакции с участием электрофильного центра;
 - d. реакции с участием СН-кислотного центра (элиминирование);
 - e. окисление спиртов.
3. Многоатомные спирты. Особенности их реакционной способности.
4. Отдельные представители спиртов (метанол, этанол, пропанола, бутанола, бензиловый спирт, этиленгликоль, глицерин).
5. Идентификация спиртов.
6. Общая характеристика фенолов. Физические свойства.
7. Химические свойства:
 - a. кислотные свойства;
 - b. нуклеофильные свойства;
 - c. окисление и восстановление.
8. Отдельные представители фенолов.
9. Идентификация фенолов.

10. Общая характеристика тиолов.

11. Химические свойства:

- a. кислотные свойства;
- b. нуклеофильные свойства;
- c. окисление.

12. Идентификация тиолов.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА:

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И КАЧЕСТВЕННЫЙ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

Опыт 1. Идентификация первичных, вторичных и третичных спиртов

В каждую из трех пробирок, содержащих по 3-4 капли соответственно этилового*, изопропилового* и *трет*-бутилового спиртов*, добавьте по 6 капель реактива Лукаса (18), встряхните и наблюдайте за изменениями, происходящими в пробирках при комнатной температуре в течение 5 мин.

Вопросы и задания

1. Напишите схему реакции каждого из спиртов с реактивом Лукаса и укажите механизм реакции. Объясните роль хлорида цинка как кислоты Льюиса.
2. На основании экспериментальных данных сделайте вывод о реакционной способности исследуемых спиртов.
3. Можно ли пробой Лукаса идентифицировать высшие спирты?

Опыт 2. Ацетилирование пентилового спирта

В сухую пробирку поместите 2 лопаточки безводного порошка ацетата натрия (42) и 3 капли пентилового спирта*. После добавления 2 капель концентрированной серной кислоты* нагрейте пробирку над пламенем горелки при непрерывном встряхивании. Через 1-2 мин жидкость бурет и появляется запах грушевой эссенции, присущий пентилацетату (амилацетату).

Вопросы и задания

1. Напишите схему реакции получения пентилацетата.
2. Какие побочные продукты могут образоваться из пентилового спирта в кислой среде?

Опыт 3. Окисление спиртов хромовой смесью

В первую пробирку поместите 2 капли этанола*, 1 каплю 10%-го раствора серной кислоты (23) и 2 капли 10%-го раствора дихромата калия (24). Полученный раствор имеет оранжевую окраску. Нагревайте его над пламенем горелки, пока раствор не начнет приобретать синевато-зеленую окраску (одновременно ощущается характерный запах уксусного альдегида, напоминающий запах антоновских яблок). Внесите 1 каплю полученного раствора во вторую пробирку с 3 каплями фуксинсернистой кислоты(33). Появляется розово-фиолетовое окрашивание (цветная реакция на альдегиды).

Вопросы и задания

1. Напишите схему реакции окисления этанола в уксусный альдегид.
2. Будут ли в условиях этого опыта окисляться вторичные и третичные спирты?

Опыт 4. Отношение одноатомных спиртов к щелочам

В пробирку поместите 2 капли бензилового спирта* и 2 капли воды, встряхните до образования эмульсии. Добавьте 1 каплю 10%-го раствора NaOH(21) и снова встряхните. Произошла ли реакция нейтрализации спирта щелочью? (Признак реакции – образование прозрачного раствора).

Вопросы и задания

1. Объясните отсутствие реакции одноатомного спирта со щелочью.
2. Запишите схему реакции гидролиза бензилоксида натрия и объясните причину полного разложения этой соли водой.

Опыт 5. Отношение спиртов к гидроксиду меди (II)

В две пробирки поместите по 3 капли 2% CuSO_4 (26) и 3 капли 10%-го раствора NaOH (21). Затем в одну пробирку добавьте 1 каплю бензилового спирта*, во вторую – глицерина (4). Произошла ли реакция? (Признак реакции: растворение голубого осадка с образованием ярко-синего раствора). Запишите схему реакции.

Вопросы и задания

1. Осадок какого вещества образуется при добавлении щелочи к раствору сульфата меди?
2. Какие спирты взаимодействуют с гидроксидом меди (II) с образованием синего раствора комплексной соли меди (II)?
3. Приведите еще один пример спирта, образующего с гидроксидом меди (II) ярко-синий раствор комплексной соли меди (II). Запишите схему реакции.
4. Приведите пример двухатомного или трехатомного спирта, который не дает такой реакции.

Опыт 6. Йодоформная проба

В пробирку поместите 3 капли этилового спирта*, добавьте 5 капель раствора йода в йодиде калия (47) и 2-3 капли 10%-го водного раствора NaOH (21). Пробирку нагревайте на кипящей водяной бане 5-7 минут. Выделяется желтый осадок йодоформа с характерным запахом.

Вопросы и задания

1. Запишите схему реакции образования йодоформа из этанола.
2. Какие спирты дают йодоформную пробу?
3. Приведите примеры еще 2-х спиртов, дающих положительную йодоформную пробу.

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ № 12

ТЕМА: ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ, СУЛЬФИДЫ

ЦЕЛЬ ЗАНЯТИЯ: 1. сформировать знания реакционной способности и возможности идентификации на основе знаний строения простых эфиров и сульфидов; 2. Сформировать навыки прогнозирования реакционной способности веществ перечисленных классов, сравнения реакционной способности разных соединений по однотипным реакционным центрам, записи схем соответствующих реакций.

ЛИТЕРАТУРА

[1] С. 390-419, [3] С. 260-265

ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ К ЗАНЯТИЮ

1. Общая характеристика простых эфиров. Физические свойства.
2. Химические свойства:
 - а. основные свойства, образование оксониевых солей;
 - б. нуклеофильное расщепление галогеноводородами;
 - с. окисление; реакция обнаружения перексидов в эфире.
3. Отдельные представители простых эфиров (диэтиловый эфир, анизол, фенетол. Диоксан, тетрагидрофуран. Полиэтиленгликоль).
4. Идентификация простых эфиров.
5. Сульфиды: номенклатура.
6. Реакции алкилирования.
7. Окисление.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА:

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И КАЧЕСТВЕННЫЙ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

Опыт 1. Качественные реакции обнаружения фенолов

Цветная реакция с хлоридом железа(III). В пробирку поместите 3 капли водной эмульсии фенола* и добавьте 1 каплю 1%-го раствора хлорида железа(III) (8). Появляется фиолетовое окрашивание.

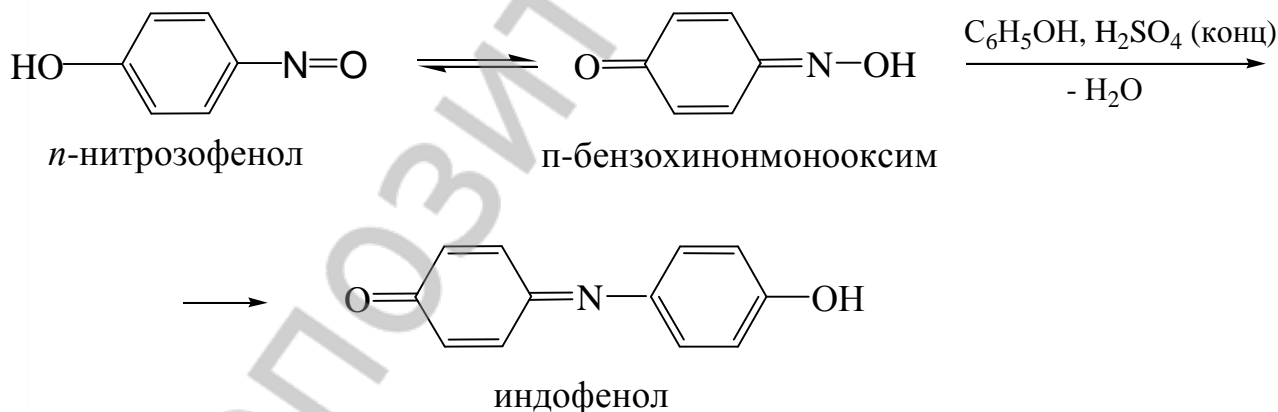
Аналогичные опыты проделайте с 1%-ми растворами пирокатехина (19), резорцина (17), гидрохинона (22) и 1%-м спиртовым раствором α -нафтола*. Отметьте в каждом случае появление характерного окрашивания.

Вопросы и задания

1. Объясните, почему для обнаружения нафтолов используются не водные, а спиртовые растворы.

Цветная реакция с образованием индофенола (индофеноловая проба).

Индофенолы – группа хинониминных красителей, окрашенных в синий и зеленый цвета. Простейший из них, называемый индофенолом, является продуктом конденсации *p*-бензохинонмонооксима с избытком фенола в присутствии концентрированной серной кислоты:



В пробирку поместите 1 кристаллик нитрита натрия(11) и 3 капли концентрированной серной кислоты *(не допускайте излишней дозировки нитрита натрия!). К раствору добавьте 1 каплю водной эмульсии фенола*. Через несколько минут в пробирке появляется синее окрашивание (реакция Либмана).

Вопросы и задания

1. Напишите схему реакции получения *n*-нитрозофенола. Объясните причину прототропной таутомерии этого соединения.
2. Можно ли обнаружить с помощью реакции Либермана фенолы, содержащие заместители в *para*-положении?

Опыт 2. Взаимодействие фенола с бромом в водном растворе

В пробирку внесите 1 каплю водной эмульсии фенола*, добавьте 6-7 капель бромной воды*. Выпадает обильный белый осадок 2,4,6-трибромфенола. При добавлении в пробирку еще 2-3 капель бромной воды 2,4,6-трибромфенол окисляется в так называемый «тетрабромфенол» (2,4,4,6-тетрабромциклогексадиен-2,5-он), о чем свидетельствует превращение белого осадка в светло-желтый.

Доказательство образования «тетрабромфенола». Для удаления избытка брома содержимое пробирки прокипятите в течение 1 мин и охладите. При этом растворившийся при кипячении осадок «тетрабромфенола» вновь выпадает после охлаждения пробирки. К суспензии добавьте 2 капли 10%-го раствора иодида калия (20), 0,5 мл бензола* и энергично встряхните. Происходит экстракция бензолом выделившегося йода, и бензольный слой приобретает красно-фиолетовую окраску.

Вопросы и задания

1. Почему реакция бромирования служит качественной для обнаружения фенолов?
2. Объясните легкость бромирования фенола.

Опыт 3. Получение диэтилового эфира

В пробирку поместите 3 капли этанола*, 3 капли концентрированной серной кислоты* и разогревшуюся смесь осторожно нагрейте до начала кипения. При

этом запах диэтилового эфира не чувствуется (почему?). К горячей смеси добавьте 3 капли этанола*. Сразу появляется запах диэтилового эфира.

Вопросы и задания

1. Напишите схему реакции получения диэтилового эфира.
2. Какой побочный продукт может образоваться в этой реакции?

Опыт 4. Основные свойства диэтилового эфира

В пробирку внесите 5 капель концентрированной серной кислоты*. При охлаждении холодной водой и взбалтывании медленно добавьте 5 капель диэтилового эфира*. Образовавшийся гомогенный раствор не имеет запаха эфира (почему?). Далее при охлаждении и взбалтывании прибавьте в пробирку 5 капель холодной воды. Над слоем разбавленной кислоты всплывает эфир (верхний слой) и ощущается его характерный запах.

Вопросы и задания

1. Напишите схемы реакций диэтилового эфира с концентрированной серной кислотой. Какие свойства проявляет диэтиловый эфир в этих реакциях?
2. Напишите схему реакции гидросульфата диэтилоксония с водой.
3. Сравните основные свойства диэтилового эфира и воды.

Опыт 5. Обнаружение алкилфениловых эфиров

В первую пробирку поместите 5 капель анизолла* , 1 лопаточку щавелевой кислоты (25) и 1 лопаточку йодида калия (29). Пробирку закройте пробкой с газоотводной трубкой и нагревайте на песчаной бане, опустив конец газоотводной трубки во вторую пробирку. Соберите во вторую пробирку 2-3 капли жидкости.

В третьей пробирке растворите 1 кристаллик нитрита натрия* и 3 капли концентрированной серной кислоты*. К полученному раствору прибавьте 1 каплю жидкости из второй пробирки. Отметьте появляющееся окрашивание.

К оставшейся во второй пробирке жидкости добавьте 1 каплю 1%-го раствора хлорида железа (III) (8). Отметьте появляющееся окрашивание.

Вопросы и задания

1. Напишите схему реакции анизол с иодоводородной кислотой. По какому механизму протекает эта реакция?
2. Какой из продуктов расщепления анизол обнаруживается с помощью индифеноловой пробы и цветной реакции с хлоридом железа (III).

Опыт 6. Окисление фенола кислородом воздуха в щелочной среде

На полоску фильтровальной бумаги нанесите по одной капле растворов: фенола (27), пирокатехина (19), резорцина (17), гидрохинона (22). В центр каждого из полученных пятен нанесите по 1 капле 10%-го раствора NaOH (21). Наблюдайте за изменением цвета пятен.

Вопросы и задания

1. Запишите схемы реакций окисления пирокатехина и гидрохинона в соответствующие хиноны.
2. Сравните по результатам опытов способность исследуемых фенолов к окислению.

Опыт 7. Окисление многоатомных фенолов нитратом серебра

Нанесите на предметное стекло по 1 капле пирокатехина (19), резорцина (17) и гидрохинона (22). К каждой из капель добавьте по 1 капле 1%-го раствора AgNO_3^* .

Вопросы и задания

1. Сравните по результатам опытов способность исследуемых фенолов к окислению.

2. Запишите схемы реакций окисления пирокатехина и гидрохинона. Назовите продукты окисления.

Опыт 8. Исследование простого эфира на доброкачественность

Поместите в пробирку 3-4 капли исследуемого простого эфира* и по 1 капле 10%-го раствора KI (20) и крахмала*. Пробирку встряхните. По результатам наблюдений сделайте вывод о наличии (или отсутствии) в эфире перекисных соединений. (Пероксиды окисляют йодид калия до йода, который образует с крахмалом йод-крахмальный комплекс синего цвета).

Вопросы и задания

1. Запишите схему окисления диэтилового эфира и диоксана в гидроперекись.
2. Запишите схему реакции определения присутствия перекиси.

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ № 13

КОНТРОЛЬНАЯ РАБОТА № 2: СТРОЕНИЕ, РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ ГАЛОГЕНО-, ГИДРОКСИПРОИЗВОДНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ, ПРОСТЫХ ЭФИРОВ, ТИОЛОВ, СУЛЬФИДОВ. УИРС-2

ЦЕЛЬ ЗАНЯТИЯ: закрепить и систематизировать знания по данному разделу.

ЛИТЕРАТУРА

[1] С. 298-419

Учебно-исследовательская работа-2

Примерный вариант экспериментальной задачи:

- 1) приведите схемы качественных реакций, условия проведения и внешние признаки, позволяющие различить пирокатехин и этиленгликоль;

2) идентифицируйте предложенное соединение.

Предлагаемые для идентификации соединения:

Галогенпроизводное углеводорода; спирты – пропиловый, изопропиловый, глицерин; фенолы – фенол, прокатехин, резорцин.

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ № 14

ТЕМА: АМИНЫ, АЗО- И ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯ

ЦЕЛЬ ЗАНЯТИЯ: 1. сформировать знания реакционной способности аминов и солей диазония на основе знания строения соединений данных классов;

2. сформировать навыки прогнозирования продуктов реакции; сравнения реакционной способности соединений с однотипными реакционными центрами; записи схем реакций и механизмов; экспериментального выполнения реакций, используемых при идентификации аминов.

ЛИТЕРАТУРА

[1] С. 514-555, [3] С. 288-301

ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ К ЗАНЯТИЮ

1. Общая характеристика аминов. Физические свойства.
2. Химические свойства:
 - a. кислотнo-основные свойства;
 - b. нуклеофильные свойства;
 - c. реакции с азотистой кислотой;
 - d. электрофильное замещение в ароматических аминах.
3. Отдельные представители.
4. Идентификация аминов.
5. Общая характеристика диазо- и азосоединений. Физические свойства.
6. Ароматические диазосоединения:

- a. получение ароматических солей диазония (реакция диазотирования);
- b. реакции солей арилдиазония с выделением азота;
- c. реакции солей арилдиазония без выделения азота (реакция азосочетания).

7. Использование реакции азосочетания для идентификации фенолов и ароматических аминов.

8. Азокрасители (метиловый оранжевый), индикаторные свойства.

9. Диазометан, его алкилирующие свойства.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА:

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И КАЧЕСТВЕННЫЙ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

Опыт 1. Получение анилина

В пробирку поместите 2 капли нитробензола*, прибавьте 5 капель концентрированной хлороводородной кислоты* и маленькую гранулу металлического цинка*. Пробирку энергично встряхивайте. Если реакция начнет замедляться, то слегка подогрейте пробирку над пламенем горелки. Реакцию продолжайте до полного растворения цинка (для этого может быть придется прибавить еще 1-2 капли хлороводородной кислоты*). Полученный раствор сохраните для опыта 2.

В результате реакции исчезает маслянистый верхний слой нитробензола, который восстанавливается в анилин, хорошо растворимый в воде в виде соли с хлороводородной кислотой.

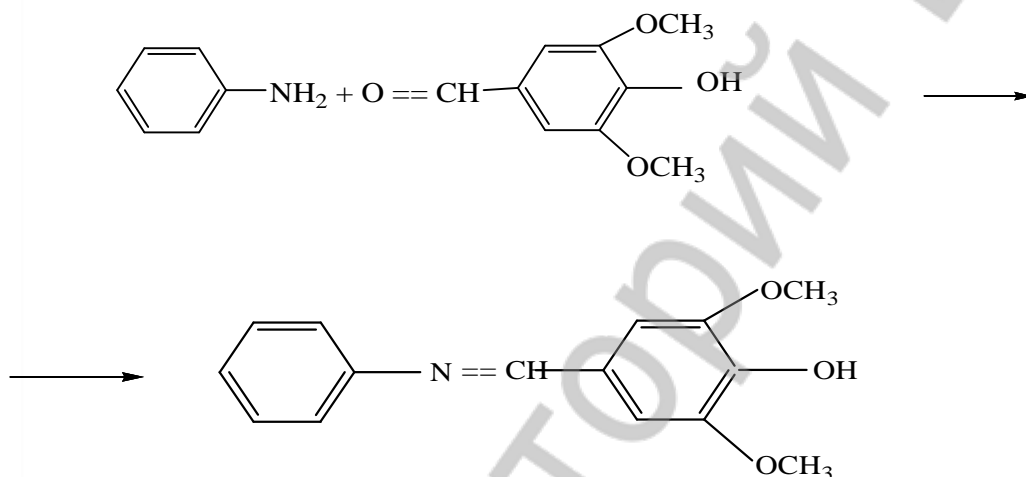
Вопросы и задания

1. Напишите схему реакции восстановления нитробензола.
2. Напишите схему реакции происходящей при добавлении в пробирку раствора гидроксида натрия. Проведите эту операцию экспериментально, взяв для

этого часть раствора. По каким внешним признакам можно судить о выделении свободного анилина?

Опыт 2. Обнаружение анилина

Проба с лигнином. В основе *лигниновой пробы* лежит реакция соединений, содержащих аминогруппу, с ароматическими альдегидами, выделяющимися при кислотном гидролизе лигнина, например сиреневым альдегидом (4-гидрокси-3,5-диметоксибензальдегидом).



По 1 капле раствора анилийхлорида, полученного в опыте 1, с помощью пипетки нанесите на кусочки газетной и фильтровальной бумаги. На газетной бумаге немедленно появляется желто-оранжевое пятно, что обусловлено присутствием большого количества лигнина. На фильтровальной бумаге, которая освобождена от лигнина и представляет собой чистую целлюлозу, окрашивание не возникает.

Опыт 3. Бромирование анилина

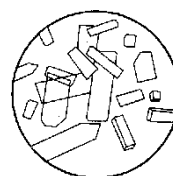
В пробирку поместите 1 каплю анилина* и 5-6 капель воды. Хорошо взболтайте содержимое пробирки и прибавьте несколько капель бромной воды* до исчезновения желтого окрашивания раствора и появления белого осадка.

Вопросы и задания

1. Напишите схему реакции получения триброманилина. По какому механизму она протекает?
2. Почему в отличие от бензола для бромирования анилина не нужен катализатор?

Опыт 4. Ацетилирование анилина

В пробирку поместите 2 капли анилина* и добавьте 4 капли уксусного ангидрида*, наблюдается разогревание содержимого пробирки. Нагрейте смесь над пламенем горелки. После ее остывания добавьте 10 капель воды и энергично встряхните пробирку. Выделяются хорошо сформированные кристаллы. С помощью стеклянной палочки перенесите несколько кристаллов на предметное стекло. Рассмотрите кристаллы под микроскопом. Они имеют вид призматических пластинок.



Вопросы и задания

1. Напишите схему реакции получения ацетанилида. Приведите механизм реакции ацетилирования анилина.
2. Какие функциональные производные уксусной кислоты можно использовать для ацетилирования анилина?

Опыт 5. Получение и гидролиз изонитрила

Образование изонитрила является специфической реакцией для обнаружения первичных аминов (изонитрильная проба).

В пробирку поместите 1 каплю анилина*, 2-3 капли концентрированного раствора гидроксида натрия (30), 2 капли хлороформа*, 5 капель этанола*. Смесь медленно нагрейте над пламенем горелки до начала кипения. Появляется характерный тошнотворный запах изонитрила (из под тяги не выносите!).

Изонитрил следует подвергнуть гидролизу. Для этого в пробирку прилейте 10 капель 10%-ного раствора серной кислоты (23) и прокипятите до исчезновения запаха.

Вопросы и задания

1. Напишите схему реакции образования и гидролиза изонитрила.
2. Можно ли с помощью изонитрильной пробы обнаруживать вторичные и третичные амины?

Опыт 6. Получение и гидролиз солей вторичных ароматических аминов

На один конец предметного стекла поместите несколько кристаллов дифениламина (31), добавьте к ним 1 каплю концентрированной серной кислоты* и размешайте стеклянной палочкой до полного растворения кристаллов. На другой конец предметного стекла перенесите с помощью стеклянной палочки 1-2 капли полученного раствора гидросульфата дифениламмония и прибавьте с краю 1 каплю воды. В месте соприкосновения капель появляется белый осадок дифениламина.

Вопросы и задания

1. Напишите схему реакции дифениламина с серной кислотой.
2. Объясните причину легкой гидролизуемости гидросульфата дифенил аммония.
3. Можно ли в этом опыте заменить концентрированную серную кислоту на разбавленную?

Опыт 7. Нитрозирование N,N-диметиланилина

В пробирке смешайте 1 каплю N,N-диметиланилина* и 2 капли концентрированной хлороводородной кислоты*. Поместите пробирку в баню со льдом. Добавьте 3 капли 5% -го раствора нитрита натрия (34), встряхните про-

бирку и вновь охладите. Содержимое пробирки приобретает желто-коричневую окраску.

Вопросы и задания

1. Напишите схему реакции образования п-нитрозо-N,N-диметиланилина. По какому механизму протекает эта реакция?
2. Объясните ориентирующее влияние N,N-диметиламиногруппы.

Опыт 8. Основные свойства алифатических и ароматических аминов

Возьмите 2 пробирки. Поместите в одну – 1 каплю диэтиламина*, во вторую – 1 каплю анилина* и добавьте по 3 капли воды. Встряхните.

Стеклянной палочкой нанесите немного содержимого каждой пробирки на индикаторную бумагу и определите приблизительное значение pH.

Сравните растворимость в воде и основные свойства взятых аминов.

Эмульсию во второй пробирке (смесь анилина с водой) разделите на две пробирки. Добавьте в одну 1 каплю 10%-го раствора HCl (9), во вторую – 1 каплю 10%-го раствора H₂SO₄ (23). Встряхните. Сделайте наблюдения, объясните их.

Вопросы и задания

1. Почему растворимость в воде диэтиламина больше, чем анилина?
2. Сравните и объясните различие в основных свойствах диэтиламина и анилина.
3. Запишите схемы реакций, которые объясняют наблюдения по реакции среды в растворе и результатах добавления соляной и серной кислот к эмульсии анилина.

Опыт 9. Взаимодействие аминов с азотистой кислотой

Возьмите 3 пробирки. Поместите по 5-6 капель: в первую – раствора глицина $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ (6) (моделирует первичный алифатический амин), во вторую – N,N -диметиланилина*, в третью – анилина*.

Пробирки поместите в баню с ледяной водой. Добавьте в каждую пробирку по 5 капель концентрированной HCl * и 5 капель 5%-го раствора нитрита натрия (34).

Сделайте наблюдения и сравните отношение к азотистой кислоте: 1) первичных алифатических и ароматических аминов; 2) первичных ароматических и смешанных третичных аминов.

Вопросы и задания

1. Какие изменения наблюдались в каждой пробирке? Каковы внешние признаки взаимодействия с азотистой кислотой амина каждого класса?
2. Запишите схемы происходящих реакций и их механизм.
3. Назовите продукты реакций.

Опыт 10. Диазотирование анилина и азосочетание соли диазония

В одну пробирку поместите 1 каплю анилина*, 5 капель концентрированной HCl * и кусочек льда*. Добавьте 5 капель 5%-го раствора нитрита натрия (34), встряхивая после каждой капли.

Проверьте полноту протекания реакции: стеклянной палочкой каплю содержимого пробирки нанесите на полоску йодкрахмальной бумаги – если весь анилин продиазотировался, то на индикаторной бумаге появляется синее пятно.

Во вторую пробирку поместите несколько крупинок β -нафтола* и добавьте до растворения 10% раствор NaOH (21). Каплю полученного раствора прибавьте к раствору соли диазония. Сделайте наблюдения (содержимое пробирки не выбрасывайте, сохраните для следующего опыта).

Вопросы и задания

1. Имеет ли реакция diazotирования первичных ароматических аминов внешние признаки?
2. Каковы внешние признаки реакции азосочетания?
3. Запишите схемы и механизм выполненных реакций.
4. Предложите схему идентификации а) *p*-фенетидина, б) α -нафтола с использованием реакций diazotирования и азосочетания.

Опыт 11. Индикаторные свойства азокрасителя

Полученный в опыте 10 краситель разделите на 2 пробирки. Затем добавьте по 10 капель: в одну 10%-го раствора NaOH (21), в другую – 10% HCl (9), перемешайте. Сравните содержимое пробирок по цвету.

Вопросы и задания

1. Чем обусловлена окраска азокрасителя?
2. Почему цвет азокрасителя изменяется при изменении среды?
3. Запишите формы красителя в щелочной и кислой среде.
4. Какие азокрасители и почему можно применять как кислотно-основные индикаторы?

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ № 15

ТЕМА: АЛЬДЕГИДЫ. КЕТОНЫ

ЦЕЛЬ ЗАНЯТИЯ: 1. сформировать знания реакционной способности альдегидов и кетонов на основе знаний особенностей их строения;

2. сформировать навыки прогнозирования продуктов реакций и методов идентификации оксосоединений; сравнения реакционной способности оксосоединений; записи схем и механизма реакции нуклеофильного присоединения, окисления; экспериментального выполнения качественных реакций на альдегиды и кетоны.

ЛИТЕРАТУРА

[1] С. 420-452, [3] С. 265-273

Вопросы для подготовки к занятию

1. Общая характеристика альдегидов и кетонов. Физические свойства.
2. Электронное и пространственное строение карбонильной группы. Реакционные центры.
3. Химические свойства:
 - a. реакция присоединения воды;
 - b. присоединение спиртов, роль кислотного катализа в образовании ацеталей и полуацеталей;
 - c. присоединение гидросульфита натрия;
 - d. присоединение циановодорода;
 - e. присоединение магнийорганических соединений;
 - f. реакции полимеризации альдегидов;
 - g. реакции присоединения-отщепления: образование иминов, оксимов гидразонов, семикарбазонов; взаимодействие формальдегида с аммиаком;
 - h. реакции с участием СН-кислотного центра α -углеродного атома: енолизация, кето-енольная таутомерия, галоформные реакции (йодоформная проба), конденсация альдольного и кротонового типа;
 - i. окисление альдегидов и кетонов;
 - j. реакции восстановления гидридами и комплексными гидридами металлов, восстановление по Кижнеру-Вольфу и Клемменсену;
 - k. диспропорционирование альдегидов и кетонов.
4. Отдельные представители альдегидов и кетонов.
5. Идентификация альдегидов и кетонов.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА:

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И КАЧЕСТВЕННЫЙ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

Опыт 1. Получение оксима ацетона

В пробирку поместите по 1 полной лопаточке гидрохлорида гидроксил-амина (13) и карбоната натрия (15) и растворите в 10-15 каплях воды. После выделения основной массы диоксида углерода раствор хорошо охладите (лучше в ледяной воде) и при встряхивании добавьте к нему 15 капель ацетона*. Смесь разогревается, и выпадают белые кристаллы.

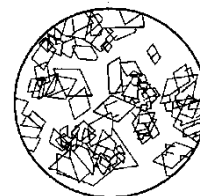
Смесь охладите и оставьте стоять на некоторое время. В холодном растворе растворимость оксима ацетона понижается, и он лучше выпадает в осадок.

Вопросы и задания

1. Напишите схему реакции получения оксима ацетона. По какому механизму протекает эта реакция.

Опыт 2. Получение продукта присоединения гидросульфита натрия к ацетону

На предметное стекло поместите 1 каплю насыщенного раствора гидросульфита натрия (16) и добавьте 1 каплю ацетона*. Размешайте стеклянной палочкой и наблюдайте появление кристаллов продукта присоединения гидросульфита натрия к ацетону.



Поместите предметное стекло под микроскоп и рассмотрите форму кристаллов. Они имеют вид неправильных четырехугольных табличек.

Кристаллы
продукта присоединения
гидросульфита натрия
к ацетону

Вопросы и задания

1. Напишите схему реакции ацетона с гидросульфитом натрия и объясните, по какому механизму она протекает.

2. Какие образуются вещества, если на полученное производное подействовать разбавленным раствором кислоты?

Опыт 3. Йодоформная проба на ацетон

Реакция в клинических лабораториях называется *пробой Либена* и применяется для открытия ацетона в моче.

В пробирку поместите 1 каплю раствора йода в йодиде калия (47) и прибавьте почти до обесцвечивания по каплям 10%-й раствор гидроксида натрия (21). К обесцвеченному раствору добавьте 1 каплю ацетона*. При слабом нагревании от теплоты рук выпадает желтовато-белый осадок йодоформа с характерным запахом.

Вопросы и задания

1. Напишите схему реакции образования йодоформа из ацетона.
2. Будет ли этанол в этих условиях образовывать йодоформ?
3. Какие структурные фрагменты молекулы обуславливают положительную йодоформную пробу.

Опыт 4. Получение 2,4-динитрофенилгидразона формальдегида

Поместите в пробирку 5 капель 3%-го раствора 2,4-динитрофенилгидразина (37) и добавьте 1-2 капли 40%-го раствора формальдегида (32) до появления желтого осадка.

Вопросы и задания

1. Напишите схему происходящей реакции и объясните ее механизм.
2. Будет ли вступать в эту реакцию ацетон?

Опыт 5. Реакция с аммиачным раствором оксида серебра(I) (реактив Толленса)

Возьмите три пробирки. Поместите в каждую по 1 капле 1% нитрата серебра* и по 1 капле 10% гидроксида натрия (21). Затем добавьте по каплям 10% раствор аммиака (38) до растворения образовавшегося осадка.

К полученному раствору оксида серебра добавьте (в разные пробирки!) по 1-2 капли формалина (32), бензальдегида* и ацетона*. Пробирки осторожно нагрейте. Сделайте наблюдения.

Вопросы и задания

1. Какие из взятых веществ дали реакцию «серебряного зеркала» (т.е. восстановили катион серебра)?
2. Позволяет ли реактив Толленса различить альдегиды и кетоны?
3. Является ли реакция серебряного зеркала общей качественной реакцией на оксосоединения?
4. Запишите схемы реакций, определите окислитель и восстановитель.

Опыт 6. Окисление альдегидов гидроксидом меди(II)

Реакция известна в биохимии и медицине как *проба Троммера*, используемая для обнаружения углеводов.

Возьмите две пробирки и в каждую из них поместите по 5 капель 10%-го раствора гидроксида натрия (21) и воды, добавьте по 1 капле 2% раствора сульфата меди(II) (26). К выпавшему голубому осадку гидроксида меди(II) прибавьте в первую пробирку 3 капли 40% раствора формальдегида (32), а во вторую – 3 капли ацетона*.

Пробирки осторожно нагрейте до кипения. В первой пробирке осадок приобретает сначала желтую окраску, затем красную, и, если, пробирка очень чистая, на ее стенках может выделиться металлическая медь («медное зеркало»). Наблюдаемое изменение окраски осадка объясняется различной степенью окисления меди.

Вопросы и задания

1. Напишите схему реакции окисления формальдегида гидроксидом меди(II). В какой последовательности изменяется степень окисления меди в процессе реакции?
2. Меняется ли окраска осадка во второй пробирке? Какой вывод можно сделать по результатам этого опыта?

Опыт 7. Диспропорционирование формальдегида

Поместите в пробирку 2-3 капли 40% раствора формальдегида (32). Добавьте 1 каплю индикатора метилового красного*, диапазон изменения окраски которого лежит в интервале рН 4,8—6,0. Наблюдается появление красного окрашивания.

Вопросы и задания

1. Напишите схему реакции диспропорционирования формальдегида.
2. Какое соединение обуславливает изменение окраски индикатора?

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ № 16

КОНТРОЛЬНАЯ РАБОТА № 3: СТРОЕНИЕ, РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ АМИНОВ, АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ. УИРС-3

ЦЕЛЬ ЗАНЯТИЯ: систематизировать знания особенностей строения реакционной способности и идентификации соединений данных классов

ЛИТЕРАТУРА

[1] С. 420-452, 514-557

Учебно-исследовательская работа-3

Примерный вариант экспериментальной задачи:

- 1) приведите схемы качественных реакций, условия их проведения и внешние признаки, позволяющие различить формальдегид, ацетон, фенол (растворы);
- 2) идентифицируйте предложенное соединение.

Для качественного функционального анализа предложены соединения:

Ацетон, бензальдегид, бензиловый спирт, бутанол-2, пропанол-2, N-метиланилин, метилэтилкетон, пропаналь, первичный алифатический амин (глицин), первичный ароматический амин (анестезин), фенол, формальдегид (формалин).

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ № 17

ТЕМА: КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ

ЦЕЛЬ ЗАНЯТИЯ: 1. Сформировать знания реакционной способности карбоновых кислот, возможностей идентификации этих соединений;

2. сформировать навыки прогнозирования реакционной способности карбоновых кислот и их функциональных производных; записи схем и механизмов соответствующих реакций; экспериментального выполнения качественных реакций.

ЛИТЕРАТУРА

[1] С. 453-493, [3] С. 273-281

Вопросы для подготовки к занятию

1. Общая характеристика карбоновых кислот. Физические свойства.
2. Химические свойства:
 - а. кислотные свойства моно- и дикарбоновых кислот;
 - б. реакции нуклеофильного замещения у sp^2 -гибридизованного атома углерода, их механизм;
 - с. образование функциональных производных карбоновых кислот;

- d. образование циклических ангидридов янтарной, глутаровой, малеиновой кислот;
 - e. СН-кислотные свойства карбоновых кислот, галогенирование по Гелю-Фольгарду-Зелинскому;
 - f. реакции декарбосилирования моно- и дикарбоновых кислот.
3. Отдельные представители карбоновых кислот.
 4. Идентификация карбоновых кислот.
 5. Общая характеристика функциональных производных карбоновых кислот.
 6. Реакции ацилирования. Сравнительная характеристика ацилирующей способности.
 7. Ангидриды. Фталевый ангидрид. Фенолфталеин, индикаторные свойства.
 8. Галогенангидриды. Ацетилхлорид.
 9. Сложные эфиры. Кислотный и щелочной гидролиз; аммонолиз.
 10. СН-Кислотные свойства малонового эфира. Синтез карбоновых кислот на основе малонового эфира.
 11. Амиды. Расщепление амидов гипобромитами и азотистой кислотой. Дегидратация в нитрилы. Гидролиз, восстановление нитрилов.
 12. Гидразиды карбоновых кислот. Гидроксамовые кислоты.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА:

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И КАЧЕСТВЕННЫЙ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

Опыт 1. Кислотные свойства карбоновых кислот

В три пробирки поместите по 3 капли уксусной кислоты (36). В первую пробирку добавьте 1 каплю лакмуса синего* (интервал рН перехода окраски 8-5), во вторую – метилового оранжевого* (интервал рН 3,1 – 4,4), в третью – 1%-го спиртового раствора фенолфталеина* (интервал рН 8,2 – 10,0). Отметьте, в каких пробирках происходит изменение окраски индикатора, и определите приблизительное значение рН раствора уксусной кислоты.

Вопросы и задания

1. Напишите схему диссоциации уксусной кислоты в водном растворе. Как подтвердить этот процесс экспериментально?
2. Приведите строение ацетат-иона.

Опыт 2. Реакция карбоновых кислот с гидрокарбонатом натрия

В одну пробирку поместите 2-3 капли уксусной кислоты (36), в другую – немного (на кончике лопаточки) бензойной кислоты (44). Добавьте в каждую пробирку по 2 капли насыщенного раствора гидрокарбоната натрия* и встряхните. Какие изменения происходят?

Вопросы и задания

1. Какой газ выделяется в пробирках?
2. Запишите схемы реакций.
3. Сравните силу кислоты в каждой паре:
 - а) уксусная и угольная кислоты;
 - б) бензойная и угольная кислоты.

Опыт 3. Получение бензоата натрия

В пробирку поместите несколько кристаллов бензойной кислоты (44) и 2 капли воды. Затем при встряхивании прибавьте 2-3 капли 10% раствора гидроксида натрия (21) до полного растворения кристаллов.

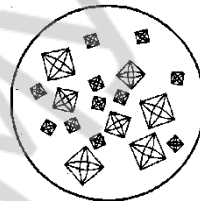
К полученному прозрачному раствору прибавьте 2-3 капли 10%-й хлороводородной кислоты (9). Какие изменения наблюдаются в пробирке?

Вопросы и задания

1. Напишите схему реакции получения бензоата натрия.
2. Напишите схему реакции бензоата натрия с хлороводородной кислотой. Почему хлороводородная кислота разлагает бензоат натрия?
3. На основании проделанного опыта сделайте вывод о растворимости в воде бензойной кислоты и ее натриевой соли.

Опыт 4. Обнаружение щавелевой кислоты

В пробирку поместите лопаточку щавелевой кислоты (25) и прибавьте 3-4 капли воды до полного растворения. Пипеткой возьмите 1 каплю полученного раствора и нанесите на предметное стекло. Добавьте к ней 1 каплю 5% раствора хлорида кальция (41). Появляются кристаллы оксалата кальция. Предметное стекло поместите под микроскоп и рассмотрите форму кристаллов: они похожи на почтовые конверты.



С помощью стеклянной палочки разделите кристаллы на предметном стекле на две части. К одной части прибавьте 1 каплю уксусной кислоты (36), к другой – 1 каплю 10%-й хлороводородной кислоты (9). В каком случае наблюдается растворение кристаллов оксалата кальция?

Вопросы и задания

1. Напишите схему реакции образования оксалата кальция.
2. Какая из кислот — уксусная или хлороводородная — разлагает оксалат кальция? Напишите схему реакции.

Опыт 5. Окисление муравьиной кислоты

Окисление перманганатом калия. Поместите в первую пробирку 3 капли муравьиной кислоты*, 2 капли 10%-го раствора серной кислоты (23) и 5 капель 2%-го раствора перманганата калия (14). Плотно закройте пробирку пробкой с газоотводной трубкой, конец которой опустите во вторую пробирку с 4-5 каплями баритовой воды*. Осторожно нагрейте первую пробирку до появления осадка во второй пробирке.

Окисление гидроксидом диамминсеребра. В пробирку поместите 1 каплю 1%-го раствора нитрата серебра* и 1 каплю 10%-го раствора гидроксида натрия (21). Образовавшийся осадок оксида серебра растворите, прилив 2 капли 10%-го раствора аммиака (38) и 2 капли воды. Затем в пробирку добавьте 3

капли муравьиной кислоты* и осторожно нагрейте. Какие изменения наблюдаются в пробирке?

Вопросы и задания

1. Напишите схему реакции окисления муравьиной кислоты.
2. Образование какого газообразного продукта окисления муравьиной кислоты подтверждает проба с баритовой водой? Приведите схему этой реакции.
3. Напишите схему реакции окисления муравьиной кислоты гидроксидом диамина серебра.

Опыт 6. Окисление щавелевой кислоты

Поместите в первую пробирку 1 лопаточку щавелевой кислоты (25), добавьте 2 капли 2%-го раствора перманганата калия (14) и 1 каплю 10%-го раствора серной кислоты (23). Отверстие пробирки закройте пробкой с газоотводной трубкой, конец которой опустите во вторую пробирку с баритовой водой*. Нагрейте реакционную смесь в первой пробирке. Раствор перманганата калия, имеющий первоначально розовую окраску, при этом обесцвечивается, а во второй пробирке выпадает белый осадок.

Вопросы и задания

1. Напишите схему реакции окисления щавелевой кислоты.
2. Образование какого газообразного продукта окисления щавелевой кислоты подтверждается с помощью пробы с баритовой водой? Напишите схему реакции.

Опыт 7. Декарбоксилирование щавелевой кислоты

В сухую пробирку поместите лопаточку щавелевой кислоты (25), закройте пробкой с газоотводной трубкой и опустите конец ее в пробирку с 2-3 каплями известковой воды (2). Нагрейте первую пробирку до появления осадка во второй пробирке. Удалите конец газоотводной трубки из жидкости и, продол-

жая нагревание первой пробирки, подожгите у отверстия трубки выделяющийся газ. Он горит характерным голубым пламенем.

Вопросы и задания

1. Напишите схему реакции декарбоксилирования щавелевой кислоты.
2. Какой продукт разложения щавелевой кислоты доказывается с помощью пробы с известковой водой?
3. Какой газ при поджигании горит голубым пламенем?

Опыт 8. Получение сложных эфиров

В сухую пробирку поместите 3 лопаточки порошка безводного ацетата натрия (42) и 3 капли этанола*. Добавьте 2 капли концентрированной серной кислоты* и осторожно нагрейте над пламенем горелки (раствор может выплеснуться). Через несколько секунд появляется приятный освежающий запах.

Проделайте аналогичный опыт, взяв вместо этанола изопентиловый (изоамиловый) спирт*. После нагревания смеси появляется характерный запах грушевой эссенции.

Вопросы и задания

1. Как называется реакция карбоновой кислоты со спиртом?
2. Напишите схемы реакций уксусной кислоты с этиловым и изопентиловым спиртами и назовите полученные продукты.
3. Приведите механизм этих реакций и объясните роль концентрированной серной кислоты.

Опыт 9. Расщепление амидов кислот

Расщепление амидов кислот бромом в присутствии гидроксида натрия, т.е. гипобромитом натрия, называется перегруппировкой Гофмана и применяется для уменьшения длины углеродного скелета на один углеродный атом.

Поместите в первую пробирку 2 лопаточки ацетамида*, растворите его в 5 каплях воды. К раствору прибавьте 5 капель бромной воды* и 5 капель концентрированного раствора гидроксида натрия (30) и пробирку закройте пробкой с газоотводной трубкой. Газоотводную трубку опустите во вторую пробирку, содержащую 10 капель дистиллированной воды. Нагрейте над пламенем горелки первую пробирку в течение 5 мин.

Открытие амина. После окончания нагревания к раствору во второй пробирке добавьте 2 капли 2 %-го раствора сульфата меди (26). Появление интенсивного сине-фиолетового окрашивания подтверждает наличие первичного амина.

Вопросы и задания

1. Напишите схему реакции перегруппировки Гофмана для ацетамида.
2. Будут ли расщепляться бромом в присутствии гидроксида натрия N-метилацетамид и N,N-диметилацетамид?

Опыт 10. Гидроксамовая проба на сложные эфиры, ангидриды и амиды кислот

В три пробирки поместите (в каждую отдельно) по 2 капли этилацетата, уксусного ангидрида и ацетамида. Добавьте в каждую по 2 капли 5% раствора гидроксилamina солянокислого* и 2 капли 10% NaOH (21). Нагрейте до начала кипения и охладите.

Добавьте в каждую пробирку несколько капель 10% HCl (9) до кислой реакции среды (по индикатору) и затем 1-2 капли 1% FeCl₃ (8).

Сделайте наблюдения об изменении цвета раствора в каждой пробирке.

Вопросы и задания

1. Каков цвет раствора в каждой из трех пробирок, какое вещество является причиной окрашивания?
2. Запишите схемы реакций, предложите их механизм и обозначьте тип реакций.

3. Расположите взятые субстраты в порядке увеличения скорости ацилирования гидроксиламина.

Опыт 11. Щелочной гидролиз амидов

В пробирку поместите несколько кристаллов (на кончике лопаточки) ацетамида, добавьте 10 капель 10% NaOH (21), нагрейте до кипения.

Индикаторную бумагу (лакмус, универсальный индикатор) смочите водой и поднесите к отверстию пробирки. Наблюдайте изменение цвета индикаторной бумаги. Осторожно определите запах выделяющегося газа.

Вопросы и задания

1. Какой газ выделяется при щелочном гидролизе N-незамещенного амида? Какую реакцию среды показала индикаторная бумага в опыте?
2. Запишите схему и механизм щелочного гидролиза ацетамида.
3. Обозначьте субстрат и реагент в реакции, тип реакции.
4. Сравните по скорости щелочной гидролиз ацетамида и этилацетата, дайте объяснение различию.

Опыт 12. Гидролиз соли карбоновой кислоты

Поместите в пробирку крупинку сухого мыла (стеарат натрия)*. Добавьте 1 каплю спиртового раствора фенолфталеина*. Обратите внимание на цвет полученного раствора. Затем добавьте в ту же пробирку 5-10 капель воды. Сделайте наблюдения об изменении цвета раствора.

Вопросы и задания

1. Каков цвет раствора в конце опыта, каким веществом он обусловлен?
2. Запишите схему реакции (обозначьте ее тип), которая объясняет щелочную среду в растворе в конце опыта.
3. Какая соль гидролизуется с большей скоростью: стеарат натрия или формиат натрия?

Опыт 13. Синтез фенолфталеина и изучение его индикаторных свойств

1) В сухую пробирку поместите несколько кристаллов (на кончике лопаточки) фталевого ангидрида*, добавьте 2-3 капли фенола (27) и 1 каплю концентрированной H_2SO_4 *. Смесь осторожно нагрейте до появления темно-красного окрашивания. Охладите.

Добавьте к охлажденной смеси 8-10 капель воды, перемешайте.

2) На фильтровальную бумагу поместите две капли (отдельно) полученного раствора. Когда раствор впитается, добавьте в центр каждого пятна по 1 капле 10% NaOH (21). Обратите внимание на изменение цвета.

Затем к одному окрашенному пятну добавьте каплю 10% HCl (9), к другому – каплю концентрированного раствора NaOH (30). Наблюдайте изменения.

Вопросы и задания

1. Запишите схему синтеза фенолфталеина.
2. Отметьте в формуле фенолфталеина функциональные группы, покажите графически распределение электронной плотности.
3. Запишите схемы реакций:
 - 1) фенолфталеина с двумя эквивалентами NaOH ;
 - 2) динатриевой соли фенолфталеина с HCl ;
 - 3) динатриевой соли фенолфталеина с концентрированным раствором NaOH .
4. Какие (и почему) из полученных продуктов окрашены?
5. Объясните, почему интервал pH работы фенолфталеина как индикатора соответствует 8,0–9,6?

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ № 18

ТЕМА: ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ УГОЛЬНОЙ КИСЛОТЫ

СУЛЬФОНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ

ЦЕЛЬ ЗАНЯТИЯ: 1. сформировать знания особенностей реакционной способности сульфокислот, функциональных производных сульфокислот и угольной кислоты;

2. сформировать навыки записи схем и механизмов реакций выполнения качественных реакций на мочевины; извлечения вещества из смеси методом экстракции.

ЛИТЕРАТУРА

[1] С. 494-507, [3] С. 281-288.

ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ К ЗАНЯТИЮ

1. Функциональные производные угольной кислоты:
 - a. фосген, хлоругольные эфиры;
 - b. карбаминовая кислота и ее эфиры (уретаны);
 - c. карбамид (мочевина): гидролиз, основные и нуклеофильные свойства;
 - d. образование биурета; биуретовая реакция; взаимодействие мочевины с азотистой кислотой и гипобромитами;
 - e. ацилмочевины (уреиды), уреидокислоты;
 - f. гуанидин, его основные свойства.
2. Сульфоновые кислоты. Кислотные свойства, образование солей. Десульфирование ароматических сульфокислот.
3. Функциональные производные сульфокислот:
 - a. сульфониохлориды;
 - b. эфиры сульфоновых кислот;
 - c. сульфонамиды.
4. Сульфаниловая кислота. Сульфаниламид (стрептоцид). Общий принцип строения сульфаниламидных лекарственных средств.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА:

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И КАЧЕСТВЕННЫЙ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

Опыт 1. Основные свойства мочевины

В две пробирки поместите по 1 лопаточке мочевины (60) и добавьте по 2 капли воды. В первую пробирку добавьте 2 капли концентрированной азотной кислоты*, во вторую – 2 капли насыщенного раствора щавелевой кислоты, приготовленного в отдельной пробирке путем растворения 1 лопаточки щавелевой кислоты (25) в 1-2 каплях воды. Через несколько секунд начинается выделение кристаллов нитрата мочевины и оксалата мочевины, которые труднее растворяются в воде по сравнению с мочевиной.

Вопросы и задания

1. Напишите схемы реакций образования нитрата и оксалата мочевины.
2. Почему мочевина образует соль только с одним эквивалентом щавелевой кислоты?

Опыт 2. Гидролиз мочевины

В пробирку поместите 1 лопаточку мочевины (60) и добавьте 4-5 капель баритовой воды (59) так, чтобы не смочить верхнюю часть пробирки. Смесь нагрейте до кипения и, продолжая нагревание, к верхнему краю пробирки поднесите полоску красной лакмусовой бумаги, смоченную водой. Происходит изменение окраски лакмусовой бумаги, в пробирке появляется белая муть.

Вопросы и задания

1. Напишите схему реакции гидролиза мочевины.
2. Какой из продуктов гидролиза мочевины идентифицируется с помощью лакмусового индикатора?
3. Какой из продуктов гидролиза мочевины обнаруживается с помощью баритовой воды?

Опыт 3. Взаимодействие мочевины с азотистой кислотой

В пробирку поместите 1 лопаточку мочевины (60), добавьте 2-3 капли воды. К полученному раствору прилейте 2 капли 5%-го раствора нитрита натрия (34) и 1 каплю концентрированной серной кислоты*. Содержимое пробирки встряхните, начинается бурное выделение пузырьков газа.

Вопросы и задания

1. Напишите схему реакции мочевины с азотистой кислотой.
2. Какой газ выделяется в результате происходящей реакции?

Опыт 4. Термическое разложение мочевины

В сухую пробирку поместите 1 лопаточку мочевины (60) и осторожно нагрейте. Наблюдается выделение пузырьков газа. Поднесите к отверстию пробирки полоску красной лакмусовой бумаги*, смоченную водой. Отметьте изменение окраски лакмуса. Пробирку нагревайте, пока плавление не затвердеет. После остывания добавьте в пробирку 5-6 капель воды и прокипятите в течение 2-3 мин. Дайте содержимому пробирки отстояться, раствор осторожно декантируйте в другую пробирку и добавьте к нему 2 капли 10%-го раствора гидроксида натрия (21) и 1 каплю 2 %-го раствора сульфата меди(II) (26). Отметьте окраску комплексной соли биурета с ионами меди(II).

Вопросы и задания

1. Напишите схему реакции, происходящей при нагревании мочевины.
2. Какой из продуктов реакции обнаруживается с помощью лакмусового индикатора?
3. Напишите схему реакции образования комплексной соли биурета с ионами меди(II).

Опыт 5. Получение *n*-гидроксибензолсульфоновой кислоты

В пробирку поместите 3 капли жидкого фенола (27), добавьте 8 – 10 капель концентрированной серной кислоты*. В другую пробирку налейте 1 мл воды и добавьте в нее 1 каплю раствора из первой пробирки. Фенол выделяется в виде мути. Подсоедините первую пробирку к обратному воздушному холодильнику и нагревайте смесь на кипящей водяной бане в течение 3-5 мин. После охлаждения содержимое пробирки вылейте в пробирку, содержащую 1 мл воды. Наблюдается ли помутнение раствора?

Вопросы и задания

1. Напишите схему реакции получения п-гидроксibenзолсульфоновой кислоты. По какому механизму протекает эта реакция?
2. Объясните ориентирующее влияние гидроксильной группы в реакции сульфирования фенола.

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ № 19

ТЕМА: ЗАЧЕТ. УИРС-4: ИДЕНТИФИКАЦИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

ЦЕЛЬ ЗАНЯТИЯ: систематизировать знания особенностей строения реакционной способности и идентификации соединений данных классов

ЛИТЕРАТУРА

[1] С. 420-452, 514-557

Учебно-исследовательская работа-4

Примерный вариант экспериментальной задачи:

- 1) приведите схемы качественных реакций, условия проведения и внешние признаки, позволяющие различить пропиловый спирт и глицерин;
- 2) идентифицируйте предложенное соединение.

Для качественного функционального анализа предложены соединения:
гексен-1, гексин-1, гексин-2, циклогексен, бензол, толуол, хлороформ; спирты – пропанол-1, пропанол-2, бензиловый спирт, глицерин; фенолы – фенол, прокатехин, резорцин; первичный алифатический амин (глицин), первичный ароматический амин (анестезин), N-метиланилин; формальдегид (формалин), пропаналь, бензальдегид, ацетон, метилэтилкетон.

Репозиторий БГМУ

2 СЕМЕСТР

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ № 1

ТЕМА: АМИНОКИСЛОТЫ. ПЕПТИДЫ, БЕЛКИ.

АМИНОСПИРТЫ И АМИНОФЕНОЛЫ

- ЦЕЛЬ ЗАНЯТИЯ:** 1. сформировать знания реакционной способности аминокислот как гетерофункциональных соединений;
2. сформировать навыки записи схем и механизмов реакций, экспериментального выполнения качественных реакций на α -аминокислоты.

ЛИТЕРАТУРА

[1] С. 582-605, [3] С. 311-317.

ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ К ЗАНЯТИЮ

1. Общая характеристика аминокислот.
2. Химические свойства аминокислот как гетерофункциональных соединений.
3. Специфические реакции α -, β -, γ -аминокарбоновых кислот. Понятие о строении β -лактамных антибиотиков.
4. α -Аминокислоты. Строение и классификация α -аминокарбоновых кислот, входящих в состав белков. Стереои́зомерия.
5. Амфотерность, изоэлектрическая точка. Образование хелатных соединений.
6. Биологически значимые аминокислоты и их производные. γ - Аминомасляная кислота. Аминалон. Пирацетам.
7. Идентификация α -аминокислот.
8. Пептиды, белки. Первичная структура. Строение пептидной группы. Частичный и полный гидролиз.
9. Аминоспирты: 2-аминоэтанол, холин, ацетилхолин.
10. Аминофенолы. Катехоламины.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА:

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И КАЧЕСТВЕННЫЙ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

Опыт 1. Реакция α -аминокислот с формальдегидом

В пробирку поместите 5 капель 1%-го раствора глицина (6) и добавьте 1 каплю индикатора метилового красного*. Раствор приобретает желтую окраску. Добавьте к нему равный объем формалина (32). Окраска содержимого становится красной.

Вопросы и задания

1. Напишите схему реакции глицина с формальдегидом.
2. Чем обусловлено изменение окраски метилового красного в результате реакции?

Опыт 2. Общие качественные реакции α -аминокислот

Образование комплексных солей меди(II). В пробирку поместите около 1 мл 1%-го раствора глицина (6). Добавьте на кончике лопаточки оксид меди(II) CuO (45) и смесь нагрейте. Раствор приобретает синюю окраску.

Вопросы и задания

1. Напишите схему реакции глицина с оксидом меди(II).
2. Для каких классов соединений характерна подобная реакция с солями меди (II)?
3. Может ли данная реакция использоваться для количественного определения аминокислот?

Реакция с нингидрином. В пробирку поместите 4 капли 1 %-го раствора глицина (6) и 2 капли 0,1 % -го раствора нингидрина*. Содержимое пробирки нагрейте до появления сине-красного окрашивания.

Вопросы и задания

1. Напишите схему реакции глицина с нингидрином.

2. Какое практическое применение имеет данная реакция?

Реакция с азотистой кислотой. В пробирку поместите по 5 капель 1%-го раствора глицина (6) и 5%-го раствора нитрита натрия (34). Добавьте 2 капли концентрированной хлороводородной кислоты* и осторожно взболтайте. Наблюдается выделение пузырьков газа.

Вопросы и задания

1. Напишите схему реакции глицина с азотистой кислотой.
2. На чем основано применение данной реакции для количественного определения аминокислот?
3. Органические соединения каких классов будут мешать определению аминокислот этим методом?

Опыт 3. Ксантопротеиновая реакция обнаружения ароматических аминокислот

В пробирку поместите 5 капель 1 %- го раствора тирозина (46) и 3 капли концентрированной азотной кислоты*. Смесь нагрейте до появления желтого окрашивания. Пробирку охладите и добавьте 10%-й раствор гидроксида натрия (21) до появления оранжевого окрашивания.

Вопросы и задания

1. Напишите схему реакции тирозина с азотной кислотой.
2. Какая аминокислота – тирозин или фенилаланин – легче вступает в данную реакцию?
3. Почему при добавлении аммиака или щелочи желтая окраска раствора переходит в оранжевую?

Опыт 4. Качественная реакция обнаружения цистеина

В пробирку поместите 5 капель 1 %-го раствора цистеина (48) и 2 капли 10%-го раствора гидроксида натрия (21). Нагрейте смесь до кипения и добавьте 2 капли 10 %-го раствора ацетата свинца(II) (52). Наблюдается выпадение осадка сульфида свинца(II) серо-черного цвета.

Вопросы и задания

1. Напишите схему реакции цистеина с ацетатом свинца(II).
2. Какое практическое значение имеет данная реакция?

Опыт 5. Качественные реакции пептидов и белков

Биуретовая реакция. В пробирку поместите 5 капель раствора яичного белка (28), 5 капель 10%-го раствора гидроксида натрия (21) и по стенке добавьте 1-2 капли 2 %-го раствора сульфата меди(II) (26). Появляется красно-фиолетовое окрашивание.

Вопросы и задания

1. Напишите схему реакции биурета с сульфатом меди(II).
2. Дают ли положительную биуретовую реакцию α -аминокислоты?

Ксантопротеиновая реакция. В пробирку поместите 10 капель раствора яичного белка (28) и 2 капли концентрированной азотной кислоты*. Смесь осторожно нагрейте, непрерывно встряхивая. Раствор и осадок окрашивается в желтый цвет. Пробирку охладите и добавьте 10%-й раствор гидроксида натрия (21) до появления оранжевого окрашивания.

Вопросы и задания

1. Объясните, какие аминокислоты, входящие в состав белка обнаруживаются с помощью ксантопротеиновой реакции.
2. Чем обусловлено появление желтых пятен на коже при попадании на нее концентрированной азотной кислоты?

Опыт 6. Реакция среды в растворе глицина

В три пробирки поместите (отдельно) по 3 капли: 1% глицина (6), 1% NaOH (21), 1% HCl (9). Добавьте в каждую пробирку по 1 капле 0,2% раствора метилового оранжевого* (интервал pH 4,4-6,2, красный↔желтый). Сравните цвет полученных растворов и сделайте вывод о приближенном значении pH раствора глицина.

Вопросы и задания

1. Какой цвет имеет метиловый красный в кислом, щелочном, нейтральном растворах?
2. Какова реакцию среды в растворе глицина?

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ № 2

ТЕМА: ГИДРОКСИ-, ФЕНОЛ-, ОКСОКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

ЦЕЛЬ ЗАНЯТИЯ: 1. сформировать знания особенностей строения и реакционной способности гидрокси- и оксокислот как гетерофункциональных соединений;
2. сформировать навыки записи схем и механизмов реакций, экспериментального выполнения реакций и анализа их результата.

ЛИТЕРАТУРА

[1] С. 558-581, [3] С. 301-310.

Вопросы для подготовки к занятию

1. Общая характеристика гидроксикислот.
2. Химические свойства гидроксикислот как гетерофункциональных соединений.
3. Специфические реакции α -, β -, γ -гидроксикислот.
4. Отдельные представители гидроксикислот: молочная, винная, яблочная, лимонная.

5. Фенолокарбоновые кислоты. Салициловая кислота: химические свойства как гетерофункционального соединения.
6. Эфиры салициловой кислоты (метилсалицилат, фенилсалицилат, ацетилсалициловая кислота).
7. Отдельные представители фенолокислот: п- аминсалициловая кислота (ПАСК); кумаровая, галловая кислоты.
8. Общая характеристика оксокислот.
9. Химические свойства оксокислот как гетерофункциональных соединений.
10. Специфические свойства. Кето-енольная таутомерия β -дикарбонильных соединений (ацетилацетон, ацетоуксусный эфир).
11. Синтез карбоновых кислот и кетонов на основе ацетоуксусного эфира.
12. Отдельные представители оксокислот: глиоксильная, пировиноградная, ацетоуксусная, щавелевоуксусная, α -кетоглутаровая кислоты.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА:

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И КАЧЕСТВЕННЫЙ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

Опыт 1. Получение и свойства солей винной кислоты

Гидротартрат и тартрат калия. В пробирку поместите по 2 капли 10%-го раствора винной кислоты (50) и 5 %-го раствора гидроксида калия (51). Пробирку энергично встряхните до появления белого кристаллического осадка гидротартрата калия.

Содержимое пробирки разделите на две части. В первую пробирку добавьте 4 капли 5%-го раствора гидроксида калия (51), во вторую-4 капли 10%-го раствора гидроксида натрия (21). В обеих пробирках осадок постепенно растворяется с образованием в первой пробирке тартрата калия, во второй - двойной соли калия и натрия, известной под названием сегнетовой соли (раствор сохраните).

Вопросы и задания

1. Напишите схему реакции образования гидротартрата калия.
2. Напишите схему реакции образования тартрата калия и тартрата калия-натрия.
3. Почему этот опыт можно использовать для доказательства наличия в молекуле винной кислоты двух карбоксильных групп?

Тартрат кальция. В пробирку поместите 5 капель 10%-го раствора винной кислоты (50). Раствор нейтрализуйте по лакмусу путем добавления по каплям 10%-го водного раствора аммиака (38). Добавьте в пробирку 3 капли 5 %-го раствора хлорида кальция (41). Выпадает белый осадок тартрата кальция.

Вопросы и задания

1. Напишите схему реакции образования тартрата кальция. Какой структурный фрагмент можно обнаружить с помощью этой реакции?
2. По результатам опытов сделайте вывод о растворимости в воде различных солей винной кислоты.

Полученный раствор внутрикомплексной соли меди(II) с тартратом калия-натрия называется *жидкостью Фелинга*.

Комплексная соль меди(II). В две пробирки поместите по 2 капли 2%-го раствора сульфата меди(II) (26) и 10%-го раствора гидроксида натрия (21). В первую пробирку к выпавшему голубому осадку гидроксида меди(II) добавьте несколько капель ранее полученного раствора сегнетовой соли до полного растворения осадка. Прозрачный раствор приобретает интенсивную синюю окраску. Нагрейте обе пробирки до кипения. Окраска раствора в первой пробирке при этом не изменяется. Отметьте изменения, происходящие во второй пробирке.

Вопросы и задания

1. Объясните, почему разложение гидроксида меди(II) произошло только во второй пробирке.
2. Доказательством наличия какого структурного фрагмента в молекуле винной кислоты служит ее способность образовывать комплексную соль меди(II)?

Опыт 2. Специфическая реакция α -гидроксикислот с концентрированной серной кислотой

Молочная кислота. В сухую пробирку поместите 2 капли молочной кислоты (49) и 2 капли концентрированной серной кислоты*. Нагрейте пробирку над пламенем горелки. Жидкость при этом темнеет и пенится с выделением газа. Подожгите газ у отверстия пробирки, пламя приобретает голубоватый оттенок.

Проделайте этот же опыт с разбавленной серной кислотой (23) (во избежание полимеризации образующегося карбонильного соединения). В первую пробирку, снабженную газоотводной трубкой, поместите 2 капли воды и по 1 капле молочной (49) и концентрированной серной кислоты*. Конец газоотводной трубки опустите во вторую пробирку, содержащую 1 каплю раствора йода в йодиде калия (47) и 3 капли 10%-го раствора гидроксида натрия (21). Нагрейте первую пробирку над пламенем горелки. Через некоторое время во второй пробирке появляется желтоватый осадок йодоформа.

Вопросы и задания

1. Какой химический процесс происходит при нагревании молочной кислоты с концентрированной серной кислотой? Напишите схему реакции.
2. Напишите схемы реакций, лежащих в основе обнаружения продуктов расщепления молочной кислоты.

Лимонная кислота. В сухую пробирку с газоотводной трубкой поместите лопаточку лимонной кислоты (53) и 3-4 капли концентрированной серной кислоты*. Осторожно нагрейте реакционную смесь над пламенем горелки. Че-

рез некоторое время подожгите у отверстия газоотводной трубки выделяющийся газ. Он горит характерным голубоватым пламенем. Затем, продолжая нагревать первую пробирку, опустите конец газоотводной трубки во вторую пробирку, содержащую 5 капель насыщенного раствора гидроксида бария (59). После помутнения раствора гидроксида бария, не переставая нагревать первую пробирку, перенесите конец газоотводной трубки в третью пробирку, в которую предварительно поместите 3 капли раствора йода в йодиде калия (47), обесцвеченного добавлением нескольких капель 10%-го раствора гидроксида натрия (21). Образуется желтоватый осадок с характерным запахом йодоформа.

Вопросы и задания

1. Напишите схему расщепления лимонной кислоты под действием концентрированной серной кислоты.
2. Какой химический процесс происходит при нагревании лимонной кислоты? С помощью какого экспериментального приема доказывается получение одного из продуктов? Напишите схему соответствующей реакции.
3. Какое карбонильное соединение получается в результате расщепления лимонной кислоты? Напишите схему реакции, лежащей в основе экспериментального доказательства этого карбонильного соединения.

Опыт 3. Декарбоксилирование салициловой кислоты

В сухую пробирку поместите несколько кристаллов салициловой кислоты (39). Закройте пробирку пробкой с изогнутой газоотводной трубкой, конец которой опустите в другую пробирку, содержащую 8 капель насыщенного раствора гидроксида бария (59). Нагрейте первую пробирку. Через некоторое время во второй пробирке наблюдается помутнение.

Проделайте такой же опыт с бензойной кислотой.

Вопросы и задания

1. Какое превращение претерпевает салициловая кислота при нагревании? Напишите схему реакции.
2. В чем состоит причина помутнения раствора во второй пробирке? Напишите схему реакции.

Опыт 4. Гидролиз ацетилсалициловой кислоты

В пробирку поместите несколько кристаллов ацетилсалициловой кислоты* и добавьте 10 капель воды при встряхивании до полного их растворения. Разделите раствор на две пробирки. В первую пробирку прибавьте одну каплю 1%-го раствора хлорида железа(III) (8). Раствор во второй пробирке прокипятите в течение 30 с на небольшом пламени горелки, охладите и прибавьте 1 каплю 1%-го раствора хлорида железа(III) (8).

Вопросы и задания

1. Напишите схему реакции гидролиза ацетилсалициловой кислоты при нагревании ее водного раствора.
2. Как экспериментально доказывается наличие одного из продуктов реакции гидролиза?
3. О наличии какого структурного фрагмента свидетельствует положительная проба с хлоридом железа(III)?

Опыт 5. Бромирование салициловой кислоты

В пробирку поместите 2 лопаточки салициловой кислоты (39) и 1 мл воды. К полученному раствору медленно по каплям прибавляйте бромную воду*. Уже после прибавления первой капли выпадает белый осадок малорастворимой и неокрашенной 3,5-дибромосалициловой кислоты. При добавлении еще 12-13 капель бромной воды окраска осадка становится светлой желтой, что связано с образованием трибромофенола в результате декарбоксилирования 3,5-дибромосалициловой кислоты. Известно, что трибромофенол легко превращается в «тетрабромфенол».

Вопросы и задания

1. Напишите схему реакции образования 3,5-дибромосалициловой кислоты. По какому механизму протекает эта реакция?
2. Напишите схему реакции образования трибромофенола из 3,5-дибромосалициловой кислоты.

Опыт 6. Кето - енольная таутомерия ацетоуксусного эфира

Поместите в пробирку 1 каплю ацетоуксусного эфира* и каплю 1%-го раствора хлорида железа(III) (8). Появляется фиолетово-красное окрашивание. Прибавьте 1 каплю насыщенного водного раствора брома* (над раствором в склянке должны быть оранжевые пары брома). Фиолетово-красное окрашивание сначала исчезает, но затем появляется вновь. Это явление может повториться несколько раз при добавлении каждый раз по 1 капле бромной воды.

Вопросы и задания

1. Напишите схему таутомерных превращений ацетоуксусного эфира, происходящих при комнатной температуре.
2. Какой структурный фрагмент молекулы ацетоуксусного эфира обуславливает фиолетово-красное окрашивание с хлоридом железа(III)?
3. Какие факторы способствуют стабилизации енольной формы ацетоуксусного эфира?
4. Почему фиолетово-красное окрашивание исчезает каждый раз при добавлении раствора брома? Напишите схему реакции, приводящей к обесцвечиванию раствора.

Опыт 7. Кетонное расщепление ацетоуксусного эфира

В пробирку с газоотводной трубкой поместите 5 капель ацетоуксусного эфира* и 5 капель 10%-го раствора серной кислоты (23). Пробирку нагрейте и конец газоотводной трубки опустите в первую пробирку, содержащую 5 ка-

пель насыщенного раствора гидроксида бария (59). После появления мути перенесите газоотводную трубку во вторую пробирку, содержащую 2 капли раствора йода в йодиде калия (47), предварительно обесцвеченного добавлением нескольких капель 10%-го раствора гидроксида натрия (21). Во второй пробирке выпадает бледно-желтый осадок.

Вопросы и задания

1. Напишите схему расщепления ацетоуксусного эфира под действием серной кислоты.
2. Напишите схемы реакций, использованных для обнаружения продуктов расщепления ацетоуксусного эфира.
3. Какой структурный фрагмент обуславливает положительную йодоформную пробу?

Опыт 8. Обнаружение кислотных свойств ацетоуксусного эфира

В пробирку поместите 2-3 мл воды, добавьте по 1 капле 1%-го раствора фенолфталеина и 10%-го раствора NaOH (21). Обратите внимание на цвет раствора.

Добавьте в этот же раствор 2-3 капли ацетоуксусного эфира. Отметьте происходящие изменения.

Вопросы и задания

1. Какой цвет имеет раствор до прибавления ацетоуксусного эфира? Какова среда (рН) в растворе?
2. Какой цвет имеет раствор после добавления ацетоуксусного эфира? О каком изменении рН (в щелочную или кислую «сторону») свидетельствует изменение цвета раствора?
3. Запишите схему реакции ацетоуксусного эфира со щелочью, покажите графически его действующий реакционный центр.

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ № 3

КОНТРОЛЬНАЯ РАБОТА №4: КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ. ГЕТЕРОФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ. УИРС-5

ЦЕЛЬ ЗАНЯТИЯ: 1. систематизировать знания особенностей строения реакционной способности и идентификации соединений карбоновых кислот, их функциональных производных, амино-, гидрокси-, оксокарбоновых кислот, производных угольной и сульфокислот;

2. закрепить навыки выполнения качественных реакций на карбоксильную, сложно-эфирную, амидную, оксо-группы.

ЛИТЕРАТУРА

[1] С. 453-513, 558-605

Учебно-исследовательская работа-5

Примерный вариант экспериментальной задачи:

- 1) приведите схемы качественных реакций, укажите условия проведения и внешние признаки, позволяющие различить ацетоуксусный эфир и фенилсалицилат;
- 2) идентифицируйте предложенное соединение;
- 3) дайте спектральную характеристику веществу, данному в задаче (УФ-, ИК-, ПМР-спектры).

Для качественного функционального анализа и спектральной характеристики предложены соединения:

ацетоуксусный эфир, этилацетат, аланин, анестезин, ацетамид, ацетанилид, бензамид, бензойная кислота, салициловая кислота, мочеви́на, глутаровая кислота, щавелевая кислота, коричная кислота, ацетилсалициловая кислота,

фенилсалицилат, уксусная кислота, муравьиная кислота, уксусный ангидрид, бутилацетат, этиловый эфир монохлоруксусной кислоты.

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ № 4

ТЕМА: МОНОСАХАРИДЫ

ЦЕЛЬ ЗАНЯТИЯ: 1. Сформировать знания особенностей строения и реакционной способности моносахаридов; возможностей функционального анализа, моносахаридов;

2. сформировать навыки записи формул важнейших моносахаридов (по Фишеру и по Хеуорсу) в открытой и циклической формах; записи схем реакций моносахаридов.

ЛИТЕРАТУРА

[2] С. 97-136, [3] С. 317-323

ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ К ЗАНЯТИЮ

1. Классификация моносахаридов.
2. Стереоизомерия моносахаридов: D- и L-ряды.
3. Цикло-оксо-таутомерия. Фуранозы, пиранозы. α - и β -Аномеры. Формулы Фишера. Формулы Хеуорса.
4. Мутаротация. Конформации циклических форм моносахаридов.
5. Химические свойства моносахаридов:
 - a. образование простых и сложных эфиров;
 - b. реакции полуацетальной группы: образование гликозидов;
 - c. окисление моносахаридов;
 - d. реакции восстановления;
 - e. изомеризация в щелочной среде.
6. Важнейшие представители моносахаридов и их производных:
 - a. D-ксилоза, D-рибоза, 2-дезоксид-рибоза;

- b. D-глюкоза, D-галактоза, D-манноза, D-фруктоза, D-глюкозамин, D-сорбит, ксилит, D-глюкуроновая кислота, D-галактуроновая кислота, D-глюконовая кислота;
- c. аскорбиновая кислота (витамин С).

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА:

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И КАЧЕСТВЕННЫЙ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

Опыт 1. Доказательство наличия диольного фрагмента в глюкозе

В пробирку поместите 1 каплю 0,5%-го раствора D-глюкозы (54), 6 капель 10%-го раствора гидроксида натрия (21) и добавьте 1 каплю 2%-го раствора сульфата меди(II) (26). Выпавший вначале осадок гидроксида меди(II) быстро растворяется. Прозрачный раствор имеет интенсивную синюю окраску. Сохраните его для следующего опыта.

Вопросы и задания

1. Какой процесс обуславливает растворение голубого осадка гидроксида меди(II)?
2. Почему глюкоза, этиленгликоль и винная кислота проявляют общность в реакции взаимодействия с гидроксидом меди(II)?
3. Объясните, будет ли получаться аналогичный результат в этой реакции с другими моносахаридами.

Опыт 2. Восстановление гидроксида меди(II) глюкозой

К полученному в опыте 1 раствору добавьте несколько капель воды и разделите раствор по двум пробиркам. Одну из них нагрейте над пламенем горелки до начала кипения, но не кипятите. Окраска раствора меняется на желто-красную (сравните с пробиркой, которую не нагревали).

Вопросы и задания

1. Напишите схему реакции восстановления гидроксида меди(II) глюкозой при нагревании.
2. Какая функциональная группа глюкозы обуславливает ее восстановительные свойства?

Опыт 3. Восстановление гидроксида диамминсеребра глюкозой и фруктозой

Возьмите две пробирки и в каждую из них поместите 1 каплю 5%-го раствора нитрата серебра*, 2 капли 10%-го раствора гидроксида натрия (21) и 3-4 капли 10%-го раствора аммиака (38) до растворения образовавшегося осадка гидроксида серебра. Полученный раствор называется реактивом Толленса.

В первую пробирку добавьте 1 каплю 0,5% -го раствора D-глюкозы (54), во вторую – 1 каплю 0,5%-го раствора D-фруктозы (56). Слегка нагрейте пробирки до начала побурения раствора. Через несколько минут на стенках пробирок осаждаются серебро в виде зеркального налета (если пробирки не были достаточно чистыми, то серебро выпадет в виде черного осадка).

Вопросы и задания

1. Напишите схемы реакций восстановления гидроксида диамминсеребра глюкозой и фруктозой.
2. Какая функциональная группа глюкозы обуславливает ее восстановительные свойства?
3. Почему фруктоза, в молекуле которой отсутствует альдегидная группа, также дает положительную реакцию «серебряного зеркала»?

Опыт 4. Реакция Селиванова на фруктозу

В две пробирки поместите по 2 капли 1%-го раствора резорцина (17) и концентрированной хлороводородной кислоты. В первую пробирку добавьте 2 капли 0,5%-го раствора D-фруктозы (56), во вторую- 2 капли 0,5%-го раствора D-глюкозы (54). Обе пробирки погрузите в кипящую водяную на 3–5 мин. В

первой пробирке раствор приобретает красную окраску, во второй пробирке за это время заметного окрашивания не проявляется (оно может возникнуть только при длительном нагревании).

Вопросы и задания

1. Напишите схему реакции образования 5-гидроксиметилфурфузола из фруктозы.
2. Будет ли положительной реакция Селиванова при анализе ксилозы и галактозы?

Опыт 5. Качественная реакция на пентозы

Поместите в пробирку несколько кристаллов арбинозы и 1 каплю концентрированной HCl*. На полоску фильтровальной бумаги нанесите в одну точку 1 каплю анилина и 1 каплю 10%-ной уксусной кислоты (36). Положите эту полоску фильтровальной бумаги на отверстие пробирки с приготовленной смесью и нагрейте пробирку. Обратите внимание на изменения, происходящие на фильтровальной бумаге.

Вопросы и задания

1. Как изменился цвет бумаги?
2. Запишите схемы происходящих реакций.

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ № 5

ТЕМА: ОЛИГО- И ПОЛИСАХАРИДЫ.

КОЛЛОКВИУМ № 2: УГЛЕВОДЫ. УИРС-6

Цель занятия: 1. сформировать знания строения и реакционной способности углеводов для прогнозирования возможностей идентификации и понимания химической основы поведения углеводов в организме;

2.закрепить навыки записи формул важнейших углеводов в открытой и циклической формах; записи схем реакций углеводов; экспериментального выполнения качественного функционального анализа соединений класса углеводов.

ЛИТЕРАТУРА

[2] С. 97-156, [3] С. 323-327

ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ К ЗАНЯТИЮ

1. Общая характеристика олигосахаридов.
2. Восстанавливающие дисахариды. Строение и номенклатура.
3. Цикло-оксотаутомерия восстанавливающих дисахаридов.
4. Реакционная способность отдельных представителей дисахаридов: мальтозы, целлобиозы, лактозы, лактулозы, сахарозы.
5. Общая характеристика полисахаридов. Гомо- и гетерополисахариды.
6. Физические и химические свойства.
7. Сложные и простые эфиры целлюлозы: ацетаты, нитраты, метил-, карбокси-метил- и диэтиламиноэтилцеллюлоза.
8. Представители: крахмал, целлюлоза, декстраны, инулин, пектиновые вещества. Гидролиз полисахаридов и их производных.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА:

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И КАЧЕСТВЕННЫЙ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

Опыт 1. Отсутствие восстановительной способности у сахарозы

В пробирку поместите 1 каплю 1%-го раствора сахарозы (57) и 6 капель 10%-го раствора гидроксида натрия (21). Смесь разбавьте 5 – 6 каплями воды и добавьте 1 каплю 2%-го раствора сульфата меди(II) (26). Образуется прозрачный раствор комплексной соли меди(II) с сахарозой, имеющий интенсивную синюю окраску. Разделите раствор по двум пробиркам. Одну из них нагрейте до кипения, но не кипятите. Изменения окраски раствора не происходит (сравните с пробиркой, которую не нагревали).

Вопросы и задания

1. Почему в аналогичном опыте с глюкозой происходит изменение окраски раствора, а с сахарозой – нет?
2. Объясните, будет ли мутаротировать свежеприготовленный раствор сахарозы.

Опыт 2. Восстановительная способность лактозы

Аналогично предыдущему проделайте опыт с 1 каплей 1%-го раствора лактозы (58). Полученный синий раствор комплексной соли меди(II) с лактозой разделите по двум пробиркам, одну из них нагрейте до кипения. Окраска раствора меняется на желто-красную.

Вопросы и задания

1. Объясните причину наличия восстановительных свойств у лактозы в отличие от сахарозы.
2. Будет ли обладать восстановительными свойствами мальтоза и метил-β-лактозид?

Опыт 3. Качественная реакция на крахмал

В пробирку поместите 5 капель 0,5%-го крахмального клейстера* и 1 каплю раствора йода в йодиде калия (47), разбавленного водой до светло-желтой окраски. Раствор приобретает синюю окраску. Нагрейте раствор – окраска исчезает; при охлаждении раствора окраска появляется вновь.

Вопросы и задания

1. Какой из компонентов крахмала обуславливает образование окрашенного комплекса с йодом?
2. Объясните исчезновение при нагревании синей окраски комплекса йода с крахмалом.

Опыт 4. Кислотный гидролиз крахмала

В пробирку поместите 1 каплю 0,5%-го раствора крахмального клейстера*. Добавьте 2 капли 10%-го раствора серной кислоты (23) и поместите пробирку в кипящую водяную баню. Смесь становится прозрачной примерно через 20 мин. Пипеткой нанесите 1 каплю гидролизата на предметное стекло и добавьте 1 каплю раствора йода в йодиде калия (47), разбавленного водой до светло-желтой окраски. Если проба не дает положительной йодкрахмальной реакции, добавьте в пробирку 8 капель 10%-го раствора гидроксида натрия (21) до создания щелочной среды. Затем добавьте 1 каплю 2%-го раствора сульфата меди(II) (26) и осторожно нагрейте пробирку до кипения. Окраска раствора изменяется на желто-красную.

Вопросы и задания

1. Напишите схему реакции гидролиза мальтозы – структурной единицы крахмала.
2. О каких изменениях в структуре крахмала свидетельствует отрицательная йодкрахмальная проба?
3. О чем свидетельствует положительная проба Троммера с продуктами гидролиза крахмала? Можно ли на основании положительной пробы Троммера заключить, что продуктом гидролиза является глюкоза?

Учебно-исследовательская работа-6

Примерный вариант экспериментальной задачи:

- 1) приведите схемы качественных реакций, условия проведения и внешние признаки, позволяющие различить глюкозу и сахарозу;
- 2) идентифицируйте предложенное соединение.

Для качественного функционального анализа предложены соединения:

глюкоза, фруктоза, арабиноза, мальтоза, лактоза, сахароза, крахмал, сорбит.

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ № 6

ТЕМА: ПЯТИЧЛЕННЫЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

- ЦЕЛЬ ЗАНЯТИЯ:**
1. сформировать знания особенностей электронного строения и реакционной способности ароматических пятичленных гетероциклов; структурных особенностей и свойств некоторых производных ароматических пятичленных гетероциклов, применяющихся в качестве лекарственных средств, имеющих биологическое значение;
 2. сформировать навыки записи формул важнейших представителей данной группы по их систематическим названиям, записи схем и механизма реакций (S_E); экспериментального выполнения некоторых качественных реакций.

ЛИТЕРАТУРА

[2] С. 41-68, [3] С. 327-331

Вопросы для подготовки к занятию

1. Строение и систематическая номенклатура пятичленных гетероциклов с одним гетероатомом. Пиррол, тиофен, фуран, пирролидин, тетрагидрофуран.
2. Электронное строение ароматических гетероциклов.
3. Кислотно-основные свойства.
4. Реакции электрофильного замещения у пятичленных ароматических гетероциклов.
5. Производные пятичленных гетероциклов: фурфурол, семикарбазон 5-нитрофурфурола (фурацилин), бензопиррол, β -индолуксусная кислота.
6. Строение и номенклатура пятичленных гетероциклов с двумя гетероатомами.
7. Ароматические представители: пиразол, имидазол, тиазол, оксазол.
8. Кислотно-основные свойства пятичленных гетероциклов с двумя гетероатомами, образование ассоциатов.
9. Реакции электрофильного замещения в пиразоле и имидазоле.

10. Пиразолон, его таутомерные формы. Лекарственные средства на основе пиразолона-5 (анальгин, бутадион).

11. Производные имидазола: гистидин, гистамин, бензимидазол.

12. Тиазолидин. Представление о строении пенициллиновых антибиотиков.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА:

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И КАЧЕСТВЕННЫЙ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

Опыт 1. Качественные реакции обнаружения антипирина

В каждой из двух пробирок растворите несколько кристаллов антипирина* в 2–3 каплях воды. В первую пробирку добавьте 1 каплю хлорида железа(III) (8), во вторую – 1 каплю 10%-го раствора серной кислоты (23) и 1 каплю 5 %-го раствора нитрита натрия (34). В пробирках наблюдается характерное окрашивание.

Вопросы и задания

1. Напишите схему реакции антипирина с азотистой кислотой. По какому механизму протекает эта реакция?
2. Какое окрашивание появляется в первой и во второй пробирках?

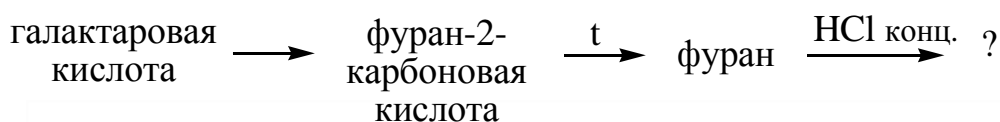
Опыт 2. Получение и идентификация фурана

Поместите в сухую пробирку 1 лопаточку галактаровой (слизевой) кислоты. Пробирку нагрейте на пламени спиртовки и внесите в верхнюю часть пробирки лучинку, смоченную концентрированной HCl.

Обратите внимание на изменение цвета лучинки.

Вопросы и задания

1. Запишите схемы реакций опыта в соответствии со следующей схемой



2. Объясните: а) причину ацидофобности фурана;
б) в каких условиях и как проявляется его ацидофобность.
3. Какой цвет получила лучинка?

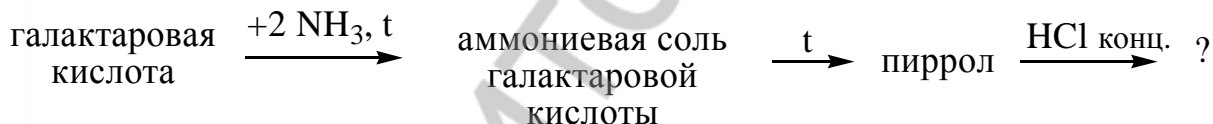
Опыт 3. Получение и идентификации пиррола

Поместите в сухую пробирку 1 лопаточку галактаровой (слизевой) кислоты и 2-3 капли концентрированного раствора NH_3 . Хорошо перемешайте смесь в пробирке стеклянной палочкой. Нагрейте пробирку в пламени спиртовки (**осторожно!**) и внесите в верхнюю часть пробирки лучинку, смоченную концентрированной HCl .

Обратите внимание на изменение цвета лучинки.

Вопросы и задания

1. Запишите схемы реакций опыта в соответствии со следующей схемой:



2. Объясните: а) причину ацидофобности пиррола;
б) в каких условиях и как проявляется его ацидофобность.

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ № 7

ТЕМА: ШЕСТИЧЛЕННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

ЦЕЛЬ ЗАНЯТИЯ: 1. сформировать знания особенностей электронного строения и реакционной способности ароматических шестичленных азотсодержащих гетероциклов, соединений группы пирана; медицинского и биологического значения ряда соединений этих классов;

2. сформировать навыки записи формул важнейших представителей шестичленных гетероциклических соединений, записи схем реакций S_N , S_E , кислотно-основного взаимодействия.

ЛИТЕРАТУРА

[2] С. 16-41, 68-77, [3] С. 331-336

ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ К ЗАНЯТИЮ

1. Электронное строение представителей шестичленных гетероциклов с одним гетероатомом: пиридина, хинолина, изохинолина.
2. Основные и нуклеофильные свойства пиридина. Кофермент НАД⁺.
3. Реакции электрофильного и нуклеофильного замещения у шестичленных гетероциклов с одним гетероатомом.
4. Лактим-лактаманная таутомерия гидроксипроизводных пиридина.
5. Гомологи пиридина: α -, β -, γ -пиколины. Реакции окисления пиколинов. Витамин PP, изониазид, фтивазид. Пиперидин.
6. Группа пирана. Соли пирилия, их ароматичность. Пироны.
7. Бензопироны: хромон, кумарин, флаван и их гидроксипроизводные.
8. Флавоноиды: лютеолин, кверцетин, рутин; цианидиновая проба. Флаван и его гидроксипроизводные (катехины).
9. Электронное строение представителей шестичленных гетероциклов с двумя гетероатомами: пиримидина, пиразина, пиридазина.
10. Пиримидин и его гидрокси- и аминопроизводные: урацил, тимин, цитозин, их таутомерия.
11. Барбитуровая кислота: синтез, таутомерия, кислотные свойства. Производные барбитуровой кислоты: барбитал, фенобарбитал.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА:

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И КАЧЕСТВЕННЫЙ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

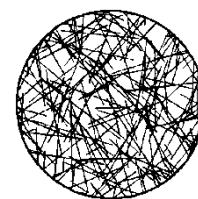
Опыт 1. Основные свойства пиридина

В пробирку поместите 2 капли пиридина* и 10–12 капель воды. Пиридин хорошо растворяется в воде. Полученный водный раствор пиридина используйте для проведения последующих реакций.

Проба на лакмус. На полоску красной лакмусовой бумаги* нанесите с помощью стеклянной палочки 1 каплю водного раствора пиридина*. Происходит изменение окраски лакмусовой бумаги: красная окраска меняется на фиолетовую, что указывает на слабоосновный характер пиридина.

Цветная реакция с гидроксидом железа(III). В пробирку поместите 2 капли водного раствора пиридина* и добавьте 1 каплю 1%-го раствора хлорида железа(III) (8). Как окрашен выпавший осадок?

Образование пикрата пиридина. В пробирку поместите 1 каплю водного раствора пиридина* и добавьте 2–3 капли насыщенного раствора пикриновой кислоты (5). Постепенно при встряхивании в течение 5–10 мин выделяются игольчатые кристаллы. Часть кристаллов поместите на предметное стекло и рассмотрите их форму под микроскопом.



Кристаллы пикрата пиридина

Осаждение раствором танина. В пробирку поместите 2 капли водного раствора пиридина* и добавьте 4–5 капель 5%-го раствора танина*. Отметьте окраску выпавшего осадка.

Вопросы и задания

1. Напишите схему реакции пиридина с водой.
2. Почему водный раствор пиридина изменяет окраску красного лакмуса? Какой структурный фрагмент обуславливает основные свойства пиридина?
3. Какие свойства пиридина проявляются в реакции с пикриновой кислотой? Напишите схему реакции образования пикрата пиридина.

Опыт 2. Отношение пиридина к окислению

В пробирку поместите по 3 капли водного раствора пиридина*, 2%-го раствора перманганата калия (14) и 5%-го раствора карбоната натрия (15). Со-

держимое пробирки тщательно встряхните и нагрейте до кипения. Происходит ли обесцвечивание раствора перманганата калия?

Вопросы и задания

1. Объясните устойчивость пиридина к окислению.
2. Каким критериям ароматичности удовлетворяет молекула пиридина?

Опыт 3. «Цианидиновая проба» на кверцетин

В пробирку поместите 5 капель спиртового раствора кверцетина, немного металлического магния (стружка или порошок). Добавьте 1 каплю HCl концентрированной.

Обратите внимание на изменение цвета реакционной смеси.

Вопросы и задания

1. Запишите схему происходящей реакции.
2. Какое соединение является причиной окраски смеси.

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ № 8

ТЕМА: КОНДЕНСИРОВАННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛЫ. АЛКАЛОИДЫ

ЦЕЛЬ ЗАНЯТИЯ: 1. сформировать знания особенностей электронного строения и реакционной способности пурина и его биологически значимых производных; особенностей строения и реакционной способности алкалоидов как основы для идентификации и выделения из сырья;

2. сформировать навыки записи схем реакций производных пурина и алкалоидов; выполнения некоторых общих и специфических реакций на алкалоиды.

ЛИТЕРАТУРА

[2] С. 77-82, 228-235, [3] С. 336-344

ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ К ЗАНЯТИЮ

1. Электронное строение пурина. Кислотно-основные свойства, прототропная таутомерия.
2. Производные пурина: гипоксантин, ксантин, мочевая кислота, аденин, гуанин. Лактим-лактаминная таутомерия.
3. Кислотные свойства мочевой кислоты, соли мочевой кислоты.
4. Алкалоиды. Химическая классификация. Основные свойства. Реакции солеобразования.
5. Метилированные ксантины: кофеин, теofilлин, теобромин. Качественные реакции.
6. Производные пиридина: никотин, анабазин.
7. Производные хинолина: хинин.
8. Производные изохинолина и фенантренизохинолина: папверин, морфин, кодеин.
9. Группа тропана: атропин, кокаин.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА:

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И КАЧЕСТВЕННЫЙ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

Опыт 1. Мурексидная проба

В пробирку поместите несколько кристаллов мочевой кислоты (7) и растворите в 1–2 каплях 10%-го раствора NaOH (21).

Одну каплю полученного раствора поместите на предметное стекло и добавьте 1 каплю концентрированной HNO_3^* . Раствор на стекле осторожно упарьте на пламени спиртовки и охладите до комнатной температуры.

К сухому остатку на стекле добавьте 2-3 капли 10%-го раствора NH_3 (38).

Вопросы и задания

1. Какое соединение образуется в результате окисления мочевой кислоты с помощью азотной кислоты? Напишите его строение.

2. Приведите строение аммониевой соли пурпурной кислоты (мурексида). Какую окраску имеет это соединение?
3. Наличие какого структурного фрагмента в молекулах соединений обуславливает положительную мурексидную пробу?

Опыт 2. Кислотные свойства мочевой кислоты

Труднорастворимые в воде моновалентная и аммониевые соли мочевой кислоты являются компонентами мочевых камней.

В пробирку поместите на кончике лопаточки мочевую кислоту (7) и при встряхивании добавьте 5-6 капель воды. Мочевая кислота плохо растворяется в воде. К полученной взвеси добавьте 1 каплю 10%-го раствора гидроксида натрия (21). Раствор становится прозрачным вследствие образования динатриевой соли мочевой кислоты. К этому раствору добавьте 1 каплю насыщенного раствора хлорида аммония (10). Наблюдается появление нерастворимого осадка урата аммония.

Вопросы и задания

1. Напишите схему реакции мочевой кислоты с гидроксидом натрия.
2. Приведите строение образующегося при добавлении хлорида аммония нерастворимого вещества.
3. Какая таутомерная форма мочевой кислоты принимает участие в образовании солей?

Опыт 3. Качественная реакция обнаружения метилированных ксантинов

Возьмите три пробирки. В первую поместите несколько кристалликов кофеина, во вторую – теобромину, в третью – теофиллина. В каждую пробирку добавьте 2 капли 10%-го раствора гидроксида натрия (21) и встряхивайте в течение 2 мин, а затем внесите по 2 капли 5 %-го раствора хлорида кобальта (II)*. Отметьте окраску осадков, выпавших во второй и третьей пробирках.

Вопросы и задания

1. Выделите кислотные центры в молекулах теофиллина и теобромина. Почему кофеин не растворяется в щелочи?
2. Напишите схемы реакций образования солей теофиллина и теобромина с хлоридом кобальта (II).
3. В чем состоит различие в строении солей теофиллина и теобромина с кобальтом (II)?

Опыт 4. Общие реакции на алкалоиды

В пробирку поместите 1 каплю 1%-го раствора гидрохлорида хинина* и 5 капель воды. Возьмите предметное стекло и нанесите с помощью пипетки из пробирки трижды по 1 капле раствора гидрохлорида хинина*, расположив их на некотором расстоянии друг от друга. На стекле рядом с первой каплей поместите 1 каплю раствора йода в йодиде калия (47), со второй – 1 каплю 5%-го раствора танина*, с третьей – 1 каплю насыщенного раствора пикриновой кислоты (5). В местах соприкосновения капель появляются кристаллы, имеющие характерную окраску.

Вопросы и задания

1. Напишите схему реакции хинина с пикриновой кислотой
2. Наличие каких реакционных центров в молекулах алкалоидов обуславливает протекание общих реакций осаждения?

Опыт 5. Реакция обнаружения хинина

В пробирку поместите 1 каплю 1%-го раствора гидрохлорида хинина*, добавьте 5 капель воды, 2 капли насыщенного раствора брома в воде*, а затем 1 каплю 10%-го раствора аммиака (38). Появляется интенсивное зеленое окрашивание.

Вопросы и задания

1. Напишите схемы последовательно протекающих реакций при добавлении к раствору гидрохлорида хинина бромной воды, а затем раствора гидроксида аммония.
2. Чем обусловлено появление интенсивной окраски раствора?

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ № 9
КОНТРОЛЬНАЯ РАБОТА № 5: ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ
СОЕДИНЕНИЯ. УИРС-7

ЦЕЛЬ ЗАНЯТИЯ: 1. систематизировать знания строения и реакционной способности и возможностей химической идентификации гетероциклических соединений и их производных;

2. закрепить навыки проведения качественных реакций соединений данной группы.

ЛИТЕРАТУРА

[2] С. 3-83, 228-235

Учебно-исследовательская работа-7

Примерный вариант экспериментальной задачи:

Определите, используя качественные реакции, какое из следующих веществ присутствует в задаче. Приведите схемы качественных реакций, условия проведения и внешние признаки.

Для качественного функционального анализа предложены соединения:

теобромин, барбитал-натрий, кверцетин, кодеин, кофеин, мочева кислота, хинина гидрохлорид. Предложены также углеводы, производные угольной кислоты, карбоновые кислоты и их функциональные производные.

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ № 10
ТЕМА: ОМЫЛЯЕМЫЕ ЛИПИДЫ. ТЕРПЕНЫ. ТЕРПЕНОИДЫ

ЦЕЛЬ ЗАНЯТИЯ: 1. сформировать знания строения и реакционной способности омыляемых липидов, терпенов, терпеноидов;

2. сформировать навыки записи формул омыляемых липидов, терпеноидов и уравнений реакций.

ЛИТЕРАТУРА

[2] С. 236-242, 251-288, [3] С. 344-357

ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ К ЗАНЯТИЮ

1. Классификация липидов.
2. Воски. Высшие одноатомные спирты (цетиловый, мирициловый). Пчелиный воск. Спермацет. Ланолин. Твины.
3. Триацилглицерины: жиры, масла. Высшие жирные кислоты (пальмитиновая, стеариновая, олеиновая, линолевая, линоленовая, арахидоновая).
4. Химические свойства жиров и масел: гидролиз, гидрогенизация, окисление.
5. Фосфатидная кислота. Фосфолипиды (фосфатидилэтаноламины, фосфатидилхолины). Дифильное строение. Гидролиз.
6. Терпеноиды. Изопреновое правило. Классификация.
7. Монотерпены: ациклические (цитраль и его изомеры), моноциклические (лимонен), бициклические (α -пинен, борнеол, камфора), ментан и его производные (ментол, терпин).
8. Дитерпеноиды: ретинол, ретиналь. Тетратерпеноиды (каротиноиды), β -каротин.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА:

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И КАЧЕСТВЕННЫЙ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

Опыт 1. Доказательство ненасыщенности олеиновой кислоты

Бромирование. В пробирку поместите 3 капли олеиновой кислоты* и 4-5 капель раствора брома. Встряхните пробирку, происходит обесцвечивание раствора брома.

Вопросы и задания

1. Напишите схему реакции бромирования олеиновой кислоты.
2. Какие высшие жирные кислоты можно обнаружить с помощью реакции бромирования?

Окисление. В пробирку поместите по 2 капли олеиновой кислоты*, 5%-го раствора карбоната натрия (15) и 2%-го раствора перманганата калия (14). Встряхните пробирку и отметьте изменение первоначальной окраски раствора.

Вопросы и задания

1. Напишите схему реакции олеиновой кислоты с перманганатом калия в щелочной среде
2. Какой структурный фрагмент олеиновой кислоты обуславливает наблюдаемый результат?

Опыт 2. Омыление жира

В пробирку поместите кусочек маргарина величиной с горошину*, 1 мл этанола* и 1 мл 40%-го раствора гидроксида натрия (30). Нагрейте пробирку при встряхивании или перемешивании палочкой на кипящей водяной бане. Через 5-10 мин смесь становится однородной. Перенесите 2-3 капли раствора в другую пробирку, добавьте 1 мл воды и нагрейте на водяной бане. Если проба полностью растворяется, омыление можно считать законченным.

К густой однородной массе добавьте при перемешивании горячий насыщенный раствор хлорида натрия (12), чтобы выделившийся слой мыла поднялся до верха пробирки. Дайте смеси отстояться, погрузите пробирку почти целиком в стакан с холодной водой и извлеките мыло палочкой или шпателем. Отожмите его между листами фильтровальной бумаги и сохраните для опыта 3.

Вопросы и задания

1. Напишите схему реакции щелочного гидролиза на примере 2-О-олеоил-1-О-пальмитоил-3-О-стеароилглицерина.
2. На чем основана проба, с помощью которой устанавливается полнота омыления?
3. С какой целью к реакционной смеси добавляется насыщенный раствор хлорида натрия?

Опыт 3. Гидролиз мыла

В пробирку поместите кусочек мыла (0,1-0,2г), полученного в опыте 2, добавьте 1-2 мл воды и нагрейте до растворения. Высаливание и извлечение мыла проведите, как описано в опыте 2.

В пробирку поместите крупинку полученного очищенного мыла и добавьте 1-2 капли 1%-го спиртового раствора фенолфталеина*. Покраснения не наблюдается. Добавьте в пробирку 5 капель воды и отметьте появление окрашивания

Вопросы и задания

1. Напишите схему реакции гидролиза мыла на примере пальмитата натрия.
2. С какой целью проводится предварительное растворение и последующее высаливание мыла?
3. О чем свидетельствует первоначальное отсутствие окрашивания индикатора и появление окрашивания после добавления воды?

Опыт 4. Доказательство ненасыщенности α -пинена

Проба с бромной водой. В пробирку поместите 2 капли бромной воды* и 1 каплю скипидара*, встряхните. Если водный слой обесцвечивается, то проба положительная.

Проба с перманганатом калия в нейтральной среде. В пробирку поместите 1 каплю 2%-го раствора перманганата калия (14), 5 капель воды, добавьте

1 каплю скипидара* и встряхните. Если водный слой обесцвечивается, то проба положительная.

Вопросы и задания

1. Напишите схемы химических превращений α -пинена, лежащих в основе обеих проб.
2. Исходя из условий, проведенного эксперимента, сделайте вывод об отношении терпенов к окислению.

Опыт 5. Экстракция каротиноидов из моркови

Кусочек моркови размером с горошину измельчите и поместите в пробирку с 10 каплями тетрахлорометана*. Для ускорения экстракции пробирку энергично встряхивайте в течение 20-30 с. Отметьте изменение окраски экстрагента.

Полученный экстракт слейте в другую пробирку и добавьте в нее 1 каплю 5%-го раствора брома в тетрахлорометане*. Через несколько секунд окраска брома исчезает.

Вопросы и задания

1. Разделите на полярные и неполярные следующие растворители – петролейный эфир, этанол, бензол, ацетонитрил. Растворители какой группы более эффективно можно использовать для экстракции каротиноидов и почему?
2. Исходя из того, что экстракт имеет желтую окраску, определите, в какой области спектра видимого света поглощают извлеченные из моркови каротиноиды.
3. Почему для проведения пробы на ненасыщенность используют раствор брома в тетрахлорометане, а не бромную воду? Почему исчезает окраска брома?

ТЕМА: СТЕРОИДЫ. КОНТРОЛЬНАЯ РАБОТА № 6: НУКЛЕОЗИДЫ, НУКЛЕОТИДЫ. ОМЫЛЯЕМЫЕ ЛИПИДЫ. ТЕРПЕНЫ, ТЕРПЕНОИДЫ.

СТЕРОИДЫ

ЦЕЛЬ ЗАНЯТИЯ: 1. сформировать знания строения и реакционной способности стероидов; систематизировать знания строения и реакционной способности нуклеозидов, нуклеотидов, простых и сложных омыляемых липидов, терпеноидов, стероидов;

2. сформировать навыки записи формул стероидов и уравнений реакций.

ЛИТЕРАТУРА

[2] С. 71-74, 77-80, 157-177, 236-288, 362-363, 369-370, [3] С. 358-362

Вопросы для подготовки к занятию

1. Стероиды: строение и стереоизомерия гонана. 5α - и 5β -стероиды.
2. Родоначальные углеводороды стероидов: эстран, андростан, прегнан, холан, холестан.
3. Производные эстрана: эстрон, эстрадиол, эстриол. Производные андростана: тестостерон, андростерон.
4. Производные прегнана (кортикостероиды): дезоксикортикостерон, гидрокортизон, преднизолон.
5. Производные холана (желчные кислоты): холевая и дезоксихолевые кислоты. Гликохолевая и таурохолевая кислоты, их дифильный характер.
6. Производные холестана (стерины): холестерол, эргостерин. Превращение эргостерина и холестерина в соединения витаминов группы D (витамины D_2 и D_3).
7. Агликоны сердечных гликозидов: дигитоксигенин, строфантин. Принцип строения сердечных гликозидов.
8. Химические свойства стероидов, обусловленные функциональными группами: производные по гидроксильной, карбонильной, карбоксильной группам.

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ № 12

ТЕМА: ОРГАНИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ. РАЗДЕЛЕНИЕ И ОЧИСТКА Веществ с помощью экстракции

Цель занятия: 1. Расширить представление о безопасной работе в химической лаборатории;
2. сформировать навыки сборки прибора и выполнения органического синтеза; работы с делительной воронкой, экспериментального выполнения разделения веществ методом экстракции.

ЛИТЕРАТУРА

[3] С. 54-57, 142-144, 152-153, 156-157

Вопросы для подготовки к занятию

1. Понятие о планировании органического синтеза. Синтез ацетилсалициловой кислоты.
2. Методы выделения и очистки веществ: экстракция.

Синтез ацетилсалициловой кислоты

Методика выполнения работы

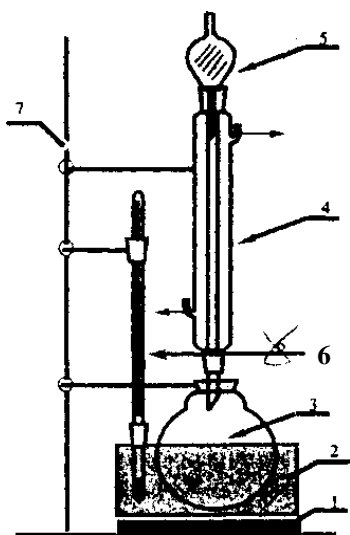
Синтез органического соединения состоит из двух главных операций:

- 1) собственно синтез и 2) отделение полученного продукта от реакционной смеси.

Схема реакции синтеза ацетилсалициловой кислоты:



Собирают установку для синтеза как указано на рисунке:



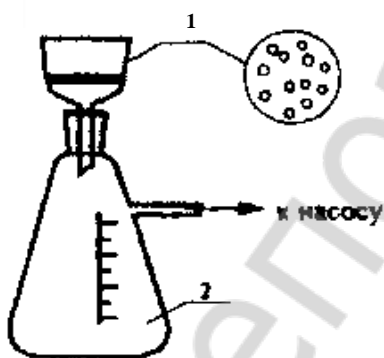
- 1 - электроплитка
- 2 - баня
- 3 - круглодонная колба
- 4 - обратный холодильник
- 5 - хлоркальциевая трубка
- 6 - термометр
- 7 - штатив Бунзена с набором муфт (3 штуки) и лапок (3 штуки)

В круглодонную колбу емкостью 25-30 мл помещают 3,1 г салициловой кислоты, 6 мл уксусного ангидрида*, 6-8 капель концентрированной $H_2SO_4^*$ (или 85% H_3PO_4). Колбу со смесью закрывают обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой.

Смесь нагревают 60 минут на водяной бане при температуре 70-80 °С, затем увеличивают температуру бани до 90-95 °С и нагревают еще около 1 часа.

Смесь охлаждают в бане с ледяной водой до прекращения образования кристаллов.

Кристаллы отделяют фильтрованием при пониженном давлении (фильтрование в «вакууме»). Для этого собирают прибор как указано на рисунке:



- 1 - керамическая воронка (воронка Бюхнера)
- 2 - толстостенная колба (колба Бунзена)
- фильтровальная бумага

Керамическую воронку соединяют плотно с толстостенной стеклянной колбой (для улучшения герметичности соединительную пробку воронки можно смочить водой).

Основание воронки закрывают кружком фильтровальной бумаги, причем, диаметр кружка должно точно соответствовать внутреннему диаметру воронки.

В воронку наливают небольшое количество растворителя, который используется в синтезе. Включают водоструйный насос и соединяют его с колбой. Фильтровальная бумага в воронке должна плотно «прилипнуть» к воронке.

Охлажденную смесь из колбы переносят в воронку Бюхнера. После полного отделения жидкости, кристаллы на фильтре промывают несколько раз (2-3 раза) холодной водой. Для этого отключают прибор от водоструйного насоса, смачивают кристаллы небольшим количеством холодной воды (должна получиться «кашица»), осторожно перемешивают и подключают насос до полного отделения жидкости от кристаллов.

Промытые кристаллы ацетилсалициловой кислоты вместе с фильтровальной бумагой переносят в чистую чашку Петри и сушат на воздухе.

Сухой продукт взвешивают и рассчитывают выход «грязной» ацетилсалициловой кислоты.

Вопросы и задания:

1. Какой из компонентов реакции (исходных веществ и продуктов) гидролизуется наиболее легко?
2. Использование хлоркальциевой трубки уменьшает вероятность гидролиза какого из компонентов реакции?
3. Назовите среди участвующих в реакции веществ – субстрат, реагент (его тип), катализатор. Классифицируйте реакцию по механизму и конечному результату.
4. Почему в качестве катализатора в данном синтезе применяют концентрированную, а не разбавленную кислоту?
5. Объясните механизм катализа данной реакции.
6. Почему кристаллы ацетилсалициловой кислоты появляются из реакционной смеси после ее охлаждения?
7. Почему для промывания кристаллов ацетилсалициловой кислоты на фильтре применяют не теплую (или горячую), а холодную воду?
8. Выскажите предположения о природе примесей в «грязной» ацетилсалициловой кислоте.

9. Как доказать примесь салициловой кислоты в полученном «грязном» продукте синтеза.
10. Рассчитайте выход «грязной» ацетилсалициловой кислоты.

Некоторые физико-химические свойства ацетилсалициловой кислоты.

Ацетилсалициловая кислота (салициловый эфир уксусной кислоты, аспирин): $M=180,16 \text{ г/моль}$; бесцветные кристаллы (иглы или пластинки); температура плавления $136,5^\circ\text{C}$, температура разложения 140°C ; малорастворима в холодной воде (0,25 г на 100 г воды), растворима в горячей воде, щелочных растворах, эфире, хлороформе, этаноле; малорастворима в бензоле.

В горячем водном растворе и хранении в условиях влажной атмосферы ацетилсалициловая кислота гидролизуется.

Экстракция зеленого красящего вещества из хвои

Методика выполнения работы

1. Периодическая экстракция «твердое вещество – жидкость»

Задача данной части работы заключается в извлечении зеленого вещества из хвои в органический растворитель. Экстракция зеленого вещества происходит в результате перемешивания измельченной хвои с растворителем, например, с бензолом.

- 1) В коническую колбу на 50-100 мл помещают 2-5 г (1 ч. ложку) измельченной хвои; заливают 5 мл бензола*;
- 2) смесь в колбе перемешивают в течение 10 минут; перемешивание осуществляют осторожным встряхиванием колбы со смесью;
- 3) после прекращения перемешивания, смеси в колбе дают отстояться (1-2 минуты) и сливают жидкость из колбы в стакан (на 50-100 мл) декантацией: хвоя должна остаться в колбе;
- 4) экстракцию повторяют еще дважды до получения бесцветной вытяжки, используя для этого каждый раз новые 5 мл бензола*; при выполнении повторной экстракции выполняют действия, которые описаны в пунктах 1-3.

2. Периодическая экстракция «жидкость-жидкость»

Задача данной части работы заключается в удалении примеси органических кислот из хвойного экстракта; для этого: 1) проводят экстракцию кислот в водный щелочной раствор; 2) отмывают следы щелочи в хвойном экстракте.

Периодическую экстракцию «жидкость – жидкость» выполняют с помощью делительной воронки.

Проверка исправности делительной воронки:

- 1) попытайтесь повернуть кран делительной воронки – он должен хорошо вращаться;
- 2) закрепите воронку на штативе, закройте кран и откройте пробку;
- 3) залейте в воронку 10-20 мл дистиллированной воды и подождите 1-2 минуты: делительная воронка исправна, если закрытый кран не пропускает воду;
- 4) осторожно поверните кран так, чтобы вода вытекала из воронки каплями;
- 5) откройте кран полностью и вылейте всю воду.

Экстракция примеси кислот:

- 1) делительную воронку (на 50-100 мл) закрепляют на штативе, закрывают кран;
- 2) в делительную воронку наливают 10 мл зеленого хвойного экстракта и 5 мл разбавленного раствора щелочи;
- 3) закрывают воронку пробкой;
- 4) воронку снимают со штатива и осторожно встряхивают в наклоненном положении, придерживая пальцами пробку и кран воронки;
- 5) переворачивают делительную воронку краном вверх (придерживая пробку!) и открывают кран, чтобы уравнять давление внутри воронки с атмосферным;
- 6) кран воронки закрывают, возвращают воронку в наклоненное положение краном вниз и хорошо встряхивают воронку несколько раз;
- 7) снова выравнивают давление внутри воронки с атмосферным, поступают так, как описано в пункте 5;
- 8) подобные действия повторяют несколько раз (обычно, 3-5 раз);

- 9) для расслоения смеси жидкостей делительную воронку закрепляют на штативе и ожидают некоторое время (обычно, 1-5 минут);
- 10) для разделения слоев жидкостей открывают пробку делительной воронки; ставят стакан (или колбу) для слива отработанного раствора щелочи под отводную трубку воронки и осторожно поворачивают кран так, чтобы нижний слой жидкости в воронке – отработанный раствор щелочи – вытекал медленно, по каплям; кран нужно закрыть, после полного вытекания нижнего слоя жидкости;
- 11) затем в воронку с зеленым хвойным экстрактом заливают следующую порцию щелочного раствора (5 мл) и снова повторяют действия по пунктам 2)→10);
- 12) экстракцию примеси кислот следует выполнить 2-3 раза.

Отмывание следов щелочи в хвойном экстракте: работа выполняется аналогично экстракции примеси, но вместо раствора щелочи, в делительную воронку с зеленым хвойным экстрактом добавляют один раз 5мл разбавленного раствора кислоты (9); несколько раз по 5 мл дистиллированной воды.

Работу следует считать законченной, если рН «промывной» воды (после экстракции) равен 7.

Отмытый зеленый хвойный экстракт сливают в цилиндр через верхнюю часть делительной воронки и измеряют объем.

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ № 13

ТЕМА: ОЧИСТКА ВЕЩЕСТВА МЕТОДАМИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ И ВОЗГОНКИ

ЦЕЛЬ ЗАНЯТИЯ: приобрести навыки экспериментального выполнения очистки твердого вещества методом кристаллизации и возгонки.

ЛИТЕРАТУРА

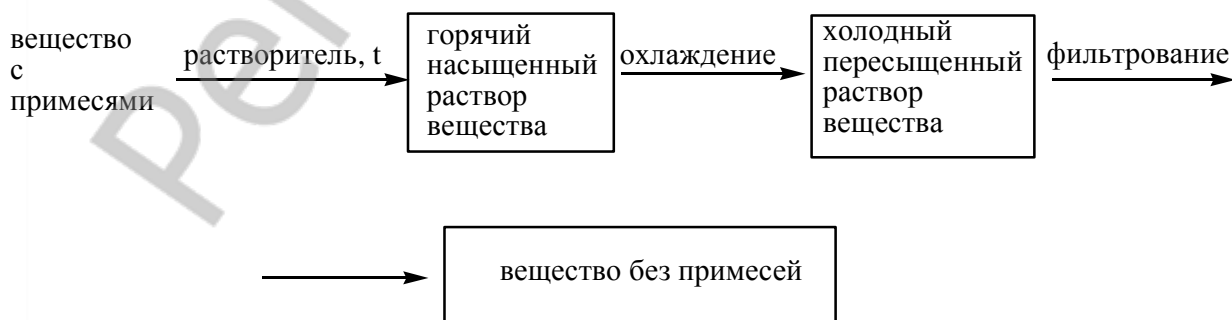
[3] С. 35-54.

Вопросы для подготовки к занятию

1. Применение методов перекристаллизации и возгонки для очистки твердых веществ.
2. Укажите последовательность операций, выполняемых при очистке твердых веществ методом перекристаллизации.
3. Требования, предъявляемые к растворителям, применяемым для перекристаллизации веществ.
4. Укажите последовательность операций, выполняемых при очистке твердых веществ методом возгонки.
5. Преимущества и недостатки метода возгонки по сравнению с методом перекристаллизации.
6. Физические константы, характеризующие чистоту твердого органического вещества.

Очистка твердого органического вещества методом перекристаллизации из воды

Метод перекристаллизации (повторной кристаллизации) заключается в том, что «грязное» вещество (вещество с примесями) сначала растворяют при нагревании в необходимом объеме подходящего растворителя и получают горячий насыщенный раствор вещества. Затем полученный раствор охлаждают и превращают его в пересыщенный раствор вещества, поэтому избыток вещества кристаллизуется и образует осадок, который определяют фильтрованием.



Примеси остаются в холодном растворе (маточный раствор), который для примесей является разбавленным. Таким образом, метод перекристаллизации основан на обратимости процессов растворения и осаждения (кристаллизации), температурной зависимости растворимости вещества и различия в растворимости разных веществ.

Метод перекристаллизации широко применяется для очистки твердых веществ. По качеству очистки это один из лучших «химических» методов. Недостатком метода перекристаллизации являются относительно большие потери вещества в маточном растворе и при дополнительном фильтровании горячего раствора.

Работа по очистке твердого вещества методом перекристаллизации состоит из пяти этапов:

- 1) выбор хорошего растворителя для перекристаллизации;
- 2) получение горячего насыщенного раствора очищаемого вещества в выбранном растворителе;
- 3) «горячее» фильтрование насыщенного раствора (выполняется, если горячий раствор содержит видимые твердые примеси);
- 4) охлаждение фильтрата и кристаллизация очищаемого вещества;
- 5) отделение кристаллизованного вещества от маточного раствора.

Этап 1. Выбор растворителя.

«Хороший» для перекристаллизации растворитель соответствует требованиям:

- 1) мало растворяет вещество при комнатной температуре;
- 2) растворяет вещество при нагревании;
- 3) обеспечивает хорошую кристаллизацию вещества из холодного пересыщенного вещества.

Методика выбора «хорошего» растворителя:

- 1) небольшое количество вещества, которое предполагается перекристаллизовать, помещают в пробирку (0,5-1,0 шпателя);
- 2) добавляют 2-3 капли растворителя, встряхивают и наблюдают результат;

- 3) если вещество растворяется, то данный растворитель не подходит («плохой»);
- 4) если растворение идет плохо, пробирку осторожно нагревают (на водяной или другой подходящей бане или пламени спиртовки) до полного растворения пробы;
- 5) если растворение при нагревании не произошло, растворитель тоже «плохой» (можно проверить результат, добавив дополнительно еще 1-2 капли растворителя);
- б) если при нагревании произошло растворение, пробирку с горячим раствором охлаждают (проточная вода, снег), потирая стеклянной палочкой о стенки пробирки в растворе: если растворитель «хороший», то происходит быстрая кристаллизация вещества из раствора.

Задание: выберите «хороший» растворитель для перекристаллизации ацетилсалициловой кислоты; предложены – вода, этанол, бензол.

Этап 2. Получение горячего насыщенного раствора вещества.

Возможны два варианта действий:

а) перекристаллизовывают известное вещество: тогда по справочнику определяют растворимость вещества в выбранном растворителе и вычисляют объем растворителя для перекристаллизации;

Пример: нужно перекристаллизовать 1,2 г бензойной кислоты из воды.

Данные справочника: растворимость бензойной кислоты в горячей воде при 75°C составляет 2,2 г на 100г воды.

100 г H₂O — 2,2 г бензойной кислоты

x — 1,2 г

$$m(\text{H}_2\text{O}) = \frac{100 \times 1,2}{2,2} = 54,5 \text{ г}$$

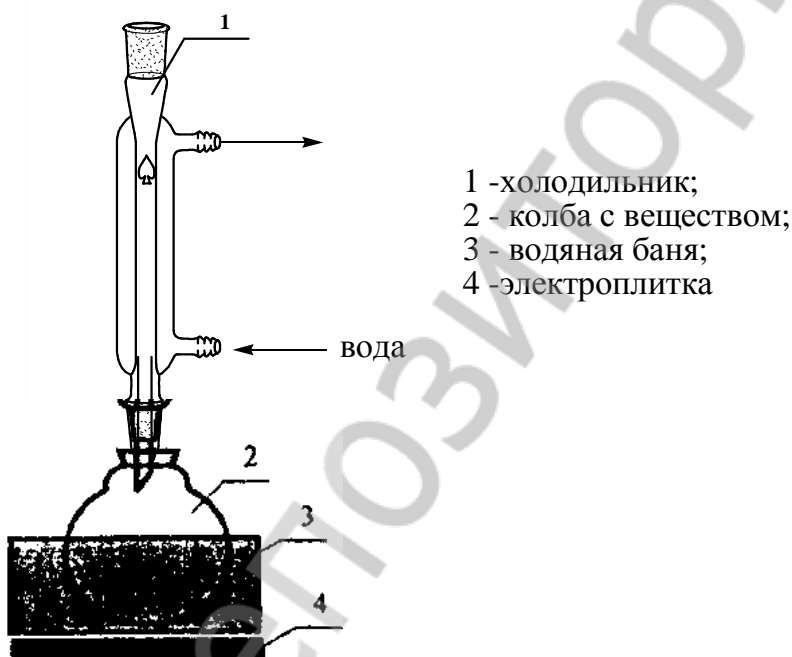
$$V(\text{H}_2\text{O}) = \frac{m(\text{H}_2\text{O})}{\rho(\text{H}_2\text{O})} = 54,5 \text{ мл}$$

$$\rho(\text{H}_2\text{O}) = 1 \text{ г/мл}$$

Вычисленный объем воды и навеску 1,2 г бензойной кислоты помещают в прибор для перекристаллизации и нагревают до растворения;

б) перекристаллизовывают неизвестное вещество (или нет количественных данных по его растворимости, нет возможности точно взять навеску вещества); тогда действуют по схеме:

- 1) закрепляют на штативе Бунзена колбу (круглодонная или коническая);
- 2) помещают в колбу все вещество и добавляют к нему известный небольшой объем растворителя (вещество в колбе должно быть лишь слегка «влажным»);
- 3) собирают прибор;
- 4) нагревают колбу с веществом до кипения растворителя (растворитель «скапывает» с внутренней трубки холодильника);
- 5) если растворения не произошло, то добавляют растворитель небольшими известными объемами (например, по 1 мл, по 0,5 мл) через холодильник; каждый раз снова нагревают до кипения; операцию повторяют до растворения вещества.

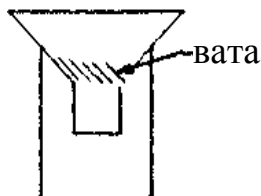


Задание: получите горячий насыщенный раствор 5 г ацетилсалициловой кислоты в воде, если ее растворимость в воде при 20°C равна 0,25 г на 100 г воды, а количественная характеристика растворимости в горячей воде не известна.

Этап 3. «Горячее» фильтрование насыщенного раствора.

Производится, если горячий раствор имеет некоторое количество нерастворившихся примесей.

Для «горячего» фильтрования можно использовать специальные воронки с обогревом или обычную стеклянную воронку с укороченным основанием:



Фильтрование осуществляют через складчатый фильтр или небольшое количество ваты.

Методика работы при «горячем» фильтровании:

- 1) выключают электроплитку;
- 2) убирают холодильник (поднимают по штативу вверх);
- 3) снимают горячую колбу (осторожно!), и быстро выливают ее содержимое на фильтр в воронку, обязательно придерживая вату-фильтр стеклянной палочкой;
- 4) фильтр слегка отжимают палочкой.

Задание: проверьте полученный горячий насыщенный раствор ацетилсалициловой кислоты на содержание видимых твердых примесей; выполните «горячее» фильтрование раствора, если это необходимо.

Этап 4. Охлаждение маточного раствора (или фильтрата) и кристаллизация вещества.

Важна скорость кристаллизации вещества. Обычно, стакан (колбу) с горячим раствором помещают в охлажденную баню (холодная вода, снег, вода/лед и другие охлаждающие смеси), накрывают стеклом или чашкой Петри и оставляют на некоторое время.

Этап 5. Отделение кристаллизованного вещества от маточного раствора осуществляют фильтрованием при пониженном давлении на воронке Бюхнера.

Осадок с фильтром вынимают из воронки, помещают на лист бумаги, отделяют от осадка фильтр и высушивают осадок, нагревая его в сушильном шкафу при

температуре 60-70 °С. Затем чистое вещество взвешивают и определяют выход чистого вещества.

Задание: выполните охлаждение горячего раствора ацетилсалициловой кислоты, ее кристаллизацию и отделение от маточного раствора.

Очистка твердого органического вещества методом возгонки

Очистка вещества методом его возгонки состоит из процессов испарения твердого вещества с последующей конденсацией его пара непосредственно в твердую фазу.

Твердое вещество → пар → твердое вещество

Возгоняются вещества, давление пара которых над твердой фазой достаточно велико при температурах ниже их температуры плавления. Поэтому температура возгонки таких веществ ниже температуры кипения.

Очистка методом возгонки для веществ, способных возгоняться, имеет преимущества перед их перегонкой и перекристаллизацией: возгонка осуществляется при относительно более низких температурах (в сравнении с перегонкой) и имеет достаточно высокий выход (в сравнении с перекристаллизацией).

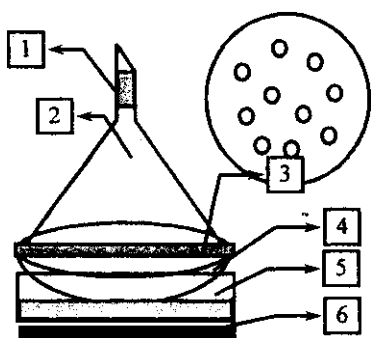
Возгонка может осуществляться в 2-х вариантах: 1) при атмосферном давлении и 2) при пониженном давлении. В последнем варианте температура возгонки понижается.

Методика работы

Работа состоит из 3-х этапов: подготовка вещества; сборка и загрузка прибора; выполнение возгонки.

1) Подготовка вещества: вещество следует тщательно измельчить перетиранием его на предметном стекле шпателем (небольшое количество) или – в фарфоровой ступке.

2) Собирают прибор в соответствии со схемой:



- 1 – вата;
2 – стеклянная воронка (конденсатор паров);
3 – фильтровальная бумага с отверстиями;
4 – фарфоровая чашка с возгоняемым веществом;
5 – баня;
6 – электроплитка.

Измельченное вещество помещают в прибор для воз-

гонки тонким слоем.

3) Выполнение возгонки: включают нагревание и доводят температуру бани до начала возгонки (на холодной поверхности воронки, появляются первые кристаллы); в дальнейшем температуру бани стараются поддерживать постоянной; максимальная температура опыта ограничена возможностью разложения возгоняемого вещества; чистое вещество собирают с конденсатора, взвешивают и определяют выход возгонки.

Задание: выполните очистку 0,5 г бензойной кислоты ее возгонкой.

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ № 14

ТЕМА: ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ КОНСТАНТ ВЕЩЕСТВА:

ТЕМПЕРАТУРЫ ПЛАВЛЕНИЯ И КИПЕНИЯ

ЦЕЛЬ ЗАНЯТИЯ: 1.приобрести навыки определения физических констант вещества – температуры кипения и плавления;

2. научиться пользоваться справочной литературой и использовать метод определения температуры плавления органических соединений для идентификации твердых веществ.

ЛИТЕРАТУРА

[3] С. 80-83.

ВОПРОСЫ ДЛЯ ПОДГОТОВКИ К ЗАНЯТИЮ

1. Критерии чистоты и индивидуальности твердых органических соединений.
2. Методы определения температуры плавления органических веществ.
3. Правила подготовки образца вещества для определения его температуры плавления.
4. Аппаратурное оформление работы по определению температуры плавления органических соединений; требования к капилляру.
5. Применение метода пробы смешения для идентификации двух органических соединений с одинаковой температурой плавления.
6. Определение температуры кипения по методу Сиволобова.
7. Техника безопасности при работе с лабораторной посудой и нагревательными приборами.

Определение температуры плавления

Температура плавления вещества является одной из важнейших его физических констант. Индивидуальное вещество плавится при строго определенной температуре (или в узком $\sim 0,5^\circ$ интервале). Температура плавления индивидуального вещества зависит от его природы – состава, строения, энергии кристаллической решетки.

Увеличение (более $0,5^\circ$) температурного интервала плавления может быть следствием разложения вещества при его плавлении. Присутствие примесей, в том числе и воды, также увеличивает температурный интервал плавления и в большинстве случаев вызывает понижение (депрессию) температуры плавления. Таким образом, температура плавления вещества может быть использована как критерий идентификации и чистоты вещества.

В лабораторной практике для идентификации веществ часто применяется определение температуры плавления смешанной пробы. Идентифицируемое вещество смешивают с чистым образцом вещества известной природы. Если исследуемое вещество идентично образцу, температура плавления смешанной пробы совпадает с температурой плавления чистого образца (отличается не более, чем на $0,5^\circ$). Неидентичность веществ (в том числе и присутствие приме-

сей в определяемом веществе) приводит, обычно, к депрессии температуры плавления смешанной пробы на величину от нескольких градусов до 10-30 °С.

Работа по определению температуры плавления вещества состоит из четырех этапов:

- 1) подготовка вещества;
- 2) подготовка капилляра;
- 3) заполнение капилляра веществом и сборка прибора;
- 4) определение температуры плавления.

1. Подготовка вещества.

Образец исследуемого вещества необходимо высушить при температуре 80-90 °С в течение 30 минут. Небольшое количество вещества (~ 1 шпатель) помещают на предметное стекло и тщательно растирают стеклянной палочкой.

2. Подготовка капилляра.

Капилляр (стеклянная трубочка) должен быть тонкостенным, иметь внутренний диаметр около 1 мм и длину 4-6 см. Капилляр должен быть чистым, он используется только один раз. Капилляр заправляют с одного конца на пламени спички или спиртовки.

3. Заполнение капилляра веществом.

Открытым концом капилляра набирают небольшое количество приготовленного образца. Чтобы переместить вещество на дно капилляра и утрамбовать его, капилляр бросают несколько раз в вертикально стоящую стеклянную трубку диаметром 1 см и длиной 40-50 см. Операцию повторяют до тех пор, пока высота плотного слоя вещества в капилляре окажется равной 2-3 мм.

4. Определение температуры плавления органического вещества.

Для определения температуры плавления в лабораторной практике применяют приборы разной конструкции. Чаще всего используют прибор Рота.

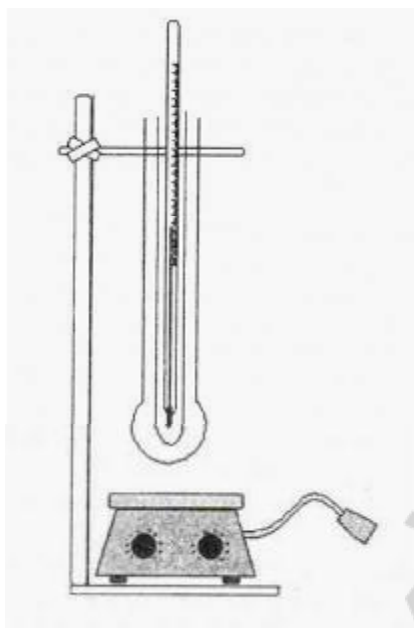


Схема установки для определения температуры плавления

Прибор для определения температуры плавления укрепляют с помощью лапки на штативе на высоте около 5-7 см над плиткой. В прибор помещают термометр, укрепленный в пробке, не закрывая плотно горловину прибора. Положение термометра регулируется таким образом, чтобы ртутный шарик оказался в центре широкой части прибора и не касался его стенок.

Положение ртутного шарика термометра в горловине прибора приводит к значительной ошибке при определении температуры плавления вещества.

Отрегулировав высоту термометра, его вынимают из прибора и прикрепляют с помощью резинового кольца к термометру капилляр с образцом таким образом, чтобы образец вещества находился посередине ртутного шарика и не соприкасался с ним. Термометр с капилляром помещают в прибор, не касаясь стенок прибора, и включают плитку. Нагревание до 90-100 °С ведут со скоростью 4-6 °С в минуту (если нагревание идет медленнее, прибор опускается ниже над плиткой, но не должен ее касаться, чтобы не вызвать неравномерное нагревание), а затем нагревание проводится со скоростью 1-2 °С в минуту.

Началом температуры плавления вещества является температура, при которой появилась жидкая фаза в образце вещества, окончанием – полное расплавление вещества в капилляре. Фиксируется весь интервал температур перехода вещества из твердого состояния в жидкое, который для чистых веществ должен составлять 1 °С.

Внимание!

1. Большой интервал температуры плавления вещества может быть связан с его сильным загрязнением примесями, с разложением вещества в точке плавления, с большим объемом образца.
2. Повторное определение температуры плавления вещества проводится только в приборе, охлажденном до комнатной температуры.
3. Если в процессе определения температуры плавления температура прекратила подниматься, необходимо ниже опустить прибор над плиткой.
4. Данная работа выполняется на лабораторном столе, избегая сильных воздушных потоков.
5. Капилляры для определения температуры плавления веществ разового пользования.

Идентификация двух органических веществ с одинаковой температурой плавления методом пробы смешения

Образцы двух веществ с одинаковой температурой плавления тщательно измельчают и смешивают, приготавливая две смеси с разными соотношениями исходных компонентов.

Подготовленные капилляры закрепляют на термометре прибора и определяют температуры плавления для каждой смеси в одном опыте. Если температура плавления смеси в обоих случаях совпадает с температурой плавления исходных веществ, то делают вывод об идентичности соединений. Возникновение температурной депрессии смеси по сравнению с исходными веществами свидетельствует об отсутствии их идентичности.

Задание:

1) Определите температуру плавления синтезированной ацетилсалициловой кислоты;

2) идентифицируйте синтезированную ацетилсалициловую кислоту методом смешанной пробы.

Определение температуры кипения

Температура кипения вещества равна температуре, при котором давление его паров становится равным внешнему давлению. Поэтому температура кипения зависит от внешнего давления. Например, температура кипения бензальдегида: 179 °С при Р 760 мм рт ст и 62,0 °С при Р 10мм рт ст.

Каждое индивидуальное вещество в данных условиях имеет постоянную температуру кипения. Смеси (кроме азеотропов) кипят в некотором температурном интервале. Поэтому температура кипения может служить критерием чистоты вещества и критерием его идентификации.

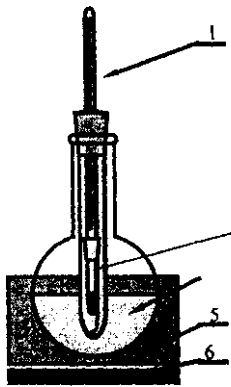
Температура кипения определяется:

- 1) по температуре жидкости в состоянии кипения;
- 2) по температуре пара, который находится в равновесии с кипящей жидкостью.

Для определения температуры кипения можно использовать:

- 1) Обычный прибор для простой перегонки; в этом случае должен быть выполнен ряд требований по сборке, загрузке прибора и скорости перегонки;
- 2) Чаще используются специальные приборы и методы; метод Сиволобова удобен для определения температуры кипения малых количеств жидкости.

Методика определения температуры кипения по методу Сиволобова



1 – прибор, аналогичный прибору для определения температуры плавления;

2 – термометр;

3 – тонкий капилляр, запаянный с одного конца;

4 – толстый капилляр с внутренним диаметром

2-3 мм;

5 – баня;

6 – электроплитка.

1. Толстый капилляр (4) заполняется исследуемой жидкостью на 3/4 объема (с помощью пипетки).

2. Тонкий капилляр (3), запаянный с одного конца, помещают в жидкость в капилляре открытым концом вниз (обеспечивает равномерность кипения жидкости).

3. Капилляр (4) с жидкостью прикрепляют резиновым кольцом к термометру.

4. Термометр с капилляром помещают во внутренний сосуд прибора для определения температуры плавления.

5. Для нагревания используют: 1) водяную баню для жидкостей с температурой кипения ≤ 90 °С; 2) песчаную (масляную) баню для более высоко кипящих жидкостей.

6. Скорость нагревания: 1) быстро до температуры, составляющей $\sim 2/3$ от ориентировочной температуры кипения жидкости; 2) медленно ($\sim 1^\circ$ /минуту) на последней 1/3 температурного участка.

7. Температура кипения достигнута, если из тонкого капилляра в исследуемой жидкости начинает выделяться непрерывный поток пузырьков газа.

Задание: определить температуру кипения этанола (изопропиловый спирт, бутиловые спирты, толуол; CCl_4), имея в распоряжении небольшое (меньше 1 мл) количество жидкости.

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ № 15

ТЕМА: ОЧИСТКА ВЕЩЕСТВА МЕТОДОМ ПЕРЕГОНКИ.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОКАЗАТЕЛЯ ПРЕЛОМЛЕНИЯ

ЦЕЛЬ ЗАНЯТИЯ: 1. Расширить представление о безопасной работе в химической лаборатории;

2. сформировать навыки экспериментального выполнения очистки вещества методом перегонки, определения показателя преломления.

ЛИТЕРАТУРА

[3] С. 57-66, 80-85.

Вопросы для подготовки к занятию

1. Назначение и применение метода простой перегонки, схема установки.
2. Назначение и применение метода фракционной перегонки, схема установки.
3. Назначение и применение метода перегонки с водяным паром, схема установки.
4. Сравнительная характеристика методов очистки жидких органических веществ.
5. Установление чистоты вещества путем определения показателя преломления.
6. Техника безопасности при работе с легковоспламеняющимися жидкостями.

Очистка жидкого органического вещества методом простой перегонки

Задание: выполнить очистку методом простой перегонки 20 мл растворителя.

При нагревании жидкости до ее кипения жидкость испаряется и превращается в пар. Если эти пары отводить по трубке, а затем охлаждать, происходит конденсация паров, и жидкость накапливается в некотором приемнике. Такой процесс называется перегонкой жидкости.

Поскольку разные вещества различаются температурой кипения, то перегонка позволяет разделять смеси веществ и проводить очистку веществ от примесей. Необходимыми условиями возможности использования данного метода очистки и разделения является устойчивость вещества к нагреванию до температуры его кипения, достаточная разница в температурах кипения вещества и примесей, либо других веществ в смеси, а также отсутствие в данных условиях азеотропных смесей.

Перегоняют жидкости как при атмосферном давлении, так и при пониженном давлении (перегонка в «вакууме»). Понижение давления уменьшает температуру перегонки. В этих условиях возможна очистка веществ, которые в обычных условиях являются твердыми или неустойчивы к значительному нагреванию.

Для очистки и разделения жидкостей с достаточно разными температурами кипения (более 80-100°C) применяют простую перегонку. Если разница в температурах кипения меньше, а требования к очистке высокие, применяют фракционную перегонку. Для перегонки высококипящих жидкостей, которые не смешиваются с водой, применяют перегонку с водяным паром. Этот вид перегонки является альтернативой перегонки при пониженном давлении и в ряде случаев дает лучшие результаты очистки.

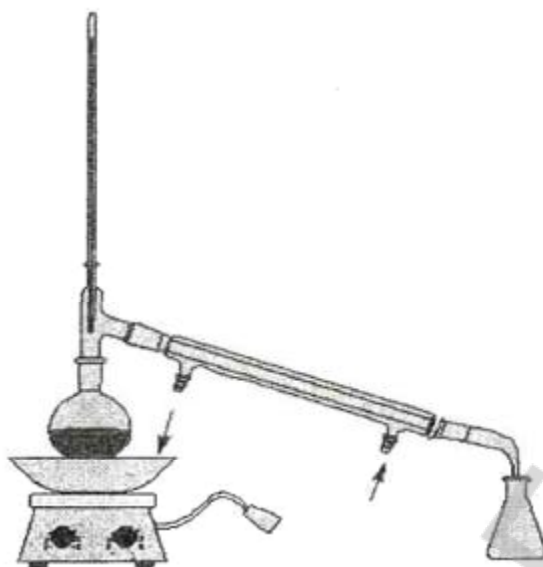


Схема установки для прямой перегонки

Собирают прибор в соответствии с его схемой. Для этого:

- 1) электроплитку с баней закрепляют на штативе с помощью муфты и кольца на высоте, приблизительно, равной высоте бани; выбор теплоносителя бани определяется температурой кипения перегоняемой жидкости;
- 2) колба Вюрца закрепляется на штативе на уровне бани;
- 3) на втором штативе закрепляется наклонно холодильник;
- 4) штатив с холодильником помещается рядом с первым штативом; высота и наклон холодильника регулируется так, чтобы они соответствовали отводной трубке колбы; соединяют холодильник с колбой; заполняют рубашку холодильника водой (вода должна вытекать из верхнего шланга тонкой спокойной струей);
- 5) аллонж закрепляется на холодильник; конец аллонжа должен входить в колбу приемник.

Прибор должен быть собран без перекосов и напряжений. В местах соединений сборка должна быть особенно качественной.

В колбу Вюрца с помощью воронки помещают 20 мл очищаемого жидкого вещества, добавляют кусочек простой керамики («кипелки» обеспечивают равномерное кипение жидкости, «кипелки» можно помещать только в холодную жидкость). Жидкость в колбе должна занимать не более $2/3$ объема колбы.

Колбу Вюрца закрывают пробкой с термометром и нагревают на водяной бане. «Шарик» термометра должен находиться на высоте отводной трубки колбы, либо чуть ниже.

Если в процессе повышения температуры отгоняется органическое вещество, его собирают в первый приемник. При установлении постоянной температуры собирают чистую фракцию перегоняемой жидкости в другой приемник, одновременно фиксируют в отчете температуру начала перегонки. Чистую жидкость собирают в интервале 2-3 °С. По окончании перегонки отмечают в отчете температуру окончания перегонки. Отбор фракции прекращается, когда в колбе Вюрца остается 2-3 мл жидкости.

Измеряют объем чистого продукта, рассчитывают выход перегонки.

Очистка смеси двух жидких органических веществ методом фракционной перегонки

Задание: выполнить фракционную перегонку смеси двух жидких органических веществ, измерить температуру перегонки и объем каждой фракции.

Фракционная (иначе дробная) перегонка применяется для разделения смеси жидкостей, которые относительно мало различаются по температурам кипения. Такие смеси (кроме азеотропов) кипят, обычно, в некотором температурном интервале. Поэтому при перегонке собирают несколько фракций, используя разные колбы-приемники для промежуточных температурных интервалов. Так, если некоторая двухкомпонентная смесь перегоняется при температуре от 80 до 90 °С, можно собрать, например, пять фракций, каждую с температурным интервалом кипения два градуса (80-82 °С, 82-84 °С и т.д.). Первые фракции обогащены легколетучим компонентом, последние – высококипящим. Полученные фракции, каждую отдельно, снова перегоняют. Так поступают несколько раз.

Для увеличения эффективности разделения жидкостей в приборе для фракционной перегонки обязательно используется дефлегматор. Дефлегматор

создает условия для многократного повторения процесса конденсации и испарения, поэтому в парах содержание легкокипящего компонента существенно увеличивается, а высококипящая жидкость конденсируется и возвращается в перегонную колбу.

В приборе для фракционной перегонки, вместо колбы Вюрца, применяют круглодонную колбу, в которую вставляют дефлегматор с отводной трубкой (или с насадкой) для соединения с холодильником.

Собирают прибор в соответствии с его схемой. Сборка прибора для фракционной перегонки в общих чертах аналогична сборке прибора для простой перегонки.

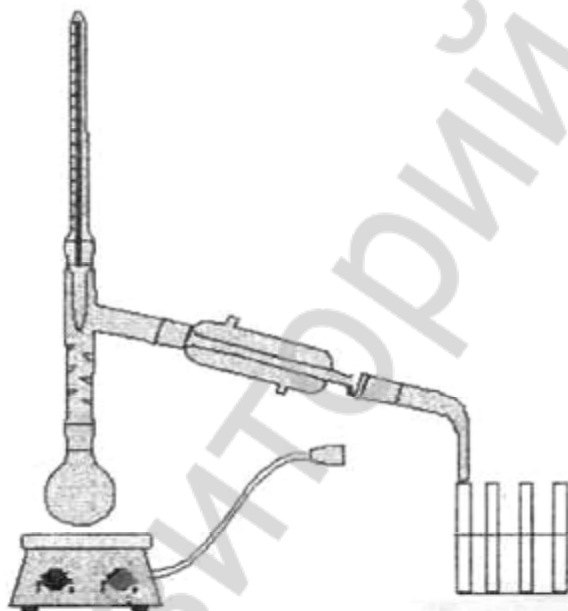


Схема установки для фракционной перегонки

В круглодонную колбу помещают 30 мл смеси органических растворителей, добавляют кусочек пористой керамики («кипелки»). Затем колбу с жидкостью закрывают дефлегматором; для этого дефлегматор сначала закрепляют на штативе (с помощью лапки с муфтой) точно над колбой, затем ослабляют зажим лапки и опускают дефлегматор до контакта с колбой. Дефлегматор закрывают термометром и соединяют с холодильником.

Смесь нагревают на воздушной бане на плитке, собирая в первый приемник фракцию до установления постоянной температуры, во второй приемник – чистую низкокипящую органическую жидкость, в третий – смесь растворителей, которая отгоняется до установления второй постоянной температуры, в четвертый – собирают чистую высококипящую жидкость. Каждую чистую фракцию собирают в интервале не более 3 °С. В отчет записывают температуры кипения всех четырех фракций. Отбор фракций прекращается, когда в перегонной колбе остается 2-3 мл жидкости.

Очистка вещества методом перегонки с водяным паром

Задание: выполните очистку 0,2 г бензойной кислоты перегонкой ее с водяным паром.

Перегонку с водяным паром применяют, обычно, для очистки высококипящих, малорастворимых в воде веществ, для которых характерна относительно большая летучесть с парами воды (относительно большое давление пара вещества в присутствии воды). Необходимым условием применимости метода является отсутствие химического взаимодействия вещества с водой. Перегонкой с водяным паром можно разделять вещества, если они достаточно различаются своей летучестью с парами воды.

Прибор для перегонки с водяным паром сходен с прибором для простой перегонки и отличается от него тем, что колба Вюрца (или другая перегонная колба подходящей конструкции) соединена с парообразователем.

Перегретый водяной пар поступает в подогретую перегонную колбу и «захватывает» пары вещества. Смешанные пары направляются в прямой холодильник и конденсируются. В колбе-приемнике накапливается гетерогенная смесь воды с перегоняемым веществом. Вещество отделяют от воды фильтрованием (если оно твердое) или с помощью делительной воронки (жидкость).

Ход работы

I. Проба исследуемого вещества на летучесть с водяным паром.

1) Возьмите 2 пробирки.

- 2) В первую пробирку поместите 2мл H_2O и немного перегоняемого вещества.
- 3) Вторую пробирку заполните ледяной водой (снегом): пробирка-холодильник.
- 4) Нагрейте первую пробирку на спиртовке до кипения.
- 5) Поднесите к ее отверстию пробирку-холодильник.
- 6) Исследуйте капли конденсата на пробирке холодильника (капли мутные, если летучесть вещества достаточно большая).

II. Перегонка с водяным паром.

- 1) В перегоняемую колбу помещают исследуемое вещество.
 - 2) Добавляют небольшое количество дистиллированной воды, если вещество твердое (воды добавляют до образования густой «кашицы»).
 - 3) Собирают прибор для перегонки, для этого:
 - укрепляют на штативе (штативах) перегонную колбу с перегоняемым веществом и парообразователь;
 - соединяют их через тройник;
 - зажим на тройнике оставляют открытым;
 - на другом штативе закрепляют холодильник и соединяют его с перегонной колбой;
 - холодильник через аллонж соединяют с колбой-приемником;
 - подключают холодильник к воде, регулируя вытекание воды так, чтобы ее обмен в холодильнике был минимальным.
 - 4) Нагревают воду в парообразователе до кипения.
 - 5) Не прекращая нагревание парообразователя, смесь в перегоняемой колбе осторожно нагревают на спиртовке до начала кипения.
 - 6) Закрывают зажим на тройнике и начинают перегонку.
 - 7) В процессе перегонки:
 - перегонную колбу периодически (или постоянно) подогревают спиртовкой;
 - следят за внутренней трубкой холодильника и аллонжем: чтобы конденсат, кристаллизуясь, не заполнял их в полном объеме.
- Чтобы этого избежать, воду в холодильнике периодически отключают (холодильник должен быть теплым).

8) Перегонка закончена, если капли дистиллята стали прозрачными.

9) Прекращение перегонки:

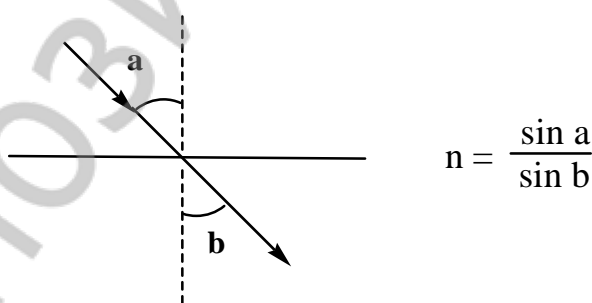
- прекращают нагревание перегонной колбы;
- открывают зажим на тройнике (осторожно!);
- прекращают нагревание парообразователя;
- убирают колбу-приемник с отгоном;
- отключают подачу в холодильник воды;
- разбирают прибор.

10. Обработка отгона: жидкость разделяют с помощью делительной воронки; если перегоняемое вещество твердое, его отделяют фильтрованием при пониженном давлении.

Определение показателя преломления

Задание: 1) выполнить измерение показателя преломления предложенных растворителей; 2) сделать вывод о качестве (степени чистоты) растворителей.

Показатель преломления n – величина, в данных условиях постоянная для вещества, равная отношению синусов угла падения света на поверхность раздела двух сред и угла преломления света:



Показатель преломления вещества определяется его природой и внешними условиями: температурой, длиной волны света и некоторыми другими причинами.

У органических жидкостей с ростом температуры на 1° показатель преломления уменьшается на 0,0005 (или 0,0001); с понижением температуры показатель преломления увеличивается на 0,005 (или 0,0001).

Измерение показателя преломления проводят в монохроматическом свете. Обычно, показатель преломления дается для спектральной D-линии (λ 589 нм) желтого натриевого пламени.

Критерием чистоты служит совпадение показателя преломления исследуемого препарата с данными справочника до 0,0001- 0,0002.

Для идентификации вещества, обычно, считается удовлетворительным совпадение показателей до 0,001- 0,002.

Порядок работы с рефрактометром

1. Открывают призмный блок.
2. Наносят 1-2 капли исследуемой жидкости с помощью пипетки, не касаясь ее концом поверхности стекла, на горизонтальную грань измерительной призмы.
3. Закрывают блок.
4. Выполняют измерение показателя преломления.

Для этого:

- 1) наводят зрительную трубку на границу света и тени;
- 2) добиваются уничтожения окраски граничной линии;
- 3) устанавливают перекрестье на границу светлого и темного полей;
- 4) производят отсчет по шкале показателя преломления.
5. Открывают призмный блок.
6. Вытирают (промакают) рабочие поверхности чистой фильтровальной бумагой, осторожно, не нажимая на поверхности.
7. Призмы промывают несколькими каплями подходящего растворителя и вновь вытирают.
8. Оставляют открытым призмный блок для просушки на некоторое время.

ЛАБОРАТОРНОЕ ЗАНЯТИЕ № 16

ТЕМА: ИТОГОВОЕ ЗАНЯТИЕ ПО ПРАКТИЧЕСКИМ НАВЫКАМ: ПРИЕМЫ И МЕТОДЫ РАБОТЫ С ОРГАНИЧЕСКИМ ВЕЩЕСТВОМ.

УИРС-8

- ЦЕЛЬ ЗАНЯТИЯ:**
1. систематизировать и закрепить знания видов химической посуды и оборудования для работы с органическим веществом; методов очистки и выделения вещества из смеси; методик определения некоторых физических констант
 2. закрепить навыки безопасного поведения и безопасной работы в химической лаборатории;
 3. закрепить навыки экспериментального выполнения качественных реакций на различные функциональные группы и структурные фрагменты.

ЛИТЕРАТУРА

[3] С. 16-85, 85-141

ЛИТЕРАТУРА

[1]. *Органическая химия* : учеб. для вузов : в 2 кн. / В. Л. Белобородов [и др.] ; под ред. Н. А. Тюкавкиной. 3-е изд., стереотип. М. : Дрофа, 2004. Кн. 1: Основной курс. 640 с.: ил. (Высшее образование: Современный учебник).

[2]. *Тюкавкина, Н. А.* Органическая химия : учеб. для вузов : в 2 кн. / Н. А. Тюкавкина, С. Э. Зурабян, В. Л. Белобородов ; под ред. Н. А. Тюкавкиной. М. : Дрофа, 2008. Кн. 2: Специальный курс. 592 с.: ил. (Высшее образование: Современный учебник).

[3]. *Руководство* к лабораторным занятиям по органической химии : пособие для вузов / Н. А. Артемьева [и др.] ; под ред. Н. А. Тюкавкиной. 2-е изд., перераб. и доп. М. : Дрофа, 2002. 384 с.: ил. (Высшее образование: Современный учебник).

[4]. *Грандберг, И. И.* Органическая химия : учеб. для вузов / И. И. Грандберг, Н. Л. Нам. 7-е изд., перераб. и доп. М. : Дрофа, 2009. 607 с.

Учебное издание

Ринейская Ольга Николаевна
Пинчук Валентина Владимировна

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Практикум

Ответственная за выпуск О. Н. Ринейская
В авторской редакции

Подписано в печать 31.05.12. Формат 60×84/8. Бумага писчая.

Печать ризографическая. Гарнитура «Times».

Усл. печ. л. 15,81. Уч.-изд. л. 4,22. Тираж 125 экз. Заказ 477.

Издатель и полиграфическое исполнение:

учреждение образования «Белорусский государственный медицинский университет».

ЛИ № 02330/0494330 от 16.03.2009.

ЛП № 02330/0150484 от 25.02.2009.

Ул. Ленинградская, 6, 220006, Минск.