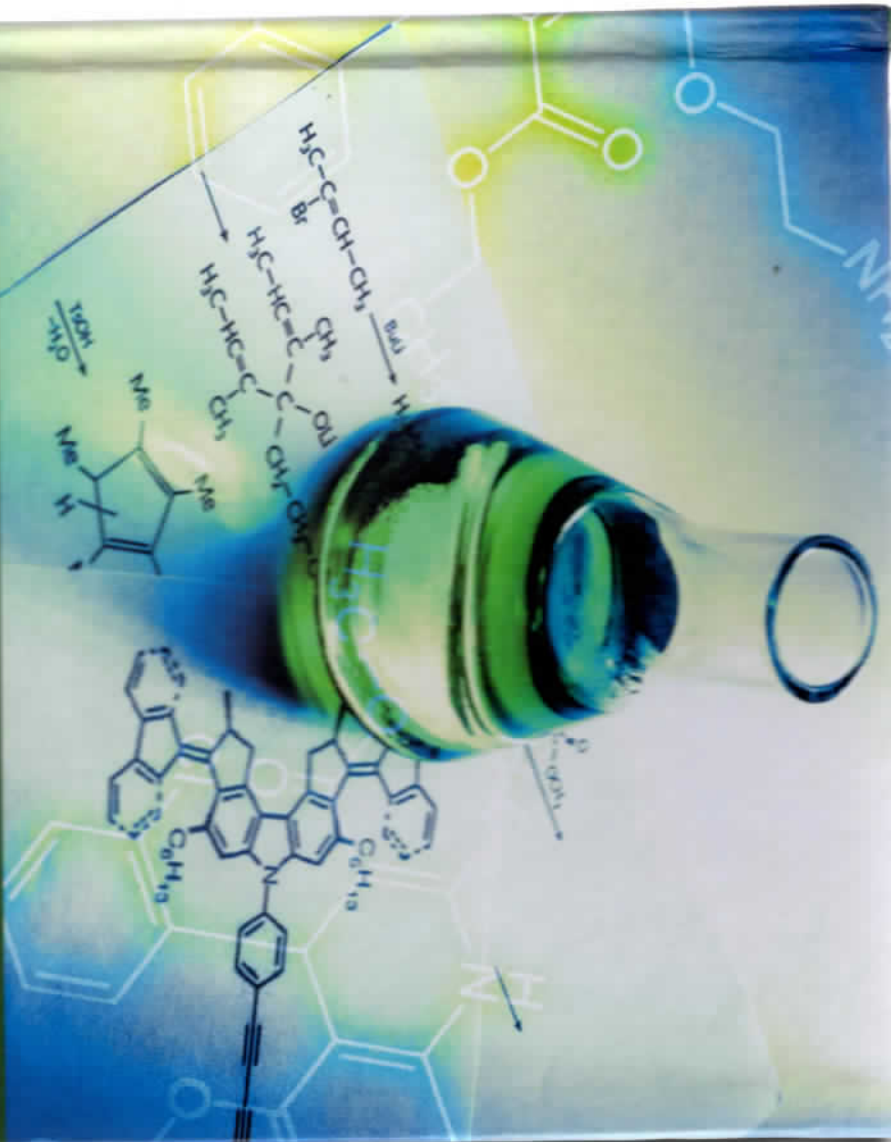


БИМИХ

КУРБАНОВА АЙПАРА ДЖОЛДАСОВНА



МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО
СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН

ЧИРЧИКСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ
ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
ТАШКЕНТСКОЙ ОБЛАСТИ

КУРБАНОВА АЙПАРА ДЖОЛДАСОВНА

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебное пособие

ЎЗБЕКИСТОН RESPUBLIKASI O'QUY TALIM,
FAN VA INNOVATSIYALAR VAZIRLIGI
CHIRCHIQ DAVLAT PEDAGOGIKA UNIVERSITETI
AXBOROT RESURS MARKAZI

«Book trade 2022»
ТАШКЕНТ – 2022 г.

УДК: 547
КБК: 24.2
К 94

ПРЕДИСЛОВИЕ

В курсе органической химии, как правило, 50% времени аудиторных занятий отводится на выполнение лабораторного практикума.

Учебное пособие по органической химии составлен в соответствии с программой дисциплины «Органическая химия» для студентов направления биологии педагогических высших учебных заведений. Учебное пособие включает темы: введение органической лаборатории, органические реакции, изомерия, изучение состава органических соединений их очистки и определение физических констант, ознакомительный: методы синтеза органических соединений, идентификация органических соединений.

Раздел «Изучение состава органических соединений их очистки и определение физических констант» включает качественный и функциональный анализ, тонкослойную хроматографию, перегонку, перекристаллизацию, возгонку, определение температуры плавления и кипения, показателя преломления. Ознакомительный включает изучение и изучение свойств важнейших представителей основных классов органических соединений: углеводородов, галогенпроизводных углеводородов, кислород- и азотсодержащих соединений и гетероциклических соединений. В разделе «Методы синтеза органических соединений» студенты биологии осваивают основные методы синтеза основных представителей органических соединений с использованием различных реакций: нитрование, сульфирование, галогенирование, алкилирование, ацилирование, окисления и восстановления. Последнем разделе студенты устанавливают структуры органических соединений с использованием физических, химических и физико-химических методов анализа (инфракрасная спектроскопия, масс-спектрометрия, тонкослойная хроматография). В приложении приведены необходимые справочные данные для выполнения лабораторных работ.

Рецензенты:

к. х. н., доцент **Халжибеков С.Н.**, Национальный исследовательский университет «Ташкентский институт инженеров ирригации и механизации сельского хозяйства»

Кафедра естественных-научных предметов Чирчинское высшее танковое командно - инженерное училище, зав. кафедрой, к.х.н., **Борисова Р.С.**

ISBN 978-9943-9239-8-0

плавания.

В начале практикума необходимо ознакомиться с техникой безопасности при работе в лаборатории органической химии и сдать коллоквиум.

Для подготовки к занятиям необходимо изучить соответствующие разделы учебной литературы, оформить так называемую «зачетку» отчета. Для этого в рабочем журнале записывают краткое содержание опыта, уравнения реакций и оставляют место для описания наблюдений и ответов на вопросы и задания (как правило, каждому абзацу в описании опыта соответствует свое задание или вопрос). После собеседования и росписи преподавателя о допуске к работе студенты выполняют эксперимент. Опыт выполняется индивидуально или в парах. В заключение студенту останется занести в журнал наблюдаемые явления, ответы на вопросы и написать обобщенный вывод по работе.

Работы содержат разное количество опытов и выполняются по микрометодам.

При работе над учебным пособием автор использовал различные пособия по органической химии, а также материалы методических разработок кафедры химии ТОЧТИ. Отличительной особенностью данного учебно-методического пособия является выделение в структуре лабораторных работ вопросов и заданий как к каждому опыту в отдельности, так и ко всей работе в целом.

Авторы выражают глубокую благодарность рецензентам доценту Национального исследовательского университета

«ТИИИМСХ» к. х. н., Хаджибеков С.Н., зав. кафедрой кафедры естественных-научных предметов Чирчикское высшее танковое командно - инженерное училище, к.х.н. Ворисова Р.С и доценту кафедры «Химия» ТОЧПТИ, к.т.н. Комилову К.У. за полезные советы и высказанные замечания по учебному пособию.

Автор

ВВЕДЕНИЕ

Важнейшим видом учебной деятельности в курсе органической химии являются лабораторные занятия. Лабораторные работы проводятся с малыми количествами веществ. Это позволяет при малых затратах познакомиться с основными свойствами органических соединений. Прежде чем приступить к практической работе, необходимо ознакомиться с лабораторным оборудованием, с методикой проведения основных лабораторных операций, с правилами техники безопасности при этом. Химия, как и любая экспериментальная наука, предъявляет к себе определенные требования. Поскольку безопасная работа в химической лаборатории и для себя, и для окружающих является основой проведения и успеха эксперимента, необходимо строго соблюдать правила организации работы и техники безопасности.

Наиболее вероятными источниками несчастных случаев являются: неумелое обращение с химическими веществами (отравление, химические ожоги, пожары, взрывы, аллергии), с лабораторными приборами (поражение электрическим током, термические ожоги и травмы), а также со стеклянными приборами и посудой (порезы и т.д.). Только хорошая организация и охрана труда, строгое соблюдение правил работы и мер безопасности, соблюдение трудовой и учебной дисциплины позволяют полностью исключить возможность несчастных случаев и аварий в лабораториях.

Допуск в лабораторию к занятиям студентов разрешается только после знакомства с инструкцией по технике безопасности, индивидуального инструктажа и сдачи зачета преподавателем, ведущему занятие в группе. Факт сдачи зачета фиксируется в специальном журнале под личную роспись прошедших инструктаж.

Студенты, не сдавшие зачета (коллоквиума), к работе не допускаются. Лица, грубо нарушившие правила работы и техники безопасности в лаборатории, отстраняются преподавателем, обслуживающим занятия, или проверяющим от выполнения лабораторных работ. Ответственность за хранение реактивов, приборов, оборудования и материалов, правила их выдачи возлагаются на лаборанта лаборатории.

В конце занятий все студенты обязаны навести порядок на своем рабочем месте: внимательно осмотреть и проверить выключенные электроэнергию, воды, приборов и аппаратов, убрать легко воспламеняющийся мусор, вымыть стеклянную посуду, сдать реактивы инженеру. После этого сдать рабочее место дежурным по лаборатории, которые в свою очередь сдадут лаборанту.

1. ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ В ЛАБОРАТОРИИ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

1.1. Общие правила проведения работ

Каждому студенту, работающему в лаборатории, представляется место, которое он должен содержать в порядке и чистоте. При выполнении работы не затроможайте рабочее место лишними предметами.

При выполнении лабораторных работ необходимо строго соблюдать следующие правила:

1. Перед занятиями студенту необходимо заранее ознакомиться с ходом проведения опытов по учебному пособию, отчетливо уяснить цели и задач работы, обдумывая каждое действие. Приступать к выполнению опытов можно только после того, как студент сдаст предварительный отчет (название, краткое описание хода опыта, реакции) и пройдет собеседование. Допуск к работе в виде росписи ведущего преподавателя отмечается в рабочем журнале студента.

2. Работающий должен знать основные свойства используемых и получаемых веществ, их действие на организм, правила работы с ними и на основе этого принять все меры для безопасности проведения работ.

3. Запрещено проводить опыты в грязной посуде, а также пользоваться для проведения опытов веществами из склянок без этикеток или с неразборчивой надписью.

4. Нельзя выливать избыток реактива из пробирки обратно в реактивную склянку. Сухие соли набирают чистым шпательем или ложечкой.

5. Не следует путать пробки от разных склянок. Чтобы внутренняя сторона пробки оставалась чистой, пробку кладут на стол внешней по-верхностью.

6. Нельзя уносить реактивы общего пользования на свое рабочее место.

7. После опытов остатки металлов в раковину не высыпают, а собирают в банку. Дорогостоящие реактивы (например, остатки солей серебра) собирают в специально

отведенную посуду. Нельзя выливать в раковину остатки растворителей, горючих веществ, реакционные смеси, растворы кислот, щелочей и других вредных веществ. Они должны собираться в специальную посуду («слив органики»).

8. Запрещено засорять раковины и сливы в шкафах песком, бумагой, битой посудой и другими твердыми отходами, что приводит к выходу канализации из строя. Все твердые отходы следует выбрасывать в урну.

9. При выполнении работ бережно расходуйте реактивы, электричество и воду. Нельзя оставлять без надобности включенные электроприборы и горящие спиртовки. По окончании работ нужно немедленно отключить электроприборы и погасить спиртовки.

10. Выполнение лабораторной работы и каждого отдельного опыта требует строгого соблюдения всех указаний, содержащихся в описании работы. Опыт должен выполняться тщательно, аккуратно и без спешки.

11. Студентам категорически запрещается без разрешения преподавателя проводить какие-либо опыты, не относящиеся к данной работе, или изменять порядок проведения опыта. Следует помнить, что каждый, даже кажущийся внешне простым опыт может оказаться при небрежном выполнении опасным.

12. Если работа не может быть закончена в течение одного занятия, то необходимо заранее обсудить с преподавателем, на каком этапе работа должна быть прервана и когда можно будет ее закончить.

13. Перед уходом из лаборатории рекомендуется тщательно мыть руки.

1.2. Правила техники безопасности

1. В лаборатории категорически запрещается работать одному, т.к. даже небольшая незамеченная неисправность в оборудовании или ошибка в выполнении эксперимента может привести к тяжелым последствиям.

2. Избегайте лишнего движения и разговоров в лаборатории.

3. Избегайте непосредственных контактов кожи, глаз и дыхательных путей с химикатами. На занятиях постоянно носите

лабораторный халат. Кроме того, если у вас длинные волосы, их следует аккуратно прибирать, чтобы они не могли соприкасаться с нагревательными приборами, реактивами и т.д.

4. Все работы с ядовитыми и сильно-пахнущими веществами, с концентрированными растворами кислот, щелочей, а также управление их растворов следует проводить только в вытяжном шкафу. Створки шкафа во время работы должны быть опущены до 18-20 см от его рабочей поверхности.

5. Измельчение твердых веществ, дающих едкую пыль (щелочей, извести, йода и др.), разбавление концентрированных кислот и щелочей, приготовление хромовой смеси и т.п. нужно проводить в фарфоровой посуде также в вытяжном шкафу, защитив глаза очками, а руки перчатками. Разбавляя концентрированные кислоты, особенно серную, осторожно вливают кислоту в воду.

6. С легковоспламеняющимися жидкостями нельзя работать без нагревательных приборов. Запрещается нагревать летучие легковоспламеняющиеся жидкости (эфир, бензин, спирт, ацетон и т.д.) на открытом пламени. Для этого необходимо использовать водяную или масляную баню.

7. Обращение со спиртовкой. Перед использованием спиртовка должна быть заправлена этанолом (не более 2/3 объема спиртовки), диск плотно прикрывает отверстие резервуара спиртовки, фитиль в трубке должен входить не слишком плотно, но и не выпадать из трубки. Непользуемая спиртовка должна быть закрыта колпачком. Спиртовку зажигают только от горячей спички или лучинки. Нельзя зажигать ее от другой спиртовки или от зажигалки. Никогда не следует дуть на горящую спиртовку. Тушат ее, накрыв колпачком. Регулировка пламени производится вытяжением (увеличением пламени) или убиением фитиля (уменьшением пламени). Нагревание на спиртовке производится следующим образом: сначала прогревают пробирку с содержимым в течение 15-20 секунд, затем приступают непосредственно к нагреванию содержимого пробирки. При нагревании нельзя прикасаться дном пробирки к фитилю. На спиртовке можно нагревать только посуду из тонкого (химического) стекла.

8. Пробирки при нагревании закрепляют либо в штативной лапке, либо в пробиркодержателе ближе к отверстию. Отверстие

пробирки необходимо направлять от себя и окружающих, во избежание выброса веществ из пробирки.

9. Знакомясь с запахом вещества, нельзя наклоняться над сосудом с жидкостью и вдыхать полной грудью. Для этого нужно направить рукой струю воздуха от отверстия сосуда к себе и сделать носом легкий вдох.

10. Запрещается набирать ртом при помощи пипетки или трубки любые вещества. Для этого следует пользоваться сифоном или резиновой грушей.

11. Особенно внимательно нужно проводить сборку установок из стекла. При этом нельзя зажимать стеклянные изделия в лапки штативов без соответствующей мягкой прокладки. Особенно осторожно обращайтесь с тонкостенной посудой, термометрами и холодильниками.

12. Нельзя нагревать закупоренные любые аппараты и сосуды, кроме тех, которые специально для этого предназначены. Нельзя нагревать жидкости в толстостенной и мерной посуде (она может лопнуть).

13. При приливании реактивов нельзя наклоняться над отверстием сосуда во избежание попадания брызг на лицо и одежду. При использовании пробиркодержателя необходимо зажимать пробирку ближе к открытому концу. Нельзя также наклоняться над нагреваемой жидкостью, так как ее может выбросить. Никогда не направляйте открытый конец пробирки к себе или в сторону вашего соседа.

14. В лаборатории запрещается пробовать на вкус реактивы, а так же принимать пищу, пить и курить.

15. Щелочные металлы должны храниться под слоем керосина, толуола или ксилола, не содержащих следов воды. Нельзя работать с металлическим натрием близости от водопроводного крана. Приступая к работе, надо насухо вытереть стол и высушить посуду, в которой будет проводиться реакция с металлическим натрием. После окончания работы нельзя сразу мыть эту посуду водой, следует сначала уничтожить остатки натрия, растворяя их в спирте. Крупные остатки натрия или его обрезки следует поместить в отдельную банку с керосином (толуолом или ксилолом).

16. Категорически запрещается хранить бром в хрупкой посуде. Для этого применяют толстостенные склянки с притертыми пробками. Все работы с бромом следует проводить в хорошо вентилируемом вытяжном шкафу, в резиновых перчатках и защитных очках. При попадании брома на кожу необходимо немедленно протереть пораженный участок спиртом, а затем смазать глицерином.

17. Нельзя класть на лабораторные столы посторонние предметы (сумки, шапки и др.), а также вешать в лаборатории верхнюю одежду.

18. О любом происшествии в лаборатории, даже самом незначительном, необходимо сообщить преподавателю или инженеру.

19. Не стесняйтесь спрашивать обо всем, в чем у вас есть сомнения!

1.3. Правила противопожарной безопасности

1. Осторожно обращайтесь с нагревательными приборами. Запрещается работать с неисправным оборудованием и приборами. Категорически запрещается использовать для подключения электроприборы с оголенными проводами или с поврежденной изоляцией. При перегорании спирали электроплитки отключите плитку от электросети.

2. При проведении опытов, в которых может произойти самонагревание, необходимо иметь под руками асбестовое одеяло, песок, совки и т.п.

3. В случае воспламенения горючих веществ быстро выключите вентиляцию вытяжного шкафа, погасите спиртовку, обесточьте электронагревательные приборы, уберите посуду с огнеопасными веществами и тушите пожар:

а) горящие жидкости прикройте асбестом, а затем, если нужно, засыпьте песком, но не заливайте водой;

б) загоревшийся фосфор гасите мокрым песком или водой;

в) в случае воспламенения щелочных металлов гасите пламя только сухим песком, но не водой;

г) в случае возгорания одежды на человеке необходимо накрыть его асбестовым одеялом;

д) небольшие локальные пожары тушить при помощи углекислотного огнетушителя; при большом задымлении использовать противояга.

4. Во всех случаях пожара в лаборатории немедленно вызовите пожарную команду по телефону «01» (за исключением воспламенения щелочных металлов), и, не ожидая прибытия пожарников, примите все меры к ликвидации пожара собственными силами и имеющимися средствами. Студенты должны покинуть лабораторию.

1.4. Меры первой помощи при несчастных случаях

В лаборатории бывают случаи, требующие неотложной медицинской помощи, — порезы рук стеклом, ожоги горячими предметами, кислотами, щелочами. Для оказания первой помощи в лаборатории имеется аптечка. В серьезных случаях необходимо пострадавшего сопроводить к врачу.

Основные правила первой помощи сводятся к следующему:

1. При мелких порезах стеклом удалите осколки из раны, смойте кровь, продезинфицируйте раствором йода и перевяжите бинтом.

2. При ожоге рук или лица реактивом смойте реактив большим количеством воды, затем в случае ожога щелочью 1%-ным раствором уксусной кислотой, в случае ожога кислотой 3%-ным раствором гидрокарбоната натрия, а затем опять водой. Одежду, соприкасающуюся с реактивами, следует снять.

3. При ожоге горячей жидкостью или горячим предметом обожженное место промойте проточной холодной водой в течение 5–10 мин. Затем следует немедленно доставить в ближайшее лечебное учреждение.

4. При попадании химического вещества в глаза необходимо обильно промыть в течение 10–15 мин струей холодной воды (или ис-пользуя глазную промывалку) так, чтобы она стекала от носа к виску. Если пораженного глаза во время промывания должны быть осторожно раз-вернуты. Контактные линзы перед промыванием следует снять. Затем в любом случае пострадавшего незамедлительно доставить в глазную кли-нику.

5. При попадании яда внутрь необходимо вызвать рвоту принятием теплого раствора поваренной соли (3–4 чайные ложки на стакан воды) и затем надавить пальцем на заднюю часть зева, давая пострадавшему пить большое количество теплой воды. Если пострадавший потерял сознание или же отравление вызвано проглатыванием растворителя, кислоты или щелочи, то рвоту вызывать нельзя. Пострадавшего перенести на свежий воздух и оставить в спокойном положении в тепле. Немедленно вызвать бригаду неотложной помощи.

6. При поражении электрическим током необходимо быстро освободить пострадавшего от действия тока путем отключения электроэнергии общим рубильником. Вынести пострадавшего на свежий воздух и при необходимости сделать ему искусственное дыхание и массаж сердца. Не-медленно вызвать скорую помощь.

Вопросы для самоконтроля

1. Общие правила работы в химической лаборатории.

2. Что следует предпринять, если в лаборатории возник очаг возгорания?

3. Какими нагревательными приборами разрешается пользоваться при перегонке легковопламеняющихся жидкостей?

4. Правила работы со спиртовками.

5. Расскажите о работе в лаборатории с электрическим током.

6. Какие правила необходимо соблюдать при работе со щелочными металлами?

7. Основные правила работы с токсичными соединениями. Меры безопасности и первая помощь при отравлении.

8. Какие действия следует предпринять при попадании в глаза щелочи (кислоты)?

9. Неотложная помощь при ожогах кислотами.

10. Неотложная помощь при ожогах щелочами.

11. Основные меры предосторожности при работе с бромом.

12. Первая помощь при термических ожогах.

13. Первая помощь при химических ожогах.

14. Первая помощь при порезах, ушибах и иных травмах.

15. Расскажите о работе с приборами, находящимися при пониженном давлении.

16. Правила работы с легковопламеняющимися жидкостями.

II. ОСНОВНЫЕ СВЕДЕНИЯ ОБ ОБОРУДОВАНИИ

II.1. Химическая посуда

В лаборатории органической химии большинство химических реакций и операций по разделению и очистке веществ проводятся в химической посуде и собраных из нее приборах. Посуда, применяемая в лаборатории, бывает стеклянной, кварцевой и фарфоровой. Наиболее часто используются стеклянную посуду. Она весьма разнообразна, что связано с многообразием экспериментальных задач.

II.1.1. Лабораторные стаканы

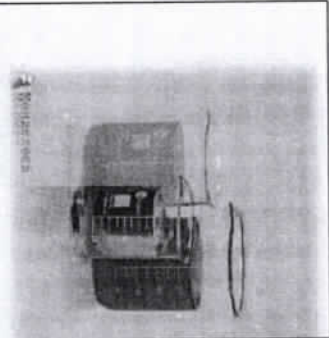
	Стаканы (рис. 1) применяют как вспомогательную посуду. Лабораторные стаканы отличаются от бытовых наличием носика (для удобства переливания жидкостей). Они могут быть изготовлены из различных материалов — стекла, фарфора, полипропилена, и предназначены для различных целей. Полипропиленовые стаканы используют для взвешивания инертных по отношению к насыщенным углеводородам веществ, сбора фракций при хроматографии и иных процедур, не требующих нагревания или охлаждения.
---	--

Рис. 1. Стаканы

Стеклянные стаканы (в особенности термостойкие) используются также и для проведения химических реакций, перекристаллизации веществ. В термостойких фарфоровых стаканах удобно проводить приготовления растворов, сопро-

мождающиеся сильным нагревом, например, разбавление серной кислоты, растворение щелочей.

II.1.2. Колбы

В химической лаборатории используют плоскодонные (рис. 2) и круглодонные колбы (рис. 3). Плоскодонные колбы предназначены в основном для сбора и хранения жидкостей, а также проведения простых химических реакций, преимущественно не связанных с нагреванием. Они бывают круглыми (2) и коническими (1) (колбы Эрленмейера). Вместимость плоскодонных колб колеблется от 10 мл до нескольких литров.

Плоскодонные колбы, как и стаканы, можно нагревать только на асбестовой сетке.

Конические колбы с отводом (3) (колбы Бунзена) выполнены из толстого стекла и предназначены для фильтрования под уменьшенным давлением.

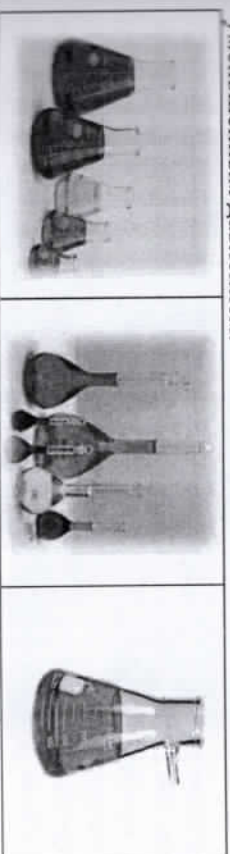


Рис. 2. Плоскодонные колбы

Помните! Колбы плоскодонные и конические нельзя применять для работы в вакууме!

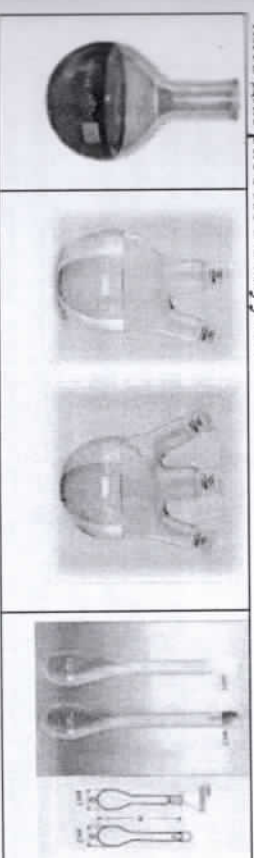
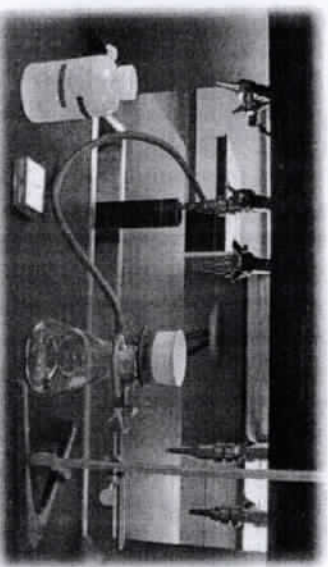


Рис. 3. Круглодонные колбы

Синтезы органических соединений проводят в круглодонных колбах – при этом нужный тип колбы выбирают исходя из конструкции прибора, а также условий проведения реакции (нагревание или охлаждение, необходимость перемешивания и тип используемой мешалки, необходимость кипячения с обратным холодильником и т. п.).

Универсальными для проведения реакций являются двухгорлые и трехгорлые круглодонные колбы из термостойкого стекла. В таких колбах можно проводить реакции при перемешивании любого типа, при нагревании и сильном охлаждении. Шлифованные горла колб используют для установки холодильников, капельных воронок, термометров и различных специальных насадок. Круглодонные колбы используют также для проведения реакций в вакууме.



Вакуум-насос (водоструйный) применяют для ускорения фильтрации, при перегонке для создания вакуума над кипящей жидкостью.

Разновидностью круглодонных колб являются яйцевидные и грушевидные колбы (7) на рис. 3. Грушевидные колбы удобны для работ, связанных с нагреванием: их широкое дно прогревается более равномерно. Яйцевидные колбы пригодны для концентрирования в них растворов: концентрат собирается в небольшом объеме внизу колбы.

Кроме того, в лабораторной практике используются колбы, специально предназначенные для перегонки веществ. Наиболее распространены из них являются колбы Вюрца и Клайзена (рис. 4). Они имеют вертикальные шлифы-муфты (для термометра

и капилляра) и нисходящий шлиф-кern для присоединения холодильника.

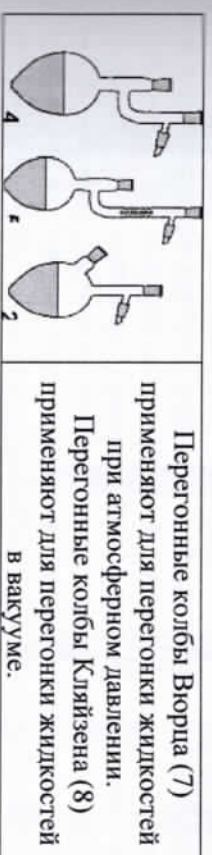


Рис. 4. Колбы Вюрца и Клайзена, модифицированные с помощью насадок

II.1.3. Холодильники

Холодильники (рис. 5) служат для охлаждения и конденсации паров при проведении химических реакций и перегонке органических растворителей. По своему назначению различаются прямые и обратные холодильники. Чтобы во время синтеза избежать потерь низкокипящих компонентов, колбы снабжают обратными холодильниками, где пары охлаждаются, и конденсат возвращается в реакционную смесь. При перегонке вещество конденсируется в холодильнике и отводится в приемную колбу. Для охлаждения паров в холодильниках в основном используют воду (водяной холодильник) или воздух (воздушный холодильник).

Самым простым холодильником является воздушный, который может применяться как в качестве обратного, так и нисходящего. Фактически он представляет собой стеклянную трубку со шлифами.

На рис. 5 изображены холодильники: 9 – воздушный; 10 – прямой или холодильник Либиха; 11 – змеевиковый; 12 – шариковый; 13 – холодильник Димрота.

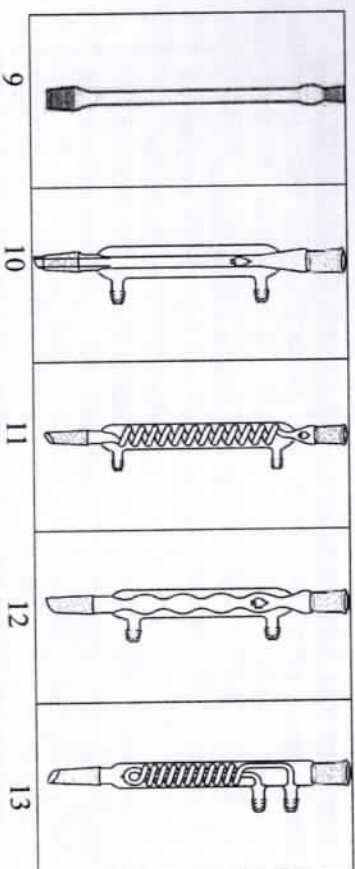


Рис. 5. Холодильники

Воздушный холодильник (9) используют для перегонки или конденсации жидкостей с температурой кипения 150°C и выше; применение в этих случаях водяных холодильников сопряжено с известным риском, так как вследствие резкого перепада температур трубка холодильника может лопнуть. Кроме того, воздушные холодильники используют, если отгоняемое вещество имеет высокую температуру плавления. Простым по конструкции и широко распространенным в лабораторной практике является холодильник Либиха (10), который используется как в качестве нисходящего (крепится под углом к поверхности стола в сторону приемника), так и в качестве обратного. Холодильник Либиха состоит из внутренней трубки, в которой происходит конденсация паров, и наружной рубашки, спаянной с внутренней трубкой. Наружная рубашка имеет два оттока ("оливки"), на которые надевают резиновые трубки, при этом одну присоединяют к водопроводному крану, а вторую отводят в раковину. Вода подается через нижнюю оливку, чтобы холодильник был полностью заполнен. В тех случаях, когда отгоняемое вещество является низкоплавким и «застывает» в холодильнике, через рубашку пропускают теплую воду либо используют непроточную воду (заполняют рубашку водой и отключают напор).

Шариковый холодильник (12) обычно используется как обратный, так как шаровидные расширения внутренней трубки заметно повышают его эффективность по сравнению с холодильником Либиха. Змеевиковый холодильник всегда

применяется только как нисходящий холодильник для низкокипящих веществ. Он никогда не используется как обратный, так как стекающий по стигмам тонкой внутренней трубки конденсат при интенсивном кипении легко может быть выброшен из холодильника. Удачной является конструкция обратного холодильника Димрота (13), конденсация паров в котором происходит на внешней поверхности впадного внутри стеклянной трубки змеевика. Эффективность этого холодильника можно увеличить, охлаждая и внешние стенки — в результате получаем холодильник Димрота-Либиха. При использовании холодильников необходимо постоянно следить за током воды. Слишком сильный ток может привести к тому, что будут сорваны шланги, и вода попадет на рабочее место или на нагреющую перегородную колбу, что может привести к ее взрыву. Слабый ток воды или его отсутствие тоже могут привести к аварии.

Простым по конструкции и широко распространенным в лабораторной практике является холодильник Либиха, который используется как в качестве нисходящего, так и в качестве обратного. Холодильник Либиха состоит из внутренней трубки, в которой происходит конденсация паров, и наружной рубашки, спаянной с внутренней трубкой. Наружная рубашка имеет два оттока ("оливки"), на которые надевают резиновые трубки, при этом одну присоединяют к водопроводному крану, а вторую отводят в раковину. Вода подается через нижнюю оливку, чтобы холодильник был полностью заполнен (рис. 5).

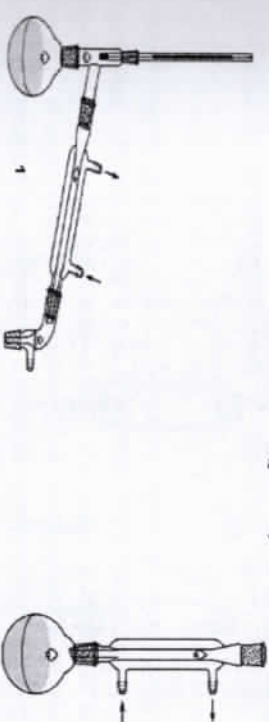
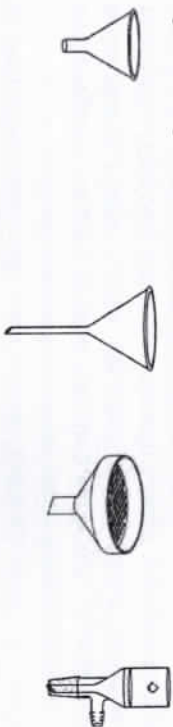


Рисунок 6. Использование прямого холодильника в качестве нисходящего (1) и обратного (2). Стрелками обозначено направление потока охлаждающей воды.

II.1.4. Воронки

Это общее название объединяет группу разнообразных по своему устройству и назначению предметов.

Для переливания жидкостей и фильтрования при атмосферном давлении применяются конические химические воронки. Они изображены на рис. 6. Воронки для фильтрования выпускают различных размеров — диаметром от 35 до 300 мм. Обычные воронки (14) имеют ровную внутреннюю поверхность. Некоторые воронки (15) имеют удлиненный конец, внутренний диаметр которого в верхней части меньше, чем в нижней.



Капельные воронки (рис. 7) используются для приливания жидкости к реакционной смеси и представляют собой цилиндрические или конические емкости с муфтой сверху а также краном и краном снизу. Перед работой с капельной воронкой шпиф стеклянного крана необходимо слегка смазать вакуумной смазкой — и обязательно проверить, не протекает ли кран в закрытом положении. Более удобными и универсальными являются воронки с обводом (компенсатором давления, впаивной "до" и "после" крана стеклянной трубкой).

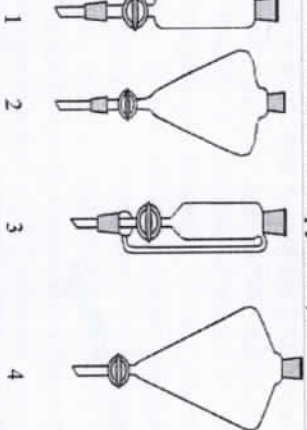


Рисунок 7. Капельные и делительные воронки: 1, 2 - простые капельные воронки; 3 - капельная воронка с обводом; 4 - делительная воронка.

Насадки и аллонжи. В синтетической практике используются самые разные по конструкции насадки - спаянные под нужными углами трубки со шлифами разного диаметра (рис. 8). Они обычно устанавливаются в колбы и используются для монтажа лабораторных приборов из отдельных предметов (колб, холодильников, кипельных воронок, термометров). Удобной является насадка Динна-Старка (4), в основном используемая при проведении реакции дегидратации: кран вставляется в колбу, в муфту же устанавливают обратный холодильник. В колбе кипит раствор нештатива в бензоле - и при отщеплении воды из колбы отгоняется азотропная смесь вода-бензол, которая конденсируется, попадает и приемную емкость насадки и расслаивается в ней. Вода сливается через кран. Аллонжами называют специальные изогнутые насадки, предназначенные для соединения прямых холодильников с присмычными колбами.

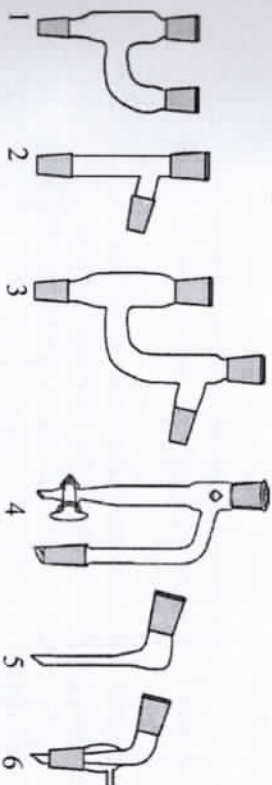


Рисунок 8. Насадки и аллонжи: 1 - дюралевая насадка; 2 - насадка Вюрца; 3 - насадка Клайзена; 4 - насадка Динна-Старка; 5 - аллонжи.

Фарфоровая посуда (рис. 9) также широко используется в лаборатории. От стеклянной она отличается большей прочностью и термостойкостью - так, в фарфоровых стаканах и кружках можно растворять в воде H_2SO_4 и щелочи. Для выпаривания негорючих водных растворов на открытом пламени используют фарфоровые чашки, для прокаливания веществ (например, осушителей) - бюксы. Наконец, для измельчения различных соединений используют фарфоровые ступки.

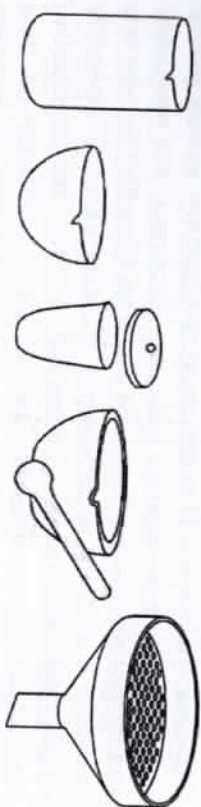


Рисунок 9. Фарфоровая посуда: 1 - стакан; 2 - чашика для вытиривания; 3 - бюкс; 4 - стужка с пестиком; 5 - воронка Бюхнера.

Мерная посуда (рис. 10). Основное ее предназначение - определение объема жидкостей. Для отбора нужных объемов жидких реагентов используют пипетки и мерные цилиндры. Мерные колбы применяют для приготовления в них растворов известной концентрации.

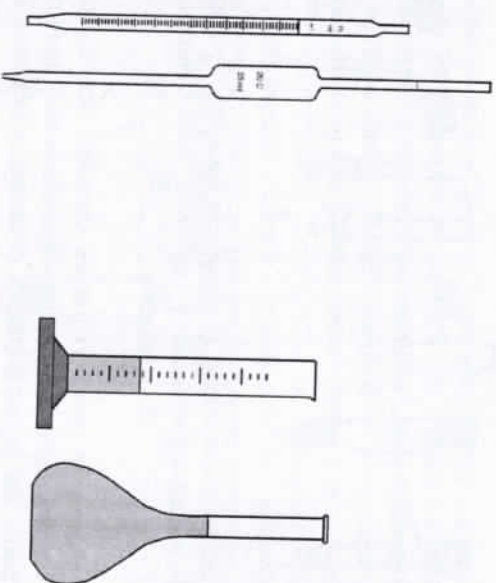


Рисунок 10. Мерная посуда: пипетка 1; мерный цилиндр 2 и мерная колба 3.

Термометры используются для измерения температуры в различных интервалах. Стандартными являются лабораторные ртутные термометры со шкалой $-5 - 250^{\circ}\text{C}$, как снабженные

керном (НШ 14), так и без него. Для измерения отрицательных температур используют спиртовые термометры или электронные устройства.

Предназначение *манометров* - измерение давления. В органическом практикуме в основном используют ртутные манометры для измерения пониженного давления (0-150 мм рт.ст.) - и эта процедура является абсолютно необходимой при проведении переконки в вакууме.

II.2. Сборка приборов для проведения синтезов

Весьма ответственной операцией при проведении синтеза органических соединений является сборка приборов, предназначенных для проведения реакций, выделения и очистки конечных продуктов.

Перед тем как приступить к сборке прибора, необходимо подготовиться к выполнению этой работы в целом, т. е.:

- внимательно ознакомиться с методикой синтеза и четко ее знать;
- представлять себе последовательность всех предстоящих манипуляций - от сборки прибора для проведения реакции до извлечения емкости с очищенным продуктом синтеза;
- отдавать себе отчет в возможных источниках опасности и причинах возникновения аварийных ситуаций, представлять себе меры по их предотвращению и быть готовым немедленно им следовать;
- приготовить всю необходимую посуду и реагенты; убедиться в том, что посуда является чистой и сухой.

Лабораторные приборы для проведения синтезов в основном собираются из отдельных стеклянных шлифованных частей. При получении от лаборанта набора посуды в первую очередь необходимо убедиться в том, что шлифы подходят друг к другу.

Шлифы, которые в процессе синтеза будут испытывать серьезные перепады температуры, а также все шлифы в установке, предназначенной для работы под вакуумом, следует смазывать жесткой вакуумной смазкой. Смазку следует наносить в разумных количествах во избежание загрязнения реакционной смеси или полученного продукта. Обязательно следует смазывать краны.

Если вы получили прибор с несмазанными кранами, и они от легкого нажатия не поворачиваются, ни в коем случае не пытайтесь сделать это с силой. Это справедливо и для любого другого шифового соединения: если оно по каким-либо причинам не разбирается (шпифы "заело"), силу ни в коем случае прилагать нельзя - необходимо обратиться к преподавателю или лаборанту.

При сборке прибора приходится надевать на стеклянные "оливки" резиновые трубки. Для снижения трения рекомендуется слегка смочить трубку водой или глицерином. Резиновые шланги одеваются на холодильники перед сборкой прибора - ни в коем случае не одевайте шланги на холодильник, являющийся частью уже собранной конструкции!

Подготовив отдельные части - предметы лабораторной посуды, выбирают подходящий по высоте и весу основания штатив (прибор должен быть устойчивым!) и металлические лапки для крепления частей прибора. Помните о том, что непосредственный контакт между металлом лапок и стеклом недопустим - необходимо прокладывать между ними куски резины (в некоторых лапках такие прокладки, резиновые или корковые, предусмотрены конструкцией).

Если реакцию проводят при нагревании и/или перемешивании, на основание штатива ставят (или закрепляют на штатге штатива) плитку или мешалку. Затем, если объем реакционной смеси превышает 250 мл, или если эта смесь содержит сильно ядовитые вещества, на мешалку (плитку) или подъемный столик (при механическом перемешивании) ставится алюминиевая баня подходящего диаметра и высоты. Только затем на штатге

штатива крепится первая лапка, причем правый фиксирующий винт регулирует движение лапки вверх-вниз по штатге штатива, а левый - угол поворота и состояние от лапки до штатги.

Эта лапка удерживает основной реакционный сосуд - как правило, колбу. Крепить колбы в зажимах следует под обрезом шлифа. Далее в шлифы этой колбы вставляются остальные части прибора, при необходимости крепятся лапками от других штативов (например, нисходящий холодильник при отгонке продукта прямо из реакционной смеси крепится только на другом штативе!). По окончании сборки прибора пускается ток воды (не

сильно! Только для обеспечения охлаждения) и осторожно (при использовании механической мешалки - обязательно придерживая рукой ее вал) включается электропитание. Затем необходимо осмотреть все шифованные соединения, убедиться в отсутствии в собранном приборе напряжений, могущих привести к поломке прибора уже в процессе синтеза.

И только после этого можно помещать в собранный прибор реагенты.

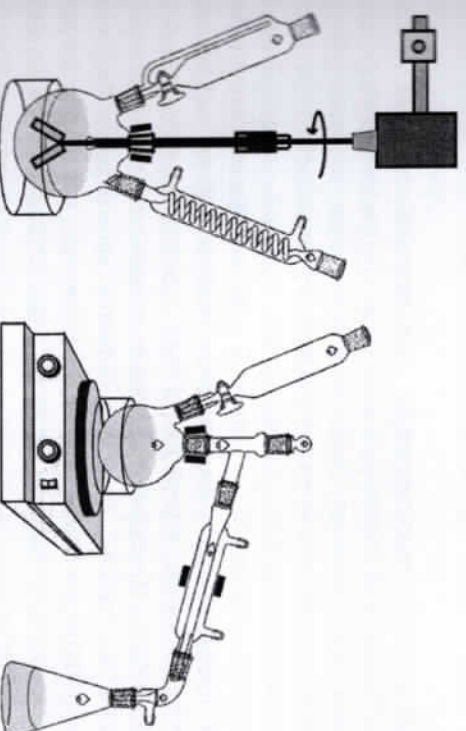


Рисунок 11. Приборы для проведения реакции: 1 - для синтеза с механическим перемешиванием, возможностью добавления реагента и кипячения реакционной смеси; 2 - для синтеза на магнитной мешалке с возможностью добавления реагента и отгонки продукта в процессе реакции (ВНИМАНИЕ! Лапки штативов изображены на рисунке черными прямоугольниками. Баня изображена прозрачной).

На рис. 11 изображены относительно простые приборы - очень многие из описанных в данном пособии синтезов будут иметь существенно более простое "аппаратное оформление" - например, столий в охлаждающей бане на магнитной мешалке

стакан или же круглодонная колба с обратным холодильником, нагреваемая на электрической плитке.

Ниже будут рассмотрены основные лабораторные операции и конкретные приборы, необходимые для их проведения, будут обсуждаться в соответствующих разделах.

II.3. Некоторые лабораторные операции

II.3.1. Кристаллизация

Большинство органических соединений имеет т.н. положительный ход растворимости - т.е. их растворимость при нагревании увеличивается. Это свойство является основой одного из методов очистки, называемого перекристаллизацией.

Перекристаллизация представляет собой растворение неочищенного вещества в горячем растворителе, отделение горячего раствора от нерастворимого остатка и последующее охлаждение раствора, в результате чего в осадок выпадает более чистое вещество. В оставшемся после кристаллизации растворе, называемом маточным, зачастую остается много вещества, что снижает общий выход. Поэтому маточные растворы после перекристаллизации концентрируют и стараются выделить из них остатки продукта.

II.3.2. Выбор растворителя

Правильный выбор растворителя для перекристаллизации имеет принципиальное значение. В процессе выбора необходимо учитывать химические свойства как очищаемого вещества, так и имеющихся в исходном препарате примесей. Желательно, чтобы подвергаемое очистке соединение имело большой ход растворимости (разницу в растворимости при разных температурах); примеси же должны либо хорошо растворяться на холоду, либо плохо - при нагревании (по сравнению с очищаемым веществом). Очевидно, растворитель должен быть химически инертным; желательно - иметь низкую вязкость для быстрого образования хорошо оформленных кристаллов; легко удаляться с поверхности кристаллов при промывке.

При выборе растворителя не стоит забывать старое правило - "подобное растворяется в подобном", которое можно проиллюстрировать на простом примере. В задаче 1-4 необходимо очистить перекристаллизацией транс-стильбен ($T_m \sim 125^\circ\text{C}$) от исходного 1,2-дифенилэтанола ($T_m 67^\circ\text{C}$). Уданным выбором в этом случае будет этиловый спирт: температуры плавления и молекулярные массы стилибена и спирта невелики, что позволяет ожидать их высокой растворимости в горячем спирте. При охлаждении же углеводород наверняка закристаллизуется, а спирт останется в растворе.

С окончательным удачным выбором растворителя можно определиться только опытным путем, проводя серию экспериментов с небольшими количествами. В этих опытах следует использовать как небольшие количества заведомо чистого целевого соединения, так и препарата - объекта очистки.

В органической химии в качестве растворителей для проведения перекристаллизации применяют самые разнообразные соединения (воду, спирты, ацетон, простые эфиры, CH_3COOH , CHCl_3 , бензол и толуол, насыщенные углеводороды - гексан, гептан).

Использовать для перекристаллизации легко летучие растворители (например, эфир) можно, но при этом приходится в процессе растворения использовать обратный холодильник; кроме того, кристаллизацию продукта лучше проводить при низкой температуре (в морозильной камере). Для кристаллизации легко растворимых веществ в химической практике используют специальные морозильные камеры, поддерживающие температуру -70°C .

Если индивидуальным растворитель для перекристаллизации подобрать не удается, применяют двух- а иногда и трехкомпонентные смеси. Один из практических приемов использования двухкомпонентной смеси заключается в следующем: вещество растворяют в нагретом "хорошем" растворителе, и к полученному раствору по каплям добавляют горячий второй растворитель, много растворяющий это соединение, до возникновения устойчивого помутнения. Полученную смесь нагревают до получения прозрачного раствора и оставляют кристаллизоваться. Модификация этого приема - использование низкипящего

"хорошего" растворителя и высококипящего "плохого": например, вещество растворяют в CH_2Cl_2 , затем прибавляют толуол. Полученную смесь нагревают до температуры выше точки кипения CH_2Cl_2 и отгоняют часть растворителя - в результате смесь обогащается толуолом, и достигается более полное осаждение продукта.

Ранее для выделения и перекристаллизации органических соединений широко использовался бензол и содержащие его смеси. Основная причина - низкая стоимость бензола и удобная температура кипения. Однако по целому ряду причин этот растворитель является неудобным: во-первых, он весьма токсичен и проявляет канцерогенные свойства; во-вторых, бензол имеет высокую температуру плавления - -5.5°C - и в холодильный колбу с кристаллизующимся из бензола веществом уже не поставишь.

П.3.3. Проведение перекристаллизации

Препарат помещают в колбу, снабженную обратным холодильником. При использовании в качестве растворителя воды обратный холодильник не нужен. Во избежание толчков при кипении раствора из-за перегрева жидкости в колбу перед нагреванием вносят запаянные с одного конца стеклянные капилляры или несколько кусочков пористого фарфора. После этого в колбу вливают растворитель в количестве, несколько меньшем необходимого для полного растворения вещества, и нагревают смесь до кипения. Для нагревания используют водяную баню, баню с этиленгликолем или колбонагреватель. Затем через обратный холодильник осторожно добавляют такое количество растворителя, чтобы при кипении все вещество полностью растворилось.

Если вещество содержит окрашенные смолистые примеси, для их удаления добавляют активированный уголь (не очень большое количество - кристаллизующее вещество также может адсорбироваться). По окончании процедуры растворения при наличии механических примесей проводят быстрое фильтрование (складчатый фильтр), при этом иногда возникает необходимость в проведении т.н. "горячего фильтрования", когда аккуратно поддерживают слабое кипение фильтрата - и пары растворителя

конденсируются на фильтре, предотвращая конденсацию продукта на нем. Приемным сосудом при фильтровании может коническая колба или стакан из термостойкого стекла.

Если очищаемое вещество удаётся растворить без остатка, с образованием совершенно прозрачного раствора, фильтрование является лишним.

Полученный горячий прозрачный раствор либо оставляют стоять при комнатной температуре в закрытом часовым стеклом или листом бумаги сосуде (медленное охлаждение, крупные кристаллы) либо быстро охлаждают, перемешивая под струей холодной воды (мелкие кристаллы).

Необходимо помнить о том, что некоторые заведомо твердые вещества очень медленно кристаллизуются. Если это обусловлено отсутствием центров кристаллизации, их создают искусственно, внося "затравку" в виде нескольких кристаллов того же чистого вещества. Ускорить кристаллизацию можно, потерев стеклянной палочкой о стенку сосуда (предварительно можно добавить микроскопическую щепотку силикагеля или оксида алюминия).

Имеющие низкую температуру плавления вещества часто выделяются в виде масла. Достаточно эффективно с этим можно бороться, если провести охлаждение раствора очень быстро и при интенсивном перемешивании (удобно - на магнитной мешалке) - в этом случае образуется пересыщенный раствор, имеющий температуру ниже точки плавления вещества - и даже при промежуточном образовании жидкой фазы ее мелкое "дробление" создаст предпосылки для кристаллизации.

П.3.4. Фильтрование

Образовавшиеся кристаллы отделяют от маточного раствора фильтрованием под уменьшенным давлением на воронке Бюхнера или на воронке Шотта (рис.12). Прибор для фильтрования больших количеств вещества (рис. 12) состоит из толстостенной колбы с отводом (колбы Бунзена) и изготовленной из фарфора воронки с плоским дырчатым дном (воронки Бюхнера). В воронку вкладывается кружок фильтровальной бумаги подходящего диаметра. В современной практике, а также при работе с малыми количествами вещества вместо воронки Бюхнера применяются

воронки Шотта, в качестве приемника при этом удобно использовать пробирки с отводом ("пальцы" для фильтрования, рис. 12).

Фильтрование под вакуумом относится к потенциально опасным операциям. Следует одевать защитные очки и обматывать колу Бунзена полотенцем или защищать экраном из сетки, предотвращающим в случае взрыва разлетание осколков. Горячие растворы следует фильтровать с осторожностью, создавая минимальный градиент давления.

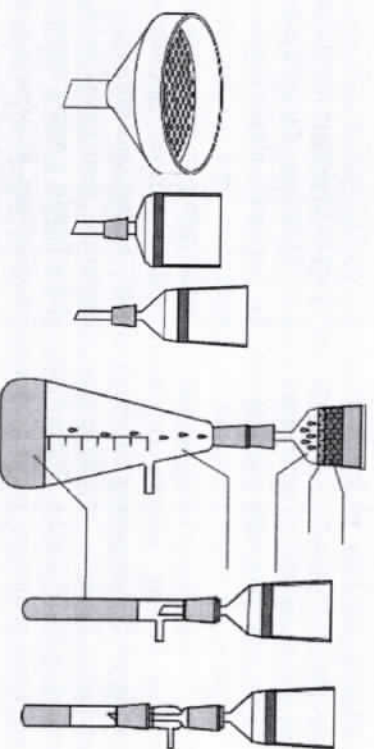


Рисунок 12. Воронки и приборы для фильтрования под вакуумом: 1 - фарфоровая воронка Бюхнера; 2 - воронки с пористым стеклянным фильтром (воронки Шотта); 3 - прибор для фильтрования с колбой Бунзена; 4 - приборы для фильтрования в "пальцы" и в пробирку.

Собственно фильтрование проводят следующим образом: сначала смачивают фильтр тем же растворителем. После того, как он практически полностью пройдет через воронку, на нее аккуратно переносят фильтруемое вещество и подсоединяют шланг вакуумного насоса. Если вещество не поместилось полностью, первую порцию фильтруют, снимают вакуум, добавляют следующую порцию и снова присоединяют шланг.

Для снятия вакуума ни в коем случае не закрывать кран подводящего насоса - это приведет к забрасыванию воды в фильтр! Необходимо отсоединять шланг!

После отсасывания всей порции фильтруемого вещества вакуум снимают, добавляют небольшое количество растворителя, перемешивают, кристаллы стеклянной палочкой, снова подсоединяют шланг от насоса и повторяют фильтрование. Обычно бывает достаточно двукратной промывки кристаллов холодным растворителем. В некоторых случаях можно после этого промыть продукт растворителем с заведомо низкой растворяющей способностью (однако таким, с которым бы смешивался растворитель, в котором проводилась кристаллизация). После отсасывания и промывки осадок отжимают на воронке, и затем сушат.

Сушка твердых продуктов синтеза

В зависимости от природы вещества и растворителя для этого используют разные методы:

- сушка непосредственно на фильтре при включенном подоструйном насосе - применяется для сушки стабильных негигроскопичных веществ после промывки летучим растворителем;
- сушка на воздухе (если вещество стабильно, негигроскопично и в распоряжении экспериментатора - масса свободного времени и места), для чего переносят продукт на фильтровальную бумагу, прикрывают сверху другим листом и оставляют на длительное время;
- использование сушильных шкафов (для термически устойчивых соединений), выставив температуру на 20-30°C ниже точки плавления вещества;
- использование вакуумных установок - данный метод эффективен при сушке небольших количеств веществ и дает наилучшие результаты;
- использование обыкновенных и вакуум-эксикаторов (рис. 13). Последние имеют стеклянный отвод с краном, через который воздух может быть вакуумирован;

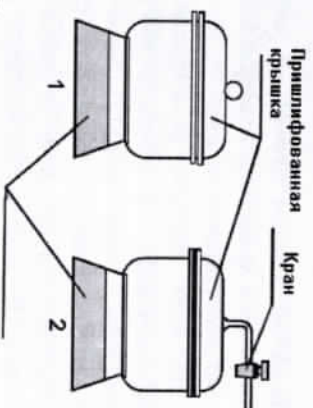


Рисунок 13. Эксикаторы: 1 - обыкновенный, 2 - вакуумный

Иногда вакумированные эксикаторы из-за напряжений в стекле разрушаются со взрывом (стенки изготовлены из толстого стекла, и такие взрывы достаточно опасны), поэтому перед включением насоса их следует помещать в защитный кожух. При открывании вакуум-эксикатора, чтобы избежать распыления высушенного вещества воздухом, кран следует поворачивать очень аккуратно. Притертую крышку вакуум-эксикатора открывают только после выравнивания внешнего и внутреннего давления.

На дно эксикатора помещают осушающий агент. Чаще всего в этом качестве применяют CaCl_2 (удаление воды, спиртов), натронную известь и щелочи (удаление воды и паров кислот), фосфорный ангидрид (эффективное удаление воды и спиртов). Для удаления углеводородов в качестве осушающего агента применяют парафин.

II.3.5. Экстракция

Для отделения веществ от нерастворимых примесей, разделения органических и неорганических соединений, а также смесей органических веществ различной природы широко применяют экстракцию. Объектом экстракции может быть как смесь твердых веществ, так и жидкость.

Разделение и экстракция жидкостей.

Очень важной операцией, применяемой в лабораторной практике, является отделение органической фазы от неоргани-

ческой с последующей экстракцией органических соединений из водных растворов. Т.к. большинство представляющих для нас интерес реакций проводят в органических растворителях, а при протекании многих из них образуются неорганические соединения, первой стадией выделения продукта является добавление в реакционную смесь воды или водного раствора (водный раствор содержит соли, кислоты или основания, обеспечивающие необходимое для более полного выделения продукта значение pH). Затем иногда прибавляют некоторое количество органического растворителя, не смешивающегося с водой, и проводят разделение органической и неорганической фаз с использованием делительной воронки.

Перед началом работы нижний кран делительной воронки смазывают вакуумной смазкой (небольшим количеством, чтобы не загрязнять продукт). Затем наливают в делительную воронку раствор и при необходимости добавляют туда растворитель (от 1/5 до 1/3 объема раствора), промывая предварительно этим растворителем реакционную колбу. При этом следят, чтобы количество жидкости в воронке не превышало 2/3 ее объема. Делительную воронку закрывают пробкой (лучше - полипропиленовой или полиэтиленовой, не требующей смазки) и, фиксируя одной рукой горло и вставленную в него пробку, а другой - кран, осторожно переворачивают, открывают кран для выравнивания давления. Затем слабо встряхивают, переворачивая и открывая кран. Когда давление паров органического растворителя в воронке станет постоянным, а растворенные газы будут удалены, воронку встряхивают более энергично. По окончании встряхивания делительную воронку вставляют в укрепленное на штативе кольцо и дают жидкости полностью расслабиться. Желательно, чтобы и органический, и водный слои были прозрачны. После расслабления открывают пробку и аккуратно сливают нижний слой через кран. Верхний слой при необходимости переливают через горло воронки.

Для полного удаления неорганических примесей полученную органическую фазу промывают аналогичным образом 2 - 3 небольшими порциями воды. Водные фракции объединяют. Водную фазу затем экстрагируют органическим растворителем (используют диэтиловый эфир, гексан, бензол, хлористый

метилден, хлороформ). Критерием выбора растворителя является высокая растворимость в нем продукта, а также невысокая температура кипения, что облегчает последующее удаление растворителя. Для экстракции углеводородов и галогенпроизводных используют гексан, бензол, etc. Полярные соединения экстрагируют полярными органическими растворителями - эфиром, CH_2Cl_2 , CHCl_3 - причем эфир не рекомендуется применять для экстракции кислых реакционных смесей. Эту процедуру проводят несколько раз, экстракты объединяют, промывают небольшим количеством воды и только затем объединяют с полученной ранее органической фазой.

Помните, что хлорорганические растворители (CCl_4 , хлороформ, дихлорметан и т.п.) тяжелее воды, и обычно образуют нижний слой, а растворители легче воды (эфир, бензол, гексан) - соответственно, верхний. Возможны и промежуточные случаи, когда плотность органической фазы сравнима с плотностью водного раствора - тогда необходимо уточнить, какой из двух слоев является водным: для этого отбирают несколько капель одного из слоев и добавляют их в пробирку с водой. Общее правило: до завершения синтеза (выделения конечного продукта) сохранять все фазы.

Относительное содержание вещества в водной и органической фазах описывается законом распределения, согласно которому отношение концентраций вещества, растворенного в двух несмешивающихся и находящихся в равновесии растворителях (например, в воде и эфире), при данной температуре является величиной постоянной и называется коэффициентом распределения.

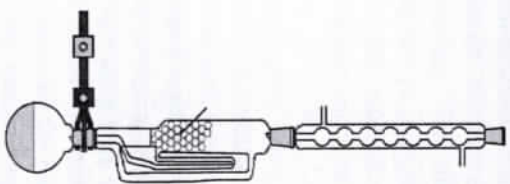
Экстракция вещества эффективна, если коэффициент распределения значительно отличается от 1. Для вещества с коэффициентом распределения $K < 100$ однократной экстракции недостаточно - необходимо прибегать к многократной повторной экстракции чистым растворителем.

Объединенные органические фазы высушивают, отделяют органическую фазу от осушителя декантацией или фильтрованием, и удаляют растворитель. Остаток очищают перекристаллизацией или перегонкой, получая конечных продукт.

При экстракции зачастую образуются трудно разделяющиеся эмульсии. В этом случае достаточно эффективным является проведение экстракции перемешиванием фаз на магнитной мешалке (низкие обороты!) - каждую процедуру проводят в течение длительного времени, и повторяют несколько раз. Если же приходится использовать делительные воронки, их сильно не встряхивают, а только слегка взбалтывают.

Эмульсии возникают по разным причинам. Одной из них является наличие ничтожного количества легкого осадка, собирающегося на границе раздела слоев. Другой причиной может быть большое поверхностное натяжение в месте раздела двух жидкостей и, кроме того, малое различие в их плотностях. Для разрушения эмульсии в зависимости от причин ее возникновения пользуются различными приемами. Образующуюся эмульсию можно разрушить добавлением нескольких капель этилового спирта, уменьшающего поверхностное натяжение; путем фильтрования смеси; насыщением раствора поваренной солью для увеличения плотности водного слоя.

Во многих случаях при экстрагировании вещества из водного раствора рекомендуется предварительно насытить этот раствор какой-либо неорганической солью, например NaCl или $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. При этом растворимость большинства органических соединений в воде понижается и в то же время уменьшаются потери растворителя (т.к. его растворимость в воде также снижается). В тех случаях, когда экстрагируемое вещество лучше растворяется в воде, чем в органических растворителях, и извлечение экстракцией в делительной воронке не может привести к удовлетворительным результатам, применяют специальные методы, например, непрерывную экстракцию.



Экстракция твердых объектов

При выделении органических соединений из реакционных смесей иногда приходится экстрагировать целевой продукт из мало растворимого твердого остатка или смолы. Эту процедуру можно проводить вручную или с помощью магнитной мешалки, однако эффективным и не требующим постоянного участия экспериментатора приемом является использование экстрактора Сокслета (рис. 14). В экстрактор помещают вещество, завернутое в закрытый пакет из фильтровальной бумаги или нерастворимой ткани (3), в колбу 1 наливают растворитель, предназначенный для проведения экстракции. Растворитель кипит, его пары по трубке 2 достигают обратного холодильника 4, в котором конденсируются, и жидкость

Рисунок 14. Экстрактор стекает в экстрактор.

Сокслета ворвется. Важной деталью экстрактора является изогнутая трубка небольшого диаметра, один из концов которой сообщается с патроном экстрактора, а второй выходит в колбу с растворителем. Когда уровень раствора вещества в экстракторе достигает уровня изгиба трубки, последняя срабатывает как сифон - и практически весь раствор переливается в нижнюю колбу. Таким образом, из 3 вымывается все растворимое вещество, которое и концентрируется в колбе 1. Экстрактор Сокслета весьма удобен при работе с объектами природного происхождения, и его использование часто является первой стадией работы по выделению из них органических соединений.

Перегонка и ректификация. Перегонка служит важнейшим методом разделения и очистки веществ. В простейшем случае перегонка заключается в нагревании жидкости до кипения с последующей конденсацией паров в виде дистиллата в холодильник. Так как при этом происходит перемещение только одной фазы, а именно пара, то говорят о прямой, или простой перегонке. Если же часть сконденсированного пара (так называемая флегма) стекает навстречу восходящему потоку пара и постоянно возвращается в колбу, мы имеем дело с противоточной перегонкой, или ректификацией.

Проведение простой перегонки. Простая перегонка применяется для жидкостей, кипящих в интервале 40 - 150°C, так при низких температурах возникают определенные затруднения с обеспечением полноты конденсации паров, а выше 150 °С многие соединения заметно разлагаются.

Высококипящие жидкости перегоняют под уменьшенным давлением - в вакууме, создаваемым водоструйным (8-15 мм рт.ст.) или ротационным масляным (1-0,01 мм рт.ст.) насосом. Прибор для перегонки под обычным давлением изображен на рис. 18. Он состоит из круглодонной колбы, насадки Вюрца или Клайзена с термометром, прямого холодильника, аллонжа и приемника. В качестве приемника при такой перегонке допускается использование плоскодонных колб. Нагревание осуществляется с помощью нагревательной бани или горелки (для высококипящих соединений). Перед перегонкой для обеспечения равномерного кипения в жидкость помещают запаянные с одного конца стеклянные капилляры или несколько кусочков пористого фибра. Следует обращать внимание на то, чтобы шарик термометра полностью омывался парами, т. е. находиться несколько ниже отводной трубки насадки.

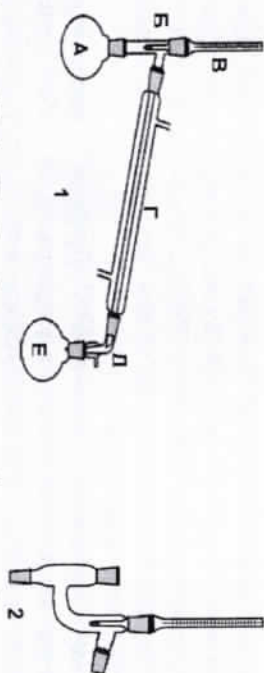


Рисунок 15. 1 - Прибор для перегонки: А - круглодонная колба с веществом; В - насадка Вюрца; Г - термометр; Д - прямой холодильник; Е - приемник. 2 - Насадка Клайзена с термометром.

Количество жидкости в перегонной колбе не должно превышать половины общего объема колбы. При перегонке в вакууме используют аналогичные приборы - только вместо круглодонной колбы с насадкой предпочтительнее использовать колбу Клайзена или Фаворского (см. рис. 3).

Прибор для вакуумной перегонки представляет собой колбу Фаворского или Клайзена. В нижний шлиф колбы обычно вставляется капилляр - тонкая стеклянная трубка, с одного конца отпаянная практически до толщины волоса, с другого - имеющая олинку для одевания резинового шланга или кран (капилляр отпаяивают на стеклодувной горелке, т.к. обычные лабораторные горелки неэффективны, непосредственно перед перегонкой). Колба для перегонки либо уже имеет холодильник, либо холодильник присоединяют к ней. На выходе холодильника одевается аллонж с изогнутым наконечником и насадка-"паук", обеспечивающая отбор в приемники кипящих при разных температурах фракций без снятия вакуума. Такая насадка обеспечивает отбор 4 фракций, причем это число можно увеличить, используя вместо одного из приемников такую же

насадку. Более простой вариант - использование аллонжа типа "паук", позволяющего собрать 3 фракции (рис. 20). При вакуумной перегонке категорически запрещается использовать в качестве приемников плоскодонные колбы! Рекомендуются объем колбы для вакуумной перегонки - вдвое больше объема перегоняемой жидкости.

Внимание! Для измерения давления при вакуумной перегонке обычно используют ртутные манометры. Эти приборы изготовлены из стекла, и при неправильном обращении могут быть легко разбиты, что приведет к разливу ртути.

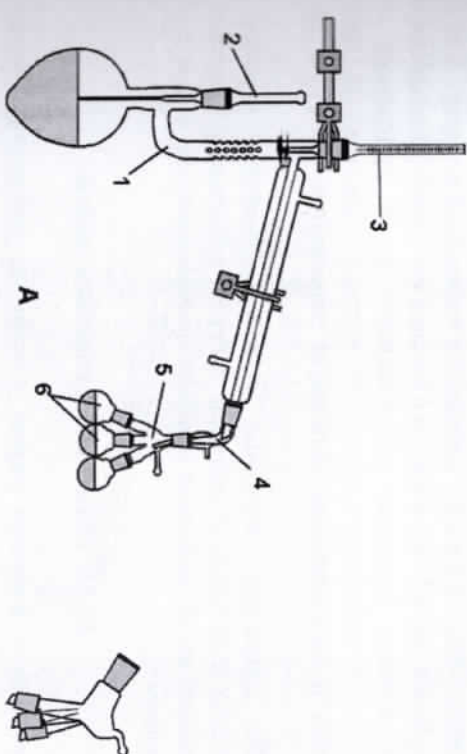


Рисунок 16. А - прибор для перегонки: 1 - Колба Клайзена с холодильником; 2 - капилляр; 3 - термометр; 4 - аллонж; 5 - "паук"; 6 - приемные колбы. В - аллонж "паук".

При вакуумной перегонке необходимо соблюдать следующие правила:

- Перед перегонкой обязательно одевают защитные очки или маску;
- Вначале полностью собирают прибор, присоединяют манометр, вакуумные шланги и шланги для воды. Затем включают насос, закрывают кран, соединяющий манометр с атмосферой, и

через некоторое время открывают кран U-образной трубки со ртутью. Через 1-2 минуты манометр должен показать давление, приблизительно соответствующее давлению насыщенного пара воды при температуре водопровода (10-26 мм рт.ст.);

- Скорость перегонки поддерживают на уровне 1 - 2 капель дистилята в секунду;

- По окончании перегонки манометре сначала следует закрыть кран U-образной трубки со ртутью, затем прекратить нагревание, дать прибору остыть и снять вакуум;

- Снятие вакуума производят либо открыванием крана, соединяющего манометр с атмосферой, либо путем отключения от прибора вакуумного шланга, либо аккуратным извлечением термометра. Ни в коем случае не отключайте для этого водоструйный насос! Незбежное а последнем случае засасывание воды в прибор приведет к попаданию ее в приемники с веществом, в манометр (откуда ее просто извлечь) и, при попадании в недостаточно остывшую перегонную колбу, к ее взрыву.

- Все операции, связанные с вакуумированием прибора, *проведением перегонки и снятием вакуума разрешается проводить только после осмотра прибора преподавателем и под его наблюдением.*

II.3.6. Перегонка с водяным паром

Перегонка с водяным паром - один из распространенных методов выделения и очистки органических веществ. Этот метод широко используется не только в лабораторной практике, но и в промышленности. Перегонка с паром применяется к веществам, которые практически не смешиваются и не взаимодействуют с водой.

Перегонку с паром используют:

- Для выделения из смесей и очистки веществ, которые кипят при очень высокой температуре или вообще не перегоняются без разложения.

- Для очистки веществ, загрязненных большим количеством смоллистых нелетучих примесей.

- Для отделения нелетучих с паром твердых веществ от высококипящих растворителей (характерный пример - как нитробензол с температурой кипения 210°C, который реально удалить упариванием, однако можно легко отогнать с водяным паром при 99°C).

- Для выделения мало растворимых в воде веществ, имеющих при температуре около 100°C заметное давление пара.

Для перегонки с паром небольших количеств вещества (5-7 г) можно использовать упрощенный прибор, состоящий из набора для простой перегонки с насадкой Клайзена. В эту насадку устанавливают капельную воронку без обвода, в которую наливается вода (рис. 21). Затем проводят обычную перегонку, собирая смесь целевого продукта и воды, которую по мере расходования прибавляют в колбу.

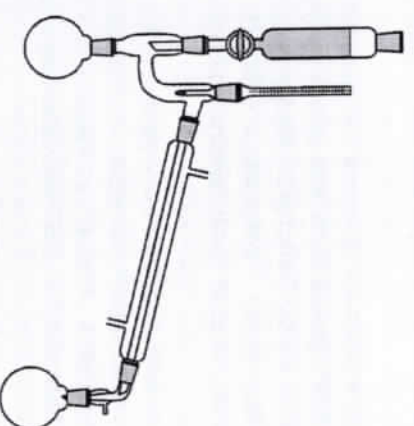


Рисунок 1. Прибор для перегонки с водяным паром небольших количеств веществ.

II.4. Работа с растворами веществ в органических растворителях: сушка и упаривание

Под высушиванием жидкостей обычно понимают удаление растворенной и эмульгированной воды. Для этого обычно используют твердые неорганические осушители, стараясь использовать не более чем требуемые их количества, чтобы

избежать потерь целевого соединения в результате адсорбции. Если органическая фаза содержит большие количества воды, процедуру проводят в несколько приемов: встряхивают с небольшим количеством осушителя; отделяют декантацией от образовавшегося водного слоя; и повторяют процедуру до тех пор пока осушитель не станет рассыпчатым. Наиболее часто используемыми осушителями являются:

Безводный хлористый кальций - дешевый широко применяемый осушитель, эффективно поглощающий воду. Ограничения - гранулированный CaCl_2 поглощает ее медленно; кроме того, CaCl_2 склонен к образованию более или менее прочных комплексов с различными органическими соединениями (спиртами, фенолами, аминами, аминокислотами, производными карбоновых кислот, некоторыми кетонами и альдегидами). Весьма эффективен порошок CaCl_2 , особенно для сушки углеводородов и галогенидов.

Безводный сернокислый натрий - дешевый нейтральный осушитель, который применяется для предварительного удаления больших количеств воды. Действует достаточно быстро, однако устойчивость гидратного комплекса Na_2SO_4 относительно невелика, и в органической фазе остается некоторое количество несвязанной воды.

Безводный сернокислый магний - является одним из лучших нейтральных осушающих агентов, обладающий большой скоростью поглощения воды и хорошей поглощательной способностью; применяется для высушивания широкого круга соединений.

Едкий натр (NaOH) и едкое кали (KOH) - эффективные осушители, быстро связывающие воду (особенно в виде порошка), однако их использование ограничено. В основном применяются для сушки аминов и простых эфиров.

Фосфорный ангидрид, обычно используемый в эксикаторах, может быть использован и для глубокой сушки органических соединений, в основном - галогенуглеводородов. Однако отделение от P_2O_5 обязательно включает перегонку.

Эффективность использования осушителя многократно увеличивается, если сушку проводить при перемешивании (на магнитной мешалке).

Полученную смесь отделяют от осушителя фильтрованием или декантацией, получая раствор продукта в легкокипящем растворителе. Последний, очевидно, необходимо отогнать. В качестве нагревателя используется водяная или паровая баня (причины - безопасность, невозможность перегрева и термического разложения вещества). В конце отгонки растворителя при атмосферном давлении температура кипения раствора закономерно возрастает, в результате даже легкокипящие растворители (спирт, бензол, эфир) на водяной бане удаляются не полностью. Для их удаления применяют легкий вакуум и по мере уменьшения количества растворителя в растворе вакуум постепенно увеличивают, чтобы добиться необходимой скорости испарения.

Выполнение процедуры удаления растворителя существенно упрощается при использовании роторных испарителей, обычно - при пониженном давлении. Эти устройства позволяют удалять растворитель быстро и в мягких условиях. Испарение происходит из тонкой пленки жидкости, находящейся на внутренней стенке колбы и постоянно обновляющейся благодаря вращению колбы. Для компенсации теплоты испарения колбу подогревают на водяной бане. Для предотвращения "бросков" жидкости при ее бурном вскипании сначала приводят во вращение колбу (придерживая ее рукой), затем подключают вакуум и лишь после этого начинают нагревать водяную баню.

Для упаривания больших объемов конструкцией обычно предусмотрена возможность "подсасывания" раствора в колбу-испаритель через специальный отвод без снятия вакуума.

Полезным приемом, обеспечивающим практически полное удаление следов воды из упаренного вещества, является прибавление к остатку небольшого количества бензола и упаривание полученного раствора. Бензол образует с водой азеотропную смесь, кипящую ниже чистого бензола - в результате вода из препарата удаляется.

П.5. Определение температуры плавления.

Для контроля за степенью чистоты твердых органических соединений часто используют измерение температуры его плавления. Чистые вещества обычно обладают четко выраженной температурой плавления, примеси обычно понижают эту температуру или увеличивают интервал, в котором плавится данное соединение. Для известных соединений температуры плавления табулированы.

Классическим методом определения температуры плавления является метод с использованием капилляра. Для этого вещество помещают в капилляр диаметром 1 мм, создавая столбик высотой 2-5 мм. Затем капилляр помещают в нагреваемый блок и наблюдают за изменениями, происходящими с веществом. Отмечают температуру, при которой появляется жидкая фаза (начало плавления) и температуру, при которой исчезают последние кристаллы вещества (конец плавления). Отмечают также все изменения, происходящие с веществом, а именно — изменение цвета, разложение, возгонку и т.п. Результаты представляют в виде интервала, например 135 -135,5°C. Измерения повторяют 2-3 раза.

Более быстрым, но менее точным методом является метод плавления на шарике термометра. Для этого на шарик термометра, держа его горизонтально, помещают несколько кристаллов вещества, затем, не меняя положения, термометр помещают над поверхностью нагретой электроплитки на небольшой высоте. Температуру стараются поднимать медленно и отмечают точки начала и окончания плавления. Скорость нагрева регулируется расхождением от плитки. Измерения повторяют 2-3 раза и берут среднее.

Не в коем случае нельзя касаться термометром нагретой поверхности, иначе он может лопнуть!

П.6. Мытье и сушка химической посуды

Химическая посуда должна быть чистой. Необходимо твердо усвоить: грязную посуду следует сразу же после окончания работы.

Прежде чем начать мытье, тщательно удалите остатки смазки со шпифов и кранов с помощью ваты, смоченной подходящим растворителем. Обычно для этого используют хлороформ или CH_2Cl_2 . Данные растворители ядовиты, поэтому следует пользоваться пинцетом и работать под тягой. Традиционно иногда используют менее токсичный эфир, однако он летуч и весьма дорог. Вакуумная смазка не растворяется в ацетоне!

Стекинная посуда считается чистой, если на стенках ее не образуются отдельные капли и вода оставляет равномерную тонкую пленку или полностью стекает (поведение воды определяется типом стекла). Удалить загрязнения со стенок сосудов можно различными методами: механическими, физическими, химическими и т.п. Если химическая посуда не загрязнена смолами, жирами и другими не растворяющимися в воде веществами, то ее можно мыть теплой водой, применяя щетки и ершики и стиральный порошок. Пользоваться содой можно, но современные детергенты лучше.

Для удаления из посуды нерастворимых в воде органических веществ часто используются органическими растворителями. Эффективно использование хлороформа. Смолистые загрязнения хорошо удаляются горячим диметилформамидом. Загрязненные органические растворители следует собирать в специальные емкости.

Для очистки посуды химическими методами чаще всего применяют хромовую смесь, перманганат калия, смесь соляной кислоты и перекиси водорода, серную кислоту, растворы щелочей. Хромовая смесь является сильным окислителем и используется для мытья посуды, загрязненной относительно небольшими количествами веществ, нерастворимых в воде и доступных органических растворителей. При работе с хромовой смесью следует соблюдать особую осторожность, так как она разъедает кожу, повреждает одежду. Кроме того, соединения хрома (IV) ядовиты.

Для приготовления хромовой смеси берут концентрированную серную кислоту и добавляют 5 весовых % тонко измельченного $K_2Cr_2O_7$, который растворяют при перемешивании в фарфоровой посуде, перед мытьем хромовой смесью посуду ополаскивают водой, а затем наливают до 2/3 объема сосуда хромовую смесь и

смачивают ею стенки. Слив всю смесь обратно в сосуд, в котором она хранится, промывают посуду теплой водой. Использование хромовой смеси в лаборатории органического синтеза не очень эффективно - смесь быстро портится. Признаком ее непригодности для мытья служит изменение цвета от темно-оранжевого до темно-зеленого. Если в смеси накапливается много воды, ее эффективность резко падает (такая смесь имеет оранжевый цвет, на дне емкости и иногда на поверхности - красный кристаллический осадок).

В химических лабораториях (не в практикумах) для мытья посуды хромовую смесь не используют вообще.

После промывания чистой водой посуду следует хорошо высушить. Для быстрой сушки чистую посуду ополаскивают ацетоном и сушат с помощью струи теплого воздуха на специальной сушилке или в сушильном шкафу.

II.7. Составление отчета о проделанной работе

Весьма важной и существенной частью работы по синтезу является домашняя подготовка по учебникам, руководствам, справочной, а иногда и оригинальной литературе. Не следует тратить лабораторные часы на знакомство с теоретическим материалом и методикой предстоящей работы.

Домашнюю работу следует начинать с проработки теоретического материала по данному синтезу по учебникам и руководствам, затем ознакомиться с исходными веществами, которые используются в данном синтезе - найти в справочной и учебной литературе данные о физических и химических свойствах этих соединений, особое внимание обратить на токсичность применяемых реагентов.

Для оформления задач самостоятельно рекомендуются пользоваться специально разработанной формой для ведения лабораторного журнала.

Перед выполнением экспериментальной работы студенты обязаны получить письменный допуск у преподавателя. Для этого необходимо предъявить заполненный (таблицы с расчетами количества реагентов, схемы и уравнения основных и побочных реакций) лист лабораторного журнала, а также перечислить

необходимые для выполнения практической работы реагенты, оборудование и лабораторную посуду.

В процессе выполнения практикума по каждой работе составляется отчет. Он записывается в форму и должен содержать упрощенные основной реакции, по которой производится расчет синтеза, и схемы побочных реакций, если таковые имеют место. Затем следует дать краткую характеристику исходным веществам, проанализировать их перерасчет, если предлагается исходить из иных количеств, чем указано в руководстве. Полученные данные внести в таблицу журнала.

Отмечаем ваше внимание на отдельные графы таблицы лабораторного журнала. В колонке "Реагент" указывается название каждого реагента. В следующей колонке - его молекулярная формула, необходимая для определения молекулярной массы (третья колонка). В четвертой колонке - "d" - указывается плотность продукта, затем - его молярный объем (обычно 1 моль). Очевидно, колонки 4 и 5 заполняются только для жидкостей. И, наконец, в двух последних колонках указываются количества реагентов - в граммах (миллилитрах) и затем - в моль. Инструкции большинства синтезов в практикуме невелики, и рекомендуются в качестве единицы количества вещества использовать 1/1000 моль - ммоль.

Отдельно рекомендуется составлять план работы, в котором отмечены необходимые манипуляции по проведению синтеза и выделению вещества.

В описании экспериментальной части работы следует подробно остановиться на аппаратуре, условиях проведения реакции и на основных особенностях ее протекания. Здесь же отмечается все, что привлекло ваше внимание во время выполнения работы (изменение окраски, появления характерного запаха и т. д.). Описание экспериментальной части ни в коем случае не должно являться пересказом методики синтеза, приведенной в руководстве.

По окончании работы следует записать количество чистого продукта, произвести расчет процентного выхода данного вещества от теоретически возможного, а также от приведенного в методике. Отчет заканчивается выводами из проделанной работы.

К отчету о синтезе необходимо также приложить данные, свидетельствующие о чистоте и аутентичности полученного продукта, например спектры ЯМР, величины температур плавления. В спектрах ЯМР необходимо сделать отнесения всех групп сигналов.

Зачет по практикуму выставляется по совокупности проделанных синтезов. Каждая задача сдается преподавателю отдельно, зачет по каждой задает фиксируется письменно.

Таким образом, лабораторный журнал - отчет по практикуму представляет собой 5 заполненных форм плюс спектры ЯМР, подтверждающие строение и чистоту полученных веществ.

Помните, что количество занятий в учебное пособие, отведенных на экспериментальную работу, жестко ограничено.

Не пропускайте занятий без крайне уважительной причины, не трапите зря время в занятиях!

III. ОСНОВНЫЕ ИСТОЧНИКИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Основными источниками для получения органических соединений являются *нефть и природные газы, каменный и бурый уголь, торф, сланцы, озокерит*, продукты лесного хозяйства и сельхоз отходов.

Нефть — один из основных видов химического сырья. Она представляет собой сложную смесь различных органических веществ главным образом углеводородов различного строения (с небольшой примесью кислородных, сернистых и других соединений).

В нефтеперерабатывающей промышленности, которая является важным источником ароматических и других углеводородов, намечено увеличить производство высокооктановых бензинов и др. высококачественных видов топлива для двигателей, ароматических углеводородов, смазочных масел и т.д.

Природные газы — дешевое и ценное сырье для получения различных органических веществ.

Каменный и бурый угли — источник очень многих органических продуктов. Каменный уголь представляет собой смесь многих органических продуктов. Каменный уголь представляет собой смесь сложных органических веществ, которые образовались при разложении древесных и растительных остатков без доступа воздуха в течении многих тысяч лет. Уголь является одним из важнейших и перспективных видов химического сырья, т.к. его мировые запасы намного превышают запасы нефти и газа. О методах переработки угля и продуктах, выделяемых из него.

Переработка битуминозных или горючих сланцев дает химической промышленности сланцевое масло, из которого получают бензин и другие виды топлива, масло, битум и т.д..

Из торфа можно получать воск, придельные углеводороды уксусную и щавелевую кислоты, фенолы и др. продукты. Ценным видом химического сырья является древесина. Основная часть древесины — целлюлоза (клетчатка), которая служит для получения различных видов бумаги, искусственного волокна,

пластмасс, спирта, эфиров и эфирных масел. Древесина — неисчерпаемый источник органических веществ при разумной эксплуатации богатейших лесных запасов нашей родины.

Сельскохозяйственные отходы также служат источником многих органических продуктов, с помощью органического синтеза. Из сельскохозяйственного сырья получают крахмал, глюкозу, фуруфурол, витамины и др. ценные вещества.

Органические соединения в животных организмах в результате переработки растительных веществ. Это — жиры, углеводы и белки. Одна из основных задач органического синтеза, заключается в резком сокращении использования пищевых продуктов для нужд органической химии. Дальнейшая разработка эффективных методов органического позволит из простейших элементов или соединений получать самые разнообразные органические продукты.

IV. КАЧЕСТВЕННЫЙ И КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ

Качественный анализ позволяет установить, какие элементы входят в состав исследуемого вещества (кроме углерода и водорода в органических соединениях могут содержаться кислород, азот, сера, галогены, фосфор и другие элементы). Принципы качественного анализа заключаются в переводе химических элементов в неорганические соединения, которые затем легко определяются общими аналитическими методами. Например, при обнаружении углерода и водорода органические соединения сжигает, а образовавшиеся оксиды углерода (CO_2) и водорода (H_2O) определяют по помутнению раствора $Ca(OH)_2$ и наличием капель воды на стенках пробирки, в которой произошло сжигание. Галоген в органическом веществе определяют по методу Бельштейна. Этот метод заключается в том, что на предварительно прокаленную платину горелки медную проволоочку наносят каплю определяемого раствора и затем ее снова помещают в пламя. При наличии галогена немедленно появляется ярко зеленая окраска.

Количественный анализ. После того как известно, из каких элементов состоит вещество, устанавливают их процентное содержание. Углерод и водород всегда определяют совместно из одной навески.

Точную навеску, (—5мг) органического вещества сжигают в кварцевой трубке в токе чистого кислорода. Образовавшиеся при этом CO_2 и H_2O улавливаются специальными аппаратами наполненными поглотителями: двуокись углерода поглощают аскаритом (щелочь, смешанная с асбестом), а воду — ангидроном (бесводный перхлорат магния, $Mg(ClO_4)_2$). По разности масс этих аппаратов до и после анализа рассчитывают процентное содержание CH .

Азот обычно определяют по способу Дюма — Прегля. Точную навеску вещества (—3мг) сжигают в кварцевой трубке в токе чистой двуокиси углерода в присутствии окиси меди. Образующиеся оксиды азота восстанавливают до элементарного азота с помощью восстановительной меди, помещенной в виде сетки в кварцевую трубку. Двуокись углерода и вода, выделившиеся при сгорании,

поглощаются 40%-ным раствором гидроокиси калия, а азот собирают над ним в специальном приборе – азотомере. По объему собранного азота рассчитывают его процентное содержание.

Серы и галогены обнаруживают методом Шенитера. Принцип этого быстрого и точного метода заключается в сожжении точной навески органического вещества на платиновом катализаторе в атмосфере кислорода. Продукты сгорания поглощают водой или щелочно титруют специальными растворами. Перечисленные методы постоянно совершенствуются; разрабатываются новые методы анализа, основанные, например, на применении спектроскопии, полярографии, газовой и газо-жидкостной хроматографии.

IV.1. Физико-химические методы исследования

Несмотря на то что химические методы анализа органических веществ играют в органической химии основную роль, давая богатую информацию о их строении, в последнее время все больше используются физико-химические (инструментальные) методы исследования.

Эти методы позволяют быстро, а главное с большой точностью установить самые тонкие особенности в строении органических соединений. Преимущество этих методов бесспорны: с их помощью получают информацию о взаимном расположении атомов и молекул в веществе и о их взаимодействии; химические методы такой информации не дают, т.к. они связаны или превращением вещества, или с их разрушением.

Важнейшими из физико-химических методов являются оптическая спектрокопия (с ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях), ядерный магнитный резонанс (ЯМР), газожидкостная хроматография (ГЖХ), метод электрических моментов диполей рентгеноструктурный анализ т. др.

V. УГЛЕВОДОРОДЫ АЛИФАТИЧЕСКОГО РЯДА

Углеводороды - наиболее простые органические соединения, в состав которых входят только углерод и водород. Заменяя в этих соединениях атомы водорода на другие атомы или функциональные группы можно получить различные и многочисленные производные углеводородов.

Все алифатические углеводороды (соединения с открытой цепью) можно разделить по характеру связей между атомами углерода на две большие группы: предельные (насыщенные) и непредельные (ненасыщенные) углеводороды.

V.1. Предельные углеводороды (алканы или парафины) циклопарафины

Алканы или парафины – алифатические предельные углеводороды, в молекулах которых атомы углерода связаны между собой простой (одинарной) - связью. Общая формула для предельных углеводородов C_nH_{2n+2} где n - число атомов углерода. Все предельные углеводороды – вещества неполярные, поэтому в воде практически нерастворимы.

V.1.1. Применение предельных углеводородов.

Метан в составе природного газа широко используется в качестве ценного топлива. Часто применяется в быту *пропан* – *бутановая* смесь (сжиженный газ), особенно в местах, где не повсюду природный газ. Жидкие углеводороды используются как моторное топливо.

Широко практическое применение находят смеси предельных углеводородов. *Вазелиновое масло* (смесь жидких углеводородов с числом атомов углерода до 15) - прозрачная жидкость без запаха и вкуса, используется в медицине, парфюмерии и косметике. *Вазелин* (смесь жидких и твердых предельных углеводородов с числом атомов углерода до 25) применяется в качестве основы для приготовления мази, используемых в медицине.

Парафин (смесь твердых углеводородов $C_{17}-C_{40}$) — белая твердая масса без запаха и вкуса (пл. $^{\circ}C$). парафин применяется в гистологии для тепловых процедур при лечении нефритов, артритов и др. заболеваний. Парафин также идет на изготовление свечей, им пропитывают упаковочную бумагу и т.д.

Озокерит, или **горный воск** (смесь твердых высокоплавких углеводородов), после очистки имеет белый цвет, как и парафин, но отличается от него более высокой температурой плавления и используется для лечебных тепловых процедур.

Углеводороды используются в качестве химического сырья. Получающиеся при хлорировании метана и этана хлорпроизводные находят практическое применение. Хлорметан CH_3Cl — газ, легко переходящий в жидкое состояние: при его испарении поглощается много тепла.

Алифатические, или жирные углеводороды (aliphatic — жирный) — старые названия первыми изученными соединениями этого класса были жиры.

Это свойство хлорметана используется в хлоридных установках. Остальные хлорпроизводные (жидкие) CH_2Cl , $CHCl_3$, CCl_4 — применяются как растворители. Широко используется в качестве растворителя 1,1,1-трихлорэтан. Хлорэтан и хлороформ применяются в медицине. Например, хлороформ используют для приготовления мазей и растворов.

Побочный продукт процесса хлорирования метана и этана — хлороводород, растворяясь в воде, дает хлороводородную кислоту.

Разложение метана при высокой температуре получают газовую сажу, необходимое для получения типографской краски и резины, а также водорода.

Широко применяется метан в производстве аммиака. При взаимодействии метана с парами воды в присутствии катализатора Ni и при высокой температуре (около) образуется смесь оксида углерода и водорода:

Эта смесь (*синтез* — газ) используется для синтеза многих органических веществ. Выделяемый из смеси водород направляется для получения аммиака.

Изопентан (2,2,4-триметилпентан) — очень ценная составная часть высококачественного горючего (бензина):

Моторное топливо должно обладать максимальной устойчивостью к детонации. Детонация в двигателях внутреннего сгорания связана с преждевременным воспламенением горючей смеси. Это вызывает снижение мощности мотора и его преждевременного износа.

Наиболее легко детонируют углеводороды нормального строения, например n -гептан, стойкость к детонации принята за 100, поэтому качество всех бензинов обычно оценивают с помощью «октанового числа».

Повышение детонационной стойкости топлива для двигателей внутреннего сгорания можно добиться, добавляя к нему антидетонаторы. К ним относятся тетраэтилсвинец ($TЭС$) и еще более эффективный — маргентоврангическое соединение типа не обидно, в противоположность $TЭС$, токсичным действием. Применение этих детонаторов позволяет получать топливо с октановым числом до 135.

Реакцией изомеризации получают углеводороды разветвленного строения, которые используются для получения высококачественных бензинов и синтетического каучука.

Кроме парафиновых углеводородов с открытой цепью, имеются парафины циклического строения — циклопарафины. Циклопарафины имеют еще одно название нафты, так как они входят в состав многих синтезов.

Циклопропан — бесцветный, сладко-пахнущий газ — применяли в хирургии для общего наркоза.

Лабораторная работа №1

Опыт 1. Моделирование молекул углеводородов и их газоиспользованных.

Оборудование: наборы моделей, при их отсутствии — пластилин (черный, белый, зеленый и синий), деревянные палочки (спички).

Шарики эмитирующие атомы углерода, имеют черную окраску; Шарики, эмитирующие атомы водорода — светлую (например — белую); Шарики, эмитирующие атомы хлора — желтую или синюю. Диаметр темных шариков в 1,5 раза больше диаметра светлых шариков, что примерно соответствует

соотношению размеров атомов углерода и водорода. Зеленый или синий шарик несколько больше темного шарика. Шарик соединяются стерженьками.

1. Соберите шаростержневую модель молекулы метана. На «углеродном» атоме наметьте 4 равноудаленных друг от друга точки и вставьте в этих местах стержни, к которым присоединены «водородные» шарик. Поставьте эту модель (у нее должны быть три точки опоры). Сравните свою модель с рисунком 15.4, а учебника. Что обозначают стержни в модели?

Теперь соберите масштабную модель молекулы метана шарика «водорода» как бы сплюснены вдавлены в «углеродный атом».

Сравните шаростержневую и масштабную модели между собой: какая модель более реально передаст строение метана и почему?

2. Соберите шаростержневую и масштабную модели молекулы этана. Изобразите эти модели в тетради.

3. Соберите шаростержневые молекулы бутана и изобутана покажите на модели молекулы бутана, какие пространственные формы (конформации) может принимать молекула, если происходит вращение атомов вокруг 6 связи. Изобразите в тетради несколько конформаций молекулы бутана.

Изменяются ли валентные углы C-C-C превращении атомов углерода вокруг 6 связей. Сохраняется ли при этом длина связи C-C.

4. Соберите шаростержневую модель молекулы дихлорметана CH_2Cl_2 могут ли быть изомеры у этого вещества. Попробуйте менять местами «атомы» водорода и хлора. К какому выводу вы приходите?

5. Соберите шаростержневую модель хлор этана. Попробуйте менять местами «атомы» хлора и водорода. Какой можно сделать вывод о числе веществ?

Задачи для самостоятельных решений

1. Какие углеводороды образуются при нагревании с едким натром нижеперечисленных веществ: а) CH_3CH_2COONa ; б) $(CH_3)_2CHCH_2COONa$

2. Какие углеводороды образуются при полном восстановлении: а) и - бутилового спирта $CH_3-CH_2-CH_2-CH_2OH$; б) алдон CH_3COCH_2 ; в) изовалериановой кислоты $(CH_3)_2CHCH_2COOH$; г) этилацетата CH_3COCH_2H ?

3. Название вещества, образующиеся при полном каталитическом гидрировании (никелевый катализатор, 160-180°) двойных связей следующих соединений: Несим - диметилэтилен $(CH_3)_2C=CH_2$; Трет - бутилэтилен $(CH_3)_3CCH=CH_2$; сим - диметилпропилэтилен $(CH_3)_2CHCH=CHCH_2CH_3$; 2,4 диметилпентен-2 $(CH_3)_2C=CHCH(CH_3)_2$; изопрен $CH_2=C(CH_3)CH=CH_2$; 2,2,3,5 - тетраметилгексен-3 $(CH_3)_2C=C(C(CH_3)_2)CH_2CH_2CH_3$; 2,3,5 триметилгексен-2,4 $(CH_3)_2C=C(C(CH_3)_2)CH=CHCH_3$;

4. Какие углеводороды получают при действии метиллитиевого натрия на следующие смеси: йодистый метил и йодистый этил; бромистый этил и хлористый пропилен; бромистый иодид и бромистый этил.

5. Из каких галоген замещенных можно получить по реакции Иориа и -гексан, 2,5 - диметилгексан? Какое исходное вещество наиболее целесообразно применить в каждом случае?

6. Какие углеводороды образуются при электролизе водных растворов калиевых солей уксусной, пропионовой и масляной кислот? Напишите уравнения реакций.

7. Какой объем метана можно получить из 25г безводного уксусно-кислотного натрия (условия)?

8. Напишите уравнения реакции горения: Метана; Бутана; Нонпентана; Додекана

9. Было сожжено (раздельно) 2 л метана и 1 л пропана. Какой объем двуокиси углерода обр. в каждом случае?

10. Сколько грамм CO_2 и H_2O получится при сжигании без доступа воздуха (над окисью меди):

0,2840 г и - декана; 0,2280 г изооктана. Сколько окиси меди нужно для сжигания?

11. Под действием электрических разрядов метан превращается в ацетилен. Уменьшится или увеличится объем газа при этом и во сколько раз?

12. Напишите уравнение реакции нитрования по М.И.Коновалову следую-щих углеводородов: Изобутана, Изопентана, Неопентана.

13. При взрыве смеси, состоящей из одного объема газообразного углеводорода и двух объемов кислорода, получили смесь из одного объема двуокиси углерода и двух объемов водяного пара. Все объемы измерены в одинаковых условиях. Напишите формулу углеводорода.

13. Какова структурная формула углеводорода C_5H_{12} , если при его окислении образуется третичный спирт, а при нитровании – третичное нитросоединение.

14. Сколько сажи можно получить при разложении метана объема 56 м^3 ?

15. Вычислите, какое количество теплоты выделяется при сгорании 448 л метана (при нормальных условиях). Теплота сгорания метана равна 890 кДж/моль .

16. Для наркоза используют $1,1,1$ – трифтор – 2-хлор – 2-бромэтан (нарко-тан), который лишен недостатков хлороформа (токсичность, горючесть). Напишите его графическую формулу и назовите по рациональному номен-клатуре.

17. Хлороформ при неправильном хранении окисляется кислородом воздуха с образованием ядовитого вещества – фосгена. Составьте уравнение реакции окисления хлороформа.

18. Сколько граммов тетрахлорметана можно получить при полном хлорировании 40 г метана, если выход продукта принять равным 80% ?

19. Для полного сжигания 1 объема углеводородного газа понадобилось 25 Объемов воздуха. Какой углеводород сжигался?

20. Какой объем воздуха потребуется для полного сжигания 10 л пропанобутановой смеси (объемные отношения пропана и бутана $1:1$)

21. Найдите молекулярную формулу углеводы, если массовая доля углерода $85,7\%$, а водорода $14,3\%$, относительная плотность вещества по водороду 28 . сколько изомеров соответствует данному веществу?

22. При сжигании $11,4 \text{ г}$ углеводорода образовалось $35,2 \text{ г}$ оксида углерода (IV) и $16,2 \text{ г}$ паров воды. Относительная молекулярная масса вещества равна 114 . Установите молекулярную формулу вещества.

23. Найдите молекулярную формулу углеводорода, содержащего по массе $85,7\%$ углерода и $14,3 \%$ водорода. Плотность вещества при нормальных условиях $1,87 \text{ г/л}$.

24. Установите молекулярную формулу вещества, если массовая доля углерода $31,9\%$, водорода $5,3\%$ и хлора $62,8\%$. Относительная плотность по воздуху равна $3,9$. Напишите формулу изомеров и дайте им названия.

У2. Непредельные углеводороды

У2.1. Углеводороды ряда этилена (алкены, или олефины)

Алкены или олефинами* называют углеводороды в молекулах, которых между углеродными атомами имеется одна двойная связь (σ и π -связи). Алкены, как и предельные углеводороды, образуют свой гомологический ряд с общей формулой C_nH_{2n} .

Применение и получение этиленовых углеводородов. Этиленовые углеводороды из-за их высокой реакционной способности – ценное сырье в органическом синтезе. Этилен и пропилен широко используются для получения полимеров полиэтилена, полипропилена, идущих на изготовление пластмассовых изделий, синтетических волокон (полипропиленовое волокно применяется в технических целях) и каучуков.

Олефины – название старое, но широко используется в химической литературе. Поводом к такому названию послужило получение в XVIII в. Продукта взаимодействия этилена с хлором – хлористого этилена, представляющего собой жидкое маслянистое вещество. Тогда и назвали этилен «маслоподобным паром» (от лат. *Gas oleifant*) или «маслом голландских химиков».

Бутены (*бутен* – 1 и *бутен* – 2), изобутилен (2 – метилпропен – 1), C_4H_8 можно выделять из газов крекинга и пиролиза нефти и ее погоняв, а также из природных газов. Бутен –

1 применяется для получения бутадиена – 1,3 и изооктана. Из изобутилена получают изооктан и изопрен.

Широко используются этилен в производстве этилового спирта:



взаимодействием этилена с хлором получают 1,2 – дихлорэтан:



Дихлорэтан – бесцветная летучая жидкость со специфическим запахом, горит с трудом, пары ядовиты. Является хорошим растворителем жиров, смол, воска и др. токсичные свойства дихлорэтана используются в сельском хозяйстве для борьбы с филоксерой на виноградниках, а также для обеззараживания зернохранилищ.

Основной способ получения хлорэтана – реакция между этиленом и хлороводородом:



Хлорэтан – бесцветный газ при комнатной температуре, при небольшом охлаждении (12°C) превращается в жидкость, испаряясь, поглощает большее количество теплоты. Это свойство используется в медицине при мелких хирургических операциях, когда требуется местная анестезия.

Этилен обладает интересным свойством – в его атмосфере ускоряется созревание плодов.

Пропилен используется для синтеза глицерина, спирта и других веществ.

Лабораторная работа №2

Опыт 1. Получение этилена и опыты с ним.

Оборудование: металлический штатив с лапкой, спиртовка (горелка); пробка с газоотводной трубкой; 3 пробки; песок (прокаленный) или мелкие камиллы.

Реактивы: смесь этилового спирта и концентрированной серной кислоты (1:3); бромная вода (50 мл воды 2 капли брома); 0,0005% подкисленный раствор перманганата калия.

В пробирку налейте 1,5 мл смеси этилового спирта и серной кислоты и опустите в нее немного песка или несколько мелких

камиллов. Это следует сделать для равномерного кипения жидкости. К пробирке присоедините пробку с газоотводной трубкой и укрепите ее в лапке штатива.

В 1-ю пробирку налейте 1 мл бромной воды, во 2 – ю столько же по объему раствора перманганата калия. Прежде чем начать опыт, проверьте прибор на герметичность, погрузив конец газоотводной трубки в 1-ю пробирку. Прогрейте всю пробирку со смесью и продолжайте несильно нагревать то место, где находится жидкость. Что происходит с бромной водой? Не прекращая нагревание смеси, пропускайте выделяющийся этилен во 2-ю пробирку. Заметив обесцвечивание раствора, тотчас выньте газоотводную трубку из жидкости и поверните ее отверстием в верх. Подожгите выделяющийся газ и обратите внимание на характер пламени.

Прекратите нагревание и после остывания прибора приступайте к его разборке. Остывшую смесь разбавьте водой и вылейте в специальный слив.

На основании проведенных опытов укажите: Какова роль серной кислоты в реакции получения этилена:



каковы физические и химические свойства этилена? Рассмотрите их в своем отчете.

Опыт 2. Изучение свойств полиэтилена.

Оборудование: спиртовка (горелка); тигельные щипцы или пинцет; пластина из жести (размер 50х50 мм); стеклянная палочка; стакан, наполненную наполненный водой; 4 пробирки.

Реактивы: полиэтилен, 0,005% раствора перманганата калия, бромная вода (2 капли брома на 50 мл воды), раствор серной кислоты (1:5), 0,5 моль/л раствор гидроксида натрия.

Физические свойства полиэтилена. Рассмотрите внешний вид образца полиэтилена, испытайте его на разрыв, обратите внимание на цвет, запах. Потрогайте образец на ощупь, сравните с парафином. Поместите образец в стакан с водой. Сделайте вывод об увиденном вами физико – механических свойствах полиэтилена.

Нагревание полиэтилена. Положите на жестяную пластинку образец полиэтилена и подержите ее над пламенем. Когда размягчится полиэтилен (это возможно установить,

притронувшись палочкой к образцу), выньте пластину из пламени и тотчас стеклянной палочкой измените форму образца. Чтобы стабилизировать новую форму, погрузите обратно на несколько секунд в холодную воду. Можно ли снова изменить форму образца полиэтилена? Попробуйте это сделать. Как называется рассмотренное свойство полиэтилена?

Горение полиэтилена. Внести образец полиэтилена в пламя; когда он загорится, выньте его из пламени, держа образец над жестяной пластиной. Полиэтилен горит вне пламени. Обратите внимание на характер пламени, запах продуктов горения.

Отношение полиэтилена к борной воде и перманганату калия. В 2 пробирки положите по кусочку полиэтилена и прилейте в 1-ю пробирку 1 мл бромной воды, во 2-ю 1 мл раствора перманганата калия. Через некоторое время выясните, действуют ли взятые вещества на полиэтилен. Объясните наблюдаемое.

Отношение полиэтилена к действию кислот и щелочей.. Изучите, действуют ли растворы серной кислоты и гидроксида натрия на полиэтилен. Свойства каких углеводородов сходны с химическими свойствами полиэтилена? Дайте пояснение. Сделайте выводы о физико - механическом и химическом свойствах полиэтилена.

По окончании опыта очистите тигельные щипцы или пинцет от остатков полиэтилена, слейте с кусочков пластмассы в специальные сливы бромную воду, щелочь, кислоту, раствор перманганата калия, промойте образцы полиэтилена водой. Промойте пробирки.

Опыт 3. Изучение свойств поливинилхлорида.

Оборудование: спиртовка(горелка); тигельные щипцы или пинцет; пластина из жести (размер 50х50 мм); стеклянная палочка; пробка с газоотводной трубкой, 2 пробирки, медная пластина.

Реактивы: поливинилхлорид (кусочки пленки, изоляционные трубки), лакусовая бумажка, раствор серебра.

Физические свойства поливинилхлорида (ПВХ). Рассмотрите выданные образцы пластмассы, испытайте их на разрыв. Обратите внимание на цвет, запах. Эластичность образцов. Сделайте выводы.

Нагревание поливинилхлорида. Положите на жестяную пластину кусочек поливинилхлорида и подержите ее над пламенем. Когда заметите размягчение образца, выньте пластину из пламени.

Какое свойство поливинилхлорида подтверждает проведенный опыт?

Горение поливинилхлорида (опыт проводите под тягой). Меленький образец поливинилхлорида внесите в пламя (используя тигельные щипцы), обратите внимание на характер горения. Как только загорится образец, тотчас выньте его из пламени. Обратите внимание на то, продолжает ли он гореть вне пламени. Сделайте вывод своих наблюдений.

Растворение поливинилхлорида (опыт проводится под тягой).

Вариант 1. Несколько кусочков ПВХ положите в пробирку и нагрейте ее. К отверстию пробирки поднесите синюю или нейтральную лакмусовую бумажку. Что замечаете? При разложении поливинилхлорида выделяется хлороводород.

Вариант 2. К пробирке с образцом ПВХ присоедините газоотводную трубку, конец ее погрузите в раствор нитрата серебра. Нагрейте пробирку с образцом. Что Вы наблюдаете?

Вариант 3. На прокаленную медную пластину положите маленький образец ПВХ и внесите ее в пламя. Какой цвет пламени? Такую окраску пламени придает летучая соль меди, образованная в результате взаимодействия оксида меди с поливинилхлоридом.

Слейте бензин, раствор перманганата калия, бромную воду с образцом резины в специальные сливы, раствор каучука в бензине слейте в лабораторную пробирку промойте.

Задачи для самостоятельных решений

1. Какой углеводород получится при дегидрации н - бутанового спирта $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$? Возможно ли при этом образование изомерных углеводородов? Какое промежуточное соединение образуется, если в качестве водоотнимающего средства использовать серную кислоту?

2. Какие углеводороды получаются при дегидрации следующих спиртов в качестве основного продукта реакции: Изомного

(CH_3)₂CHCH₂CH₂OH; Втор-бутилового $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$; Трет-бутилового (CH_3)₃COH; 2-метилнонанола-5 (CH_3)₂CHCH₂CH₂CH₂CH(OH)(CH₂)₃CH₃; При нагревании 3-бром-2-метилпентана со спиртовой щелочью получается непредельный углеводород. Напишите уравнение реакции и назовите полученный углеводород. Объясните ее механизм. Какой углеводород получится в этих же условиях из: Йодистого изобутила; 2-бромпентана; 3-хлорпентана; 3-бром-2,2-диметилпентана; 4-бром-2,2-диметилпентана; 2-бром-2-метилбутана?

3. Какие реагенты надо использовать, чтобы синтезировать 2,2-диметилгексен-3 из следующих веществ? 3,4-дихлор-3,4-диметилгексан; 3-бром-3,4-диметилгексан; метилэтил-втор-бутилкарбинол $\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$.

4. При пропускании 100 г. этилового спирта над нагретой окисью алюминия получили 43 л этилена. Вычислите выход этилена в процентах от теоретического количества.

5. Какие соединения образуются в результате окисления водным раствором перманганата калия при низкой температуре (реакция Е.Е. Вагнера) след. веществ: Гептен - 2; Триметилэтилен; Симм-метилизопропилэтилен; Несимм-метилэтилэтилен?

6. Какие соединения образуются при окислении каждого из изомеров бутилена избытком перманганата калия при нагревании?

7. Напишите схему перехода от 3-метилпентана - 1 к 3-метилпентену - 2. для последнего напишите реакцию с HCl.

8. Из изоамилового спирта (CH_3)₂CHCH₂CH₂OH получите 2-хлор-2-метилбутан.

9. Какими методами можно очистить каждый из следующих углеводородов: Н-гексан от примеси гексана - 3; 2,4-диметилпентан от примеси гексана - 1?

10. Сколько миллилитров водорода в присутствии катализатора присоединят: 100 мл этилена; 76,3 мл бутилена - 2. Газы находятся при температуре 20° и при давлении 748 мм рт. Ст. Привести к нормальным условиям.

11. Сколько граммов может присоединить смесь: 7 г декана и 3 г пентена - 2; 2 г пентена - 1 и 8 г децена - 2?

12. Сколько процентов гексана - 1 содержится в смеси с гексаном, если 5 г такой смеси присоединяют 8 г брома?

13. Монофункциональный углеводород содержит двойную связь; 7 г его присоединяют 16 г. брома. Определите молекулярный вес искомого вещества.

14. Установите структурную формулу вещества C_5H_{10} , если при его озонировании и разложении озонида водой получают ацетон и уксусный альдегид.

15. При пропускании пропилена через бромную воду масса осадка увеличилась на 84г. Какой объем пропилена (в пересчете на н.у.) поглотился при этом?

16. Какой объем воздуха потребуется для сжигания: 100л этилена; 2 моль бутилена

17. Определите относительную молекулярную массу этиленового углеводорода, зная, что 14 г его присоединяют 32г брома. О каком углеводороде идет речь?

18. При сжигании 0,5 моль углеводорода образуется 1,5 моль углекислого газа и так же количество воды. Полностью вещества по дорожке равна 21. Установите молекулярную формулу вещества.

У2.2. Непредельные углеводороды ряда ацетиленов (алкины)

Насыщенные углеводороды, содержащие в молекуле одну тройную связь, называются ацетиленовыми углеводородами или алкинами. Общая формула таких соединений $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$.

Из ацетиленовых углеводородов наибольшее значение имеет ацетилен.

Ацетилен вступает в большое количество реакций присоединения, полимеризации, гидрирования, окисления.

Хлорпроизводные ацетилена применяются в качестве фреонотермических, например 1,1,2-трихлорэтен $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$.

Ацетилен - исходное вещество для получения уксусной кислоты, некоторых пластмасс, волокон и каучуков.

В промышленности ацетилен получают 2 способами.

1. Из карбида кальция, который бурно реагирует с водой с выделением ацетилена:



Карбид кальция получают нагревание (2000°С) угля с негашеной известью в электропечах:



Получение ацетилен по этому способу сопряжено с большими затратами электроэнергии.

2. Из природного газа при его нагревании до 1500°C. Основной составной частью природного газа является метан, поэтому реакцию можно записать так:



Образующийся побочный продукт — водород — используется для многих синтезов.

Карбин — высокомолекулярное соединение, обладающее исключительной термостойкостью (выдерживает нагревание до 2300°C). Карбин можно отнести к третьему аллотропному видоизмененному углероду. В этом соединении углерод находится в sp -гибридизации (в алмазе — sp^3 , в графите — sp^2).

Лабораторная работа №3

Опыт 1. Получение ацетилена. В колбу вместимостью 50 мл кладут карбид кальция. Для этого колбу держат горизонтально и осторожно бросают в нее несколько кусочков карбида кальция. Нельзя этого делать при вертикальном положении колбы, т.к. ее можно разбить. В капельную воронку лучше наливать не воду, а раствор серной кислоты (1:3). В этом случае кусочки карбида покрываются коркой из сульфата кальция, которая препятствует соприкосновению воды с карбидом. Вода поступает к карбиду через трещины в сульфате кальция, поэтому реакция образования ацетилена идет спокойно. Ацетиленом нельзя заполнять газометр или большие сосуды, т.к. это может привести к несчастным случаям — возможны взрывы.

Опыт получения ацетилена можно провести в пробирке. Для этого берут 3-4 кусочка карбида кальция величиной с горошину и приливают 2-3 мл раствора серной кислоты (1:3). Пробирку закрывают пробкой с газоотводной трубкой.

Опыт 2 Горение ацетона. Поджигание ацетилена удобно проводить в пробирке, закрытой пробкой с прямой газоотводной трубкой. Обращают внимание на коптящее пламя горящего ацетилена.

Опыт 3. Доказательство непереносимости ацетилена.
Опыт проводят также как и в случае этилена.

Задачи для самостоятельного решения.

1. Какие диалогенопропеновые надо взять, чтобы при отщеплении двух молекул галогеноводорода получить следующие углеводороды: Диметилацетилен; Метилизопропилацетилен; Ди-трет-бутилацетилен.
2. Напишите с помощью каких реактивов и в каких условиях можно получить: этилацетилен из n -бутилового спирта; бутин-2 из бутена-2; бутин-2 из бутина-1; пентин-1 из пентанола-1; трет-бутилацетилен из 3,3-диметилабутанола-1; метилэтилацетилен из пентена-2
3. Какое соединение получится в результате последовательного действия на метилацетилен амида натрия и диметилацетата?
4. Какое соединение образуется при последовательной обработке бутина-1 метилом натрия и бромистым этилом?
5. Исходя из ацетилена, получите следующие углеводороды: Метилацетилен; 4-метилпентин-1; 5-метилгексин-2
6. Сколько граммов бромистого ванила надо взять, чтобы действием спиртового раствора щелочи получить 1,12 л ацетилена при нормальных условиях?
7. Из 1 кг технического карбида кальция при полном разложении было получено 300 л ацетилена. Сколько % примесей содержалось в этом образце карбида кальция?
8. Напишите реакцию метил ацетилена со следующими веществами: Водород (в присутствии катализатора, какого?); Бром; Бромистый водород; Натрий (металлический); Аммиачный раствор окиси серебра. Назовите полученные соединения.
9. Какие вещества получают при частичном и полном гидрировании следующих соединений: Бутин-1; 4-метилпентин; трет-бутилацетилен; назовите образующиеся при этом вещества.

10. Напишите структурные формулы ацетиленовых углеводородов, образующихся при взаимодействии с бромистым водородом следующие соединения: 2,2-дибром-3-метилбутан; 2-бромгексан-1.

11. При помощи каких химических реакций можно отличить этилацетилен от диметилацетилена и как их разделить?

12. С помощью каких реакций можно отличить: Этан и ацетилен; Этилен и ацетилен; Этилацетилен, диметилацетилен и пропилен; Пентан, пентен-2 и пентин-1?

13. Как разделить смесь этана, этилена и ацетилена?

14. Как разделить смесь н-гексана и н-бутилацетилена?

15. Как разделить смесь углеводородов, содержащую пентан, пентен-2 и пентин-1?

16. Какие соединения можно получить при ди-, три-, тетрамеризации ацетилена. Укажите условия.

17. Напишите схемы реакции ацетилена со следующими соединениями (в присутствии соответствующих катализаторов): Этиловый спирт; Синильная кислота; Муравьиный альдегид; Уксусный альдегид; Ацетон.

18. Напишите уравнение реакции конденсации: метилацетилен с метилэтилкетон; винилацетилен с ацетоном; этилацетилен с формальдегидом.

19. При помощи каких реакций можно симметричный диметилацетилен через стадию образования ацетиленового углеводорода превратить в метилэтилкетон?

20. Сколько литров кислорода (при нормальных условиях) расходуется при полном сгорании: 5,4 г диметилацетилена; 8,2 г бутилацетилена

21. Какой объем воздуха потребуется для полного сжигания ацетилена: 4 моль; 11,2 л

22. Теплота сгорания ацетилена равна 1350 кДж. Определите, какое количество теплоты выделится, если в реакцию вступит ацетилен; 33,6 л; 0,2 моль

23. Реакция получения ацетилена из метана обратима и эндотермическая. Как сместится химическое равновесие, если: повысить температуру, повысить давление?

24. Какой объем ацетилена (при нормальных условиях) можно получить из 130 кг технического карбида кальция, содержащего 10% примесей?

У2.3. Диеновые углеводороды (алкадиены, или диолефины)

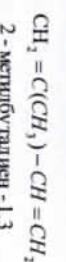
Непрелазные соединения, содержащие в молекуле две двойные связи называются диеновыми углеводородами. Их называют также алкадиенами или диолефинами. Общая формула таких соединений C_nH_{2n-2} .

Наибольшее значение имеют диеновые углеводороды, в молекулах которых 2 двойные связи разделены простой связью:



бутадиен -1,3

или диинен



2-метилбутадиен -1,3

или изопрен

Важной особенностью диеновых углеводородов является большая легкость их полимеризации.

Лабораторная работа №4

Цель 1. Сравнение свойств каучука и резины.

Оборудование: металлический штатив с кольцом; спиртовка, обезжиренная сетка; водная баня; линейка, тигельные щипцы или пинцет; 3 пробки. Реактивы: 2 тонкие полоски натурального каучука и также 2 полоски резины.

Эластичность каучука и резины. Одинаковые по толщине и длине полоски каучука и резины измерить линейкой, затем слегка их растяните и снова измерьте длину образцов. Обратите внимание на то, полностью ли полоски каучука и резины возвращаются в прежнее положение; выясните, у какого материала выше эластичность.

Действие растворителей на каучук и резину (выполняйте в вытяжном шкафу). Полоски каучука и резины, взятые для предыдущего опыта, поместите в отдельные пробирки с 2 мл бензина. Пробирки оставьте стоя некоторое время. Почему каучук образует вязкий раствор, а резина — нет?

Нагревание каучука и резины. В кипящую водяную баню внести тигельными щипцами на 5 мин. Тонкие полоски каучука и быстро растяните ее, то же самое проделайте с полосками резины. Как объяснить, что каучук сильно растягивается, теряет эластичность, а резина возвращается в исходно состояние?

Реакция на кратные связи каучука. Стеклойной палочкой перенесите в прибор немного вязкого раствора каучука и прилейте к нему вначале 0,05 мл бромной воды, затем столько же перманганата калия. Пробирки энергично взбалтывайте. Как объяснить наблюдаемое?

Сделайте общие выводы о свойствах каучука и резины.

Объясните, как влияет структура на свойства материала.

Слейте бензин, раствор перманганата калия, бромную воду с образцом резины в специальные сливы, раствор каучука в бензине сдайте лаборанту, пробирки промойте.

Задачи для самостоятельного решения

1. При действии спиртовой щелочи на 3 - бром, 2 - метилбром-2 получают диеновый углеводород. Какие углеводороды получаются в этих условиях, если использовать: 1,5-дибромгексан; 2,4-дибром-2-метилбутан; 1,4-дибромциклопексан; 4-хлор-2-бром-2-метилпентан; йодистый калий
2. Какие углеводороды получаются при действии металлического натрия на смеси: бромистый калий и 3-хлорбутен-1; йодистый калий и 3-хлор-2-метилпропен-1
3. Какое соединение образуется, если к циклогексану присоединить бром и затем обработать спиртовым раствором щелочи.
4. Напишите уравнение реакций получения дивинила из ацетилена с промежуточным образованием: Уксусного альдегида; Пропаргилового спирта; Винилацетилена;
5. Напишите схемы получения изопропена: Из ацетона по (Фаворскому); Из изобутилена и формальдегида.
6. Напишите формулу соединений в следующей схеме и назовите их:
7. Напишите уравнение реакций бутадиена - 1,3 со следующими веществами (в молярных соотношениях 1:1): Водород (катализатор); Бром; Бромистый водород.

8. Какие вещества может образовывать 2,3 - диметилбутадиен - 1,3 при взаимодействии с хлористым водородом? Как доказать их строение?

9. Как из ацетилена при помощи неорганических реагентов получить - - бутан?

10. Напишите схему реакции диенового синтеза с дивинилом, используя в качестве диенофила: Этиловый эфир акриловой кислоты

11. Из бутадиена - 1,3 получают гексахлорбутадиен - вещество, которое применяют для борьбы с корневой филоксерой на виноградниках. Составьте структурную формулу данного вещества.

12. Составьте уравнение реакции получения бутадиена - 1,3 из бутана нормального строения. Реакция обратима и эндотермическая. В какую сторону уменьшение давления?

13. Какой объем водорода может вступить в реакцию с 5,6 л бутадиена (при нормальных условиях)?

14. При каталитическим гидрировании 5,4 г углеводорода C_nH_n затрачено 4,48 л водорода (при нормальных условиях). Какой продукт образовался?

15. Составьте уравнение реакции полного сгорания бутадиена. 16. При сгорании 10,8 г диенового углеводорода образовалось 35,2 г CO_2 и 10,8 г H_2O . плотность вещества при нормальных условиях составляет 2,41 г/л. установите молекулярную формулу углеводорода. Сколько изомер соответствует этой формуле? Напишите их структурные формулы.

17. Тепловой эффект реакции горения бутадиена 2310 кДж. Какое количество выделится при сжигании бутадиена: 0,5 моль; 5,6 л; 108 г.

VI. ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ АЛИФАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

При замещении в углеводородах одного или нескольких атомов водорода на галогены образуются соединения, называемые галогено-производными.

VI.1. Моно-галогенпроизводные предельных углеводородов.

Общая предельная формула предельных моно галогенпроизводных $C_nH_{2n+1}X$, где X - галоген. Атом галогена может находиться при первичном, вторичном или третичном углеводородном атоме.

Отдельные представители. Хлористый метил (хлорметан) CH_3Cl - газ, применяется в качестве метилирующего агента в органическом синтезе и как хладагент в холодильных установках.

Хлористый этил (хлорэтан) C_2H_5Cl - газ, способный конденсироваться при небольшом давлении в жидкость, кипит при $+12.4^\circ C$. В больших количествах хлористый этил используется для получения антидетонатора тетраэтилсвинца (ТЭС), в качестве этилирующего агента в медицине (для местной анестезии).

Низшие галогеналкилы широко используются в синтезе алкилгалогенсиланов, применяющихся в качестве гидрофобизаторов и катионноактивных веществ.

Хлороформ (трихлорметан) $(CHCl_3)$ - бесцветная жидкость. Применяется как растворитель и в медицине.

Четыреххлористый углерод (тетрахлорметан) CCl_4 - нетоксичная жидкость. Прекрасный нетоксичный растворитель для жиров, масел и смол. При действии на него пятихлористой сурьмой можно получить дифтордихлорметан CF_2Cl_2 - один из важнейших хладагентов - фреон - 12:



VI.2. Ди- и полигалогенопроизводные предельных углеводородов

В молекуле галогенпроизводного может содержаться два, три и более атомов одного или различных галогенов.

Отдельные представители. Хлористый этилен (1,2 - дихлорэтан) CH_2Cl-CH_2Cl - бесцветная ядовитая жидкость. Применяется для растворения масел, смол, каучуков и т.д. используется для производства полисульфидных каучуков (тиколонов), нашедших применение в строительстве.

Дифтордихлорметан (фреон - 12) CF_2Cl_2 - газ, легко конденсируемый в жидкость. Очень устойчивое соединение; применяется как нетоксичный и некорродирующий хладагент в холодильниках для кондиционирования воздуха.

Высшие хлорированные парафины $(C_{15}-C_{17}$ и $C_{22}-C_{25})$ нашли практическое применение в ряде отраслей промышленности, в том числе и в производстве полимерных материалов, материалов, применяемых в строительстве. Они часто используются в качестве пластификаторов при производстве поливинилхлоридных мягких изделий различного назначения (материалы для полов, трубы и шланги, пленки и искусственная кожа и др.). с этой целью применяют жидкие хлорпропаны с углеводородной цепью, содержащей 15-18 и 23-25 углеродных атомов (содержание хлора соответственно 6-53 и 40 - 42%). Стойкость поливинилхлоридных изделий при этом снижается без снижения качества. Жидкие хлорпарафины, не ухудшая физических свойств, придают полимерам огнестойкие свойства и повышают их стойкость к действию бензина и других растворителей. Они используются для пропитки тканей, бумаги, брезента, древесины и многих других материалов. Такая обработка придает им не только огнестойкость, но и гидрофобные и погода устойчивые свойства. Хлорпарафины широко используются и для изготовления химически стойких моло - и огнезащитных красок на основе некоторых полимеров. Все это имеет важное значение для строительной индустрии.

При дегидрировании хлорпарафина образуются частично ненасыщенные продукты, способные к полимеризации. Они применяются синтетических в качестве высохлающих масел,

не уступающих по свойствам натуральным высыхающим маслам. На основе таких масел могут быть получены первосортные олифы. Жидкие хлорпарафины могут использоваться и в деревообрабатывающей промышленности в качестве компонентов для само полирующихся композиций. Жидкие хлорпарафины повышают адгезию бумаги к стеклу, алюминию, полистилену и др. Применяются они и как смазки.

У.3. Галогенопроизводные непредельных углеводородов.

Галогенпроизводные непредельных углеводородов могут быть произвольными ряда этилена и ацетилена.

Отдельные представители. Тетрафторэтилен $CF_2=CF_2$ - бесцветный газ. Служит в качестве мономера для получения политетрафторэтилена, или перфторэтилена (в СССР - фторопласт -4, в США - тефлон) $nCF_2=CF_2 \rightarrow [CF_2-CF_2]_n$.

Тетрафторэтилен получают гидролизом моноклордифторметана CHF_2Cl при $650^\circ C$



Политетрафторэтилен является органической «платиной», так как исключительно устойчив к действию практически всех агрессивных веществ. Его можно эксплуатировать в широком интервале: от -60 до $+300^\circ C$.

Хлористый винил $CH_2=CHCl$ - бесцветный газ. Легко полимеризуется с образованием полихлорвинила.

Хлориронен (-хлор - бутадиен - 1,3) $CH_2=C(Cl)-CH=CH_2$ - бесцветная жидкость легко полимеризующаяся с образованием хлоропренового каучука.

Трифторхлорэтилен (1,1,2 - трифтор - 2 - хлорэтен) $CF_2=CFCl$ - бесцветный газ, конденсирующийся в жидкость при $27^\circ C$. При полимеризации образуется политрифторхлорэтилен (фотопласт - 3):



Сополимер политрифторхлорэтилена с винилиденфторидом обладает хорошими эластическими свойствами и относится к группе фторкаучуков. Политрифторхлорэтилен находит применение в качестве антикоррозийного конструкционного материала.

Винилиденфторид (1,1 - дифторэтен) $CH_2=CF_2$ - бесцветный газ. При полимеризации образуется поливинилиденфторид $nCH_2=CF_2 \rightarrow [-CH_2-CF_2-]_n$, который нашел применение в качестве связующего при изготовлении композиции для защитного барьера от интенсивного времени этот полимер устойчив при $150^\circ C$ и кратковременного - при $260^\circ C$ поливинилиденфторид устойчив к действию УФ - излучения и обладает хорошей атмосферостойчивостью.

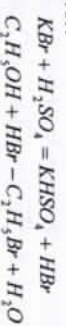
Фтористый винил (фторэтен) $CH_2=CHF$ - бесцветный газ, при полимеризации образует поливинилфторид:



Этот полимер обладает прекрасными гидрофобными и антикоррозийными свойствами. Он может использоваться в качестве электроизоляции, для изготовления мощных коммутационных обоев, линолеума, покрытий для автомобилей и и.д. Поливинилфторид применяют для изготовления прочных, устойчивых к атмосферным воздействиям пленок, тканей и покрытий.

Лабораторная работа № 5

Цель 1. получение бромэтана. Бромэтан - бесцветная жидкость, тяжелее воды, $t_{кип} 38^\circ C$, процессы получения бромэтана - обратимы:



Чтобы сдвинуть равновесие вправо, бромэтан по мере образования удаляют из реакционной смеси.

Оборудование: Металлический штатив с кольцом и лампой, спиртовка (горелка); асбестованная сетка; круглодонная колба или колба Вюрца вместимостью 50-100 мл; воздушный или водяной холодильник; химический стакан вместимостью 100-150 мл; делительная воронка; 2 пробки.

Реактивы: смесь (1:1) серной кислоты и этилового спирта; бромид калия (натрия) 10% раствор карбоната натрия.

Соберите прибор. В круглодонную пробку налейте 8 мл смеси и небольшими порциями добавьте 1,5 мл дистиллированной воды (для уменьшения потерь (бromo-водорода). В раствор

насыпать 4 г. бромида калия (натрия). Затем к колбе присоедините воздушный холодильник, конец которого погружите в пробирку – приемник, заполненную наполовину холодной водой (с кусочками льда), на глубину 1 см. пробирка охлаждается холодной водой.

Колбу со смесью осторожно нагревайте на асбестированной сетке. Смесью должна кипеть спокойно. Реакцию можно считать законченной, если в приемнике перестают поступать тяжелые капли бромэтана.

В начале отделите приемник, а затем прекратите нагревание. Бромэтан отделите от воды и других веществ с помощью делительной воронки и промойте двойным объемом раствора соды. Полученный бромэтан сдайте преподавателю, посуду вымойте.

Опыт 2. Получение Бромэтана в дугообразной трубке.

Оборудование: Металлический штатив с кольцом и лампой, спиртовка (горелка); газоотводная трубка с пробкой, дугообразная трубка; пробирка.

Реактивы: смесь (1:1) этилового спирта и раствора серной кислоты (3:2); бромида калия (натрия); кусочек льда.

В пробирку налейте 3 мл смеси этилового спирта и раствора серной кислоты, прибавьте 2 г бромида калия (натрия). В дугообразную трубку налейте холодной воды столько, чтобы покрыть изгиб трубки, и добавьте несколько мелких кусочков льда. Присоедините трубку к пробке и укрепите в лапке штатива.

Вначале прогрейте все пробирку, а затем слабо нагрейте то место, где находится смесь. Постепенно в дугообразной трубке собирается под водой небольшой слой тяжелой прозрачной жидкости. Когда в приемник перестанут поступать капли бромэтана, произойдет уравновешивание жидкости в коленках дугообразной трубке. Погасите спиртовку (горелку).

Составьте уравнение реакции между бромидом, серной кислотой и этиловым спиртом. Отсоедините от прибора дугообразную трубку и сдайте ее лаборанту. Разделите прибор, к пробирке прилейте немного воды и содержимое вылейте в слив. Промойте посуду.

Задачи для самостоятельных решений

1. Из каких насыщенных углеводородов с тем же углеродным скелетом и каким образом можно получить следующие соединения: вторичный хлористый бутил; третичный бутилбромид; 2,3-дибромпентан; 2,2-дихлорбутан
2. Имеются соединяющие спирты: изобутиловый; аллиловый $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2\text{OH}$; трет-амиловый $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}$; n-пропиловый; Как получить: 2,2-дихлорбутан из 2,3-дихлорбутана; 2-бром-3-метилбутан из бромистого изометила; бромистый вторичный-бутил из бромистого бутила; хлористый изопропил из пропилового спирта; йодистый трет-бутил из изобутилового спирта; 2-хлор-2-метилбутан из 2-метилбутена-1
3. Почему при синтезе углеводорода по Вюрцу нежелательно использовать вторичные и третичные галогенпроизводные? Дайте объяснение.
4. Получите, исходя из этилового спирта, следующие соединения: бромистый этил; йодистый этил; хлороформ; 1,2-дихлорэтан
5. Сколько бромида получится при действии 4 г брома на 10 г 20%-ного раствора в хлороформе следующих соединений: тексен-1; нонен-4; изобутелен;
6. К метилацетилену присоедините 1 моль бромистого водорода, а затем 1 моль хлора. Назовите полученное соединение.
7. Какие соединения могут получиться при действии брома на изопрен? Назовите их. Отметьте структуру, имеющие цис-транс-изомеры.
8. Напишите структурные формулы и сравните способность к гидролизу следующих галогенпроизводных: 1-бромпентан; 2-хлор-2-метилбутан; 3-хлор-2-метилбутен-2; 2-хлорпентен; 1-бром-2-2-метилбутен; 1-хлорпентен. Какие изомерные вещества могут при этом образоваться?
9. Какой из атомов легче замещается в следующих соединениях: 1,2-дихлор-2-метилбутан; 1,3-дибромпентан; 4-хлор-1-йодбутан; 1,4-дихлорбутен; 3,4-дибромпентен-1; 2,3-дихлорпентадиен-1,4
10. Напишите для хлористого изобутила и йодистого пропила реакции со следующими веществами: Цианистый калий;

Аммиак; Металлический натрий; Спиртовой раствор едкого калия; Водный раствор едкого калия; Нитрит серебра; Метилат натрия; Ацетат серебра

11. Как из пропилена получить 1,2,3 - трихлпропан? Укажите условия. Объясните ход реакции.

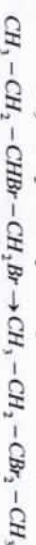
12. Каким образом исхода из йодистого пропила получить следующие соединения:



13. Какие вещества должны образоваться при обработке основаниом следующих соединений в условиях, достаточных для отщепления только одной молекулы галогеноводорода:



14. Как осуществить следующие превращения (не прибегая к использованию органических веществ):



15. С помощью каких реакций можно различить изомерные 1,2 дибромэтан?

16. Какие реагенты можно использовать для замены спиртовой группы OH на Cl?

17. Какова структурная формула бромида C_3H_5Br , если он не реагирует с KCN и $AgOH$, а при действии бромистого водорода образует 2,2 - дибропропан?

18. Напишите структурную формулу вещества $C_5H_{11}Br$, которое при гидролизе дает третичный спирт, а при дегидробромировании - тремитилэтилен.

VI. АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Бензол находит широкое применение. Он используется для синтеза красителей, лекарств, мономеров (например, *стирола* $C_6H_5-CH=CH_2$, *ядохимикатов*. Бензол и хлорбензол применяются в качестве растворителей. В химической промышленности используются различные способы получения угли (сильное нагревание без доступа воздуха). Толуол и ксилол используются в качестве растворителей, для синтеза лекарственных веществ, красителей, взрывчатых веществ, синтетических волокон и т.д. Их получают теми же способами, что и бензол (при коксовании угли и из нефтепродуктов).

Нафталин и *антрацен* используются в производстве красителей. Фенантрен - основная составная часть большого класса вещества - стероидов, выполняющих в организме роль гормонов, - регуляторов жизненных процессов. Многие из них применяются как лекарственные препараты - гидрокортизон, эстрон и др.

Нафталин и *антрацен* содержатся вместе с бензолом каменноугольной смоле, получающейся при разложении каменного угля.

Лабораторная работа №6

Опыт 1. Физические свойства бензола. Температура кипения бензола, пробирку с бензолом (1-2мл) и обратным холодильником опускают в нагретую до кипения воду - бензол кипит. Следовательно, температура его кипения ниже $100^\circ C (80,4^\circ C)$. Температура затвердения его (плавления) бензола. Пробирку с 1-2 мл бензола погружают на несколько минут в лед. Бензол затвердевает. Следовательно, температура затвердения выше $0^\circ C (5,4^\circ C)$. Плотность бензола. В воду наливают немного бензола, который всплывает на поверхность воды. Следовательно, плотность бензола меньше единицы ($0,874 \text{ г/мл}$ при $20^\circ C$).

Опыт 2. Горение бензола. Немного бензола на стеклянной палочке вносят в пламя. Бензол воспламеняется и горит сильно

кипящим пламенем (сравнить горением водорода и известных учащимся углеводородов).

Опыт 3. Доказательства отсутствия у бензола реакций на не определенность.

В одну пробирку с небольшим количеством бензола (1-2 мл) приливают бромной воды, в другую к нему прибавляют раствор перманганата калия.

В первом случае бензол экстрагирует бром из водного раствора, во втором обесцвечивание раствора не происходит. Опыт может служить для постановки вопроса о структуре бензола, так как при не насыщенности он не дает типичных реакций на не определенность.

Опыт 4. Присоединение к бензолу хлора. Опыт ценен тем, что иллюстрирует реакцию присоединения при особых условиях (в отличие от непредельных соединений) и принципы получения гексахлорана.

Большую коническую колбу (объем 0,8 - 1 л) заполняют хлором вытеснением воздуха. В колбу выливают около 2 мл бензола и закрывают резиновой пробкой. На рассеянном свете никакой реакции не замечается. Колбу несколько раз встряхивают, чрез 2530 мин. стенки ее покрываются кристаллами, гексахлорана. Вынимают пробку. Ощущается специфический запах гексахлорана, который можно собрать при помощи стеклянной палочки или лучины. (Гексахлоран, бензол - яды! Опыт проводить под тягой!).

Если хотят показать исчезновение хлора, горло колбы опускают в кристаллизатор и под водой вынимают пробку. Вода устремляется в колбу.

Задачи для самостоятельных решений

1. Напишите структурные формулы следующих соединений: 0 - этил толуол, п-дизопропилбензол, 1,2,3 - три метилбензол, мезитилен, кумол, симм-триэтилбензол, втор - бутилбензол, α, β -дифенилэтан, β -метил нафталин, 1,5 - диметилнафталин, 2-метил антрацен.

2. Напишите структурные формулы изомерных углеводородов бензольного ряда, имеющих элементарный состав: C_8H_{10} , C_8H_{12} . Назовите их.

3. Какие углеводороды могут образоваться при дегидрировании (ароматизации) следующих соединений: Циклогексан, 1-циклогексилциклогексен - 1, н-гептан, н-октан, терпинолен.

4. Какие углеводороды образуются при действии металлического натрия на смесь следующих веществ: Йодбензол и бромистый изоамил; Хлористый бензил и йодистый пропиол; Бромбензол и бромистый бензил; С помощью реакции Вюрца - Фиттига получите следующие углеводороды: п-этил толуол; изобутил бензол; кумол; 1,3-дизтилбензол.

5. При нагревании хлористого изоамила с бензолом и хлористый пропиол в тех же условиях дает изопропил бензол. Какие соединения образуются при нагревании с хлористым алюминием следующих смесей: Бензилхлорид с бензолом; Пропилен с толуолом; Бутен - 1 с этилбензолом; Хлороформ с бензолом; Четыреххлористый углерод с бензолом.

6. При окислении толуола (5%-м раствором $KMnO_4$) получается бензильная кислота какие ароматические кислоты получаются при окислении следующих веществ: п-нитротилбензол; 0 - ксилол; изопропил бензол; стирол; метилдубутилбензол; п-дипропилбензол.

7. Сколько $KMnO_4$ (в нейтральной среде требуется теоритически для окисления 4,8г толуола до бензойной кислоты?)

8. При каталитическом гидрировании бензола над никелем получается циклогексан. Какие углеводороды могут быть получены при гидрировании: Пропилбензол; N-метилдизопропилбензола; Стирола; Аллилбензола; Фенилацетилена; Нафталина

9. В каких условиях получают из толуола следующие соединения: N-бром толуол; Бромистый бензол; Бромистый бензил; Бензотрибромид

10. Вычислите количество 0-бромтолуола, которое получится при бромировании 100г толуола в присутствии катализатора. Выход составляет 30% от теоретического.

11. Напишите уравнение реакции нитрования этилбензола: Разбавленной азотной кислоты на холоду. Разбавленной азотной кислоты при нагревании. Укажите возможные изомеры мононитросоединений. Рассмотрите механизм реакции.

12. Какие моно нитропроизводные получают при

нитровании (в ядро) следующих соединений: Изопропилбензол; Бензойная кислота; *M*-этилтолуол; *N*-хлорнитробензол; 1-хлор-2,4-динитробензол.

13. Из бензола получите следующие соединения? 2,5-дибромнитробензол; *m* - бромнитробромбензол; *m* - хлорнитробензол; *o* -хлорнитробензол; *n* - хлорнитробензол; *p* - хлор-2,4-динитробензол

14. Сколько бензола требуется, чтобы получить 40 г *m* - динитробензола, если его выход при нитровании составляет 93% от теоретического?

15. Какие вещества получаются при сульфировании следующих соединений (ввести только одну сульфогруппу): пропиол бензол; нитробензол; бензолсульфокислота; хлорбензол; 1-хлор - 2 - нитробензол; *n* - ксилол; фенол; нафталин.

VII. КИСЛОРОДОСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЙ

VII.1. Спирты

Спирты (алкоголи)* – производные углеводородов, в молекулах которых один или несколько атомов водорода замещены на соответствующее число гидроксильных групп ($-OH$).
Общая формула спиртов $R-OH$.

VII.1.1. Предельных одноатомных спиртов. Связь спиртов с углеводородами

Наибольшее значение из предельных одноатомных спиртов имеют метанол и этанол.

Метиловый спирт (CH_3OH – *метанол*) – широко применяется для получения формальдегида, необходимого для производства пластмасс; как растворитель лаков, политур, красителей; для синтеза многих органических веществ (хлорметан, уксусная кислота и др.). На основе метилового спирта получают кормовой белок (спирт является питательной средой для микроорганизмов, меточников углерода). Предполагается использовать метанол в качестве моторного топлива, как добавки к бензину. Метиловый спирт получают из смеси оксида углерода и водорода (синтез газа) в присутствии катализатора (оксиды цинка и хрома) при температуре 250-300°C:



Реакция проходит с уменьшением числа молекул в смеси, поэтому для сдвига равновесия вправо применяется давление 10 МПа.

Этиловый спирт (C_2H_5OH – *этанол*) – находит очень широкое применение. Из него получают этиловый (серый) эфир, хлорэтан, используется в медицине, фруктовые эссенции, пищевую уксусную кислоту. Этиловый спирт используется для приготовления многих лекарственных препаратов, экстрактов, настоек, как ценный растворитель, в производстве, краситель и т.д. Он применяется при проведении клинических лабораторных исследований крови, желудочного содержимого, мочи и др.

Этиловый спирт получает двумя способами: биохимическим (путем брожения) и химическим (синтезом).

Процесс брожения давно известен людям: виноградный сок (он содержит глюкозу) подвергается брожению и получается спирт, который отгоняет из смеси. Для производства спирта используются более дешевые источники сахаристых веществ — крахмал и клетчатку (целлюлозу). Вначале их превращают в сахаристые вещества, которые затем подвергают брожению. Под действием ферментов (биологических катализаторов, вырабатываемых дрожжами) происходит спиртовое брожение.

Получение спирта из крахмала требует расхода пищевого сырья, поэтому широко развито производство спирта из древесины (клетчатки).

Наиболее совершенным способом получение этилового спирта является синтетический. Сырьем для способа служат этилен и пары воды. Реакция между указанными веществами обратимая и экзотермическая:



Оптимальными условиями протекания реакции являются: а) наличие катализатора, ускоряющего процесса (фосфорная кислота на твердом носителе); б) давление 7-8 МПа, так как реакция идет с уменьшением числа молекул в смеси; в) температура 280-300°C.

Реакцией гидратации этиленовых углеводородов получают пропанол-2, 2-метилпропанол-2, т.е. предельный одноатомный спирт, за исключением метанола, можно получать из непредельных этиленовых углеводородов.

Так как спирты можно рассматривать как продукты частичного окисления предельных углеводородов (C_nH_{2n+2} , C_nH_{2n}), то возникает вопрос, нельзя ли получить этим способом и в промышленности. Эта задача оказалась очень трудной и пока не решена.

Более доступен другой способ превращения предельного углеводорода в спирт через галогенопроизводное. Например, получить метанол можно путем следующих превращений:



В начале проводят галогенирование (хлорирование), затем полученный хлорметан подвергают гидролизу: $CH_3Cl + H_2O \leftrightarrow CH_3OH + HCl$

Так как реакция обратимая, то ее проводят в присутствии щелочи, которая связывает (нейтрализует) галогеноводород.

Рассмотренный способ получения спирта из галогенопроизводного не имеет промышленного значения, так как он иногда используется в лабораториях.

VII.1.2. Высшие жирные спирты (ВЖС)

К высшим жирным (алифатическим) спиртам относятся такие, которые в радикале содержат свыше десяти углеродных атомов.

Важнейшими из природных ВЖС являются гераниол (главная составная часть розового масла) $C_{16}H_{33}OH$, лауриловый спирт $C_{12}H_{25}OH$, цетиловый спирт $C_{16}H_{33}OH$, олеиновый спирт $C_{18}H_{35}OH$, стеариловый спирт $C_{18}H_{37}OH$, цериловый спирт $C_{26}H_{53}OH$, мирициловый спирт $C_{31}H_{63}OH$.

Жирные высшие спирты применяются во многих отраслях промышленности (горнорудной, текстильной, кожевенной, парфюмерной и др.). ВСЖ служат сырьем для производства многочисленных продуктов промышленного и бытового назначения. Важнейшие из них — пластификаторы ($C_{16} - C_{18}$), пеногасители ($C_6 - C_{18}$), вещества для предотвращения испарения воды (например, из водоемов) ($C_{10} - H_{20}$), ускорители вулканизации ($C_{14} - C_{20}$), медицинские препараты ($C_{18} - C_{20}$), добавки к текстильным препаратам ($C_{12} - C_{20}$), смазочные масла и режущие и гидравлические жидкости, парфюмерно-косметическая продукция ($C_8, C_{12} - C_{18}$), растворители ($C_6 - C_{10}, C_{16} - C_{18}$), антикоррозионные смазки ($C_{16} - C_{20}$), экстрагенты, продукты для получения высших жирных аминов ($C_{10} - C_{18}$).

VII.1.3. Непредельные одноатомные спирты

Если гидроксильная группа в молекуле спирта связана с непредельным радикалом, то такой спирт будет непредельным, или ненасыщенным.

Простейшим представителем этиленовых спиртов первого типа является виниловый спирт (радикал $CH_2 = CH -$ винил), или винил $CH_2 = CH - OH$.

Непеределанный спирт с гидроксильной группой при угледе с обычной связью *алиловый спирт*, или *пропион* $CH_2 = CH - CH_2 - OH$ (*радикал* $CH_2 = CH - CH_2 - алил$) – продукт устойчивый. Он используется для синтеза глицерина, акролеина и акриловой кислоты; может применяться в качестве добавки для замедления схватывания бетонной смеси.

Существует ненасыщенные спирты с тройной связью – производные ацетилена. Например, *пропаргильный спирт*, или *пропин* $CH \equiv C - CH_2OH$, получают при конденсации ацетилена с формальдегидом: $CH \equiv CH + CH_2O \rightarrow CH \equiv C - CH_2OH$

VII.1.4. Многоатомные спирты

Двухатомные спирты (гликоли, или алкандиолы)

Гликоли – спирты с двумя гидроксильными группами при разных углеродных атомах. Общая формула таких спиртов $C_nH_{2n}(OH)_2$.

Трехатомные спирты (алкитриолы)

Эти спирты содержат три гидроксильные группы при разных углеродных атомах. Их общая формула $C_nH_{2n+1}(OH)_3$.

Отдельные представители многоатомных спиртов.
Этиленгликоль ($CH_2OH - CH_2OH$ – *этандиол*) бесцветная вязкая жидкость, растворимая в воде и многих органических растворителях (спирте, ацетоне и др.). Этиленгликоль обладает более кислыми свойствами, чем этиловый спирт. Широко используется в химической промышленности. Водные растворы этиленгликоля применяются в качестве антифризов (незамораживающих при низкой температуре жидкостей) для охлаждения автомобильных двигателей в зимний период. Например, 50%-ный водный раствор этиленгликоля замерзает только при $-34^\circ C$.

Глицерин ($CH_2OH - CHOH - CH_2OH$ – *пропантриол* – 1,2,3) – вязкая гироксипическая нетоксичная жидкость [$t^\circ = 290^\circ C$], складоватая на вкус. Смешивается с водой во всех отношениях. Используется для производства взрывчатых веществ, для изготовления антифризов и полиэфирных полимеров. Применяется также в парфюмерии, кожевенной, текстильной и пищевой промышленности.

Лабораторная работа №7

Опыт 1. Обнаружение воды в этиловом спирте. Получение обезвоженного (безводного) этилового спирта.

Оборудование: пробирка.

Реактивы: этиловый спирт; обезвоженный сульфат.

В сухую пробирку насыпьте 1 г обезвоженного сульфата меди и прилейте 1 мл этилового спирта. Смесь взболтайте и дайте отстояться. При наличии воды в спирте белый порошок приобретает голубой цвет в результате образования мелкого купороса $CaSO_4 \cdot 5H_2O$. Обесможенный спирт используйте для опыта 4. Следует помнить, что в спирте-ректификате содержится до 5% воды.

Опыт 2. Исследование растворимости спирта и их нейтрального характера

Оборудование: 4 пробирки.

Реактивы: лакмус (красный и синий), спирты: этиловый, бутановый и изопропановый.

В 3 пробирки налейте по 1 мл окрашенной воды и в каждую пробирку добавьте по 0,05 мл: в 1-ю этилового спирта, во 2-ю бутанового и 3-ю изопропанового. Смеси хорошо встряхните. Можно заметить, что этиловый спирт неограниченно растворяется в воде, бутановый мало растворяется, а изопропановый практически не растворяется. Какой можно сделать вывод о влиянии величины углеродного радикала (неполярной части молекулы) на растворимость спирта?

Неокрашенный раствор этилового спирта разлейте в 2 пробирки и добавьте в 1-ю – 1-2 капли раствора красного лакмуса, во 2-ю столько же синего лакмуса. Происходит ли изменения окраски индикатора?

Растворы этилового спирта и другие спирты слейте в специальные сливы.

Опыт 3. Изучение свойств глицерина.

Оборудование: пробирка.

Реактивы: глицерин; раствор хлорида или сульфата меди; раствор гидроксида натрия.

Физические свойства глицерина. Рассмотрите склянку с глицерином, наклоните ее несколько раз в равные стороны. Вынув

пробку с пипеткой, понюхайте глицерин. Что можно сказать о цвете, вязкости и запахе глицерина?

К 1 мл воды в пробирке добавьте 4-5 капель глицерина, содержащее взболтайте. Прибавьте еще каплю глицерина и взболтайте. Что можно сказать о растворимости глицерина в воде?

Взаимодействие глицерина с гидроксидом меди. К полученному водному раствору глицерина прилейте 2 капли раствора соли меди и по каплям добавляйте раствор щелочи до появления ярко-синей окраски глицерата меди. Это качественная реакция на глицерин.

Опыт 4. Горение глицерина. В фарфоровой чашке или тигле нагревают на спиртовке немного глицерина (лучше предварительно просушенного обезвоженным медным купоросом) и поджигают лучиной. Он горит мало светящимся пламенем.

Опыт 5. Взаимодействие глицерина с натрием (образование глицерата натрия). Опыт показывает наличие у глицерина сходного с этиловым спиртом свойства реагировать с натрием.

В пробирку с 2-3 мл глицерина бросают маленький кусочек натрия. Для начала реакции смесь можно слегка нагреть, после чего реакция идет очень энергично. Глицерин при этом обугливается и иногда загорается.

Опыт 6. Изучение свойств фенола. Оборудование: 3 пробирки, пипетка. **Реактивы:** 3% водный раствор фенола, бромная вода, слабый раствор гидроксида натрия, раствор хлорида железа, фенолфталеин.

Взаимодействие фенола с гидроксидом натрия. В пробирку внесите 5 капель раствора гидроксида натрия и каплю фенолфталеина. Раствор должен иметь слабо-малиновый цвет. К раствору добавляйте по каплям раствор фенола до исчезновения окраски. Не забудьте после добавления каждой капли фенола взбалтывать содержимое пробирки. Сделайте вывод из продолженного опыта и составьте уравнение реакции.

Взаимодействие фенола с бромной водой. В пробирку внесите каплю раствора фенола и добавляйте по каплям бромную воду до появления белой взвеси. Постепенно оседает белый осадок. Составьте уравнение продолженной реакции. Запомните: с помощью этой реакции можно установить фенол.

Качественная реакция на фенол. В пробирку внесите каплю раствора фенола и 5 капель воды. К содержимому пробирки добавьте 1-2 капли раствора хлорида железа. Раствор приобретает фиолетовую окраску. Уравнение реакции не следует писать, так как образуется сложное комплексное соединение.

После выполнения опытов содержимое всех пробирок вылейте в специальный слив. Ни в коем случае не выливайте в раковину, так как фенол и его соединения ядовиты. Хорошо промойте пробирки.

Укажите, какие из продолженных опытов характеризуют значимое влияние атомов в молекулах фенола.

Задачи для самостоятельных решений

1. Напишите структурные формулы следующих соединений: 1) третибутиловый спирт; 2) изоамиловый спирт; 3) пропанол-2; 4) 2-метилпентанол-3; 5) 5-метилпентанол-3; 6) 3-этилгексанол; 7) 2,3-диметилабутанол-2; 8) 2,2,4-триметилпентанол-3; 9) 4-хлорпентанол-2; 10) 2,2-диметилпентан-4-ол-3; 11) аллиловый спирт; 12) 3,3-диметилпентанол-2; 13) 2-бутидиол-1,4.

2. Напишите структурные формулы третиных спиртов состава $C_7H_{15}ON$ и назовите их.

3. Напишите структурные формулы изомерных эфиров $C_4H_{10}O$, $C_5H_{12}O$ и назовите их.

4. Напишите структурные формулы ненасыщенных спиртов состава C_4H_7ON , C_5H_9ON и назовите их. Отметьте структуры имеющие цис-транс-изомеры.

5. Напишите структурные формулы спиртов, входящих в состав розового масла: гераниола (3,7-диметилгексатриен-2,6-ол-1), цитронеллола (3,7-диметилгексен-7-ол-1), линалоола (3,7-диметилгексатриен-2,6-ол-3).

6. Какие спирты образуются в результате щелочного гидролиза следующих соединений: а) бромистый изобутил; б) втор-бромистый бутыл; в) йодистый изопропил; г) 1-нол-2,3-диметилпентан; е) 1-бромобутен-2; ж) 1,4-диформбутан; з) 2,3-диформбутан; и) 3-хлор-2-метилбутанол-2? Назовите полученные соединения.

7. Какие спирты получают при гидратации по А.М. Бутлерову следующих этиловых углеводородов: а) пропилен; б) метилпропилен; в) изобутилен; г) 2,2-диметилгексен-3? Какие

олефины образуются при дегидратации получающихся спиртов?

8. Из каких непредельных углеводородов при гидратации могут образоваться следующие спирты: а) втор-бутиловый спирт; б) 2-метилбутанол-2; в) метилизобутилкарбинол.

9. Какие спирты образуются при взаимодействии йодистого метил магния со следующими карбонильными соединениями (с последующим гидролизом): а) формальдегид; б) уксусный альдегид; в) изомасляный альдегид; г) метилглицетон; д) циклогексанон; е) этилацетат; ж) изоамилацетат?

10. Используя смешанные магнийорганические соединения и карбонильные соединения, получите следующие спирты: а) пропиловый спирт; б) изобутиловый спирт; в) метилглицеринол; г) 2,2-диметилпентанол-3; д) 2,3-диметилбутанол-2.

11. Получите следующие вещества по реакции Гриньяра исходя из н-пропилмагнийбромид и любого подходящего реагента: а) 2-метилпентанол-2; б) 4-метилпентанол-4; в) н-бутиловый спирт; г) н-амиловый спирт; д) метилэтилпропилкарбинол.

12. Напишите схемы получения: а) этилглицерина из пропиленла; б) глицерина из пропиленла; в) глицерина из ацетилена; г) аллилового спирта из пропиленла; д) 2,3-диметилбутандиола-2,3 пропиленла.

13. Напишите уравнение реакции между втор-бутиловым спиртом и следующими веществами: а) металлический натрий; б) метилмагнийиодид; в) бромистоводородная кислота; г) трехбромистый фосфор; д) хлористый тионил.

14. Какие непредельные соединения получаются при дегидратации следующих спиртов: а) пропилового спирта; б) втор-бутилового спирта; в) трет-бутилового спирта; г) метилглицеринкарбинола; д) 2,3-диметилпентанол-2; е) 2,3-диметилбутандиола-2,3.

15. При действии избытка метилмагнийиодида на некоторое количество н-октилового спирта выделилось 18,4 мл метана (приведено к нормальным условиям). Найдите вес взятого спирта.

16. Сколько процентов спирта содержалось в 0,8664 смеси диэтилового эфира и изоамилового спирта, если при определении по методу Чугаева-Церевитинова образовалось 16,8 мл метана (в нормальных условиях)?

VII.2. Альдегиды и кетоны

Альдегиды и кетоны — производные углеводородов, в которых содержится одна или более карбонильных групп $C=O$.

Соединения, в которых карбонильная группа соединена с двумя одинаковыми или разными радикалами, называются кетонами, общая формула которых $R-CO-R'$. Поэтому группу $C=O$ называют ещё и кетогруппой.

VII.2.1. Применение и получение альдегидов и кетонов

Из альдегидов наибольшее применение имеют муравьиный и уксусный альдегид. Большие количества формальдегида используются в производстве пластмасс (фенолформальдегидных, полиформальдегида).

Фенолформальдегидные пластмассы широко применяются в электротехнике (выключатели, розетки и др.), строительстве. На основе фенолформальдегидных смол готовят клеи, лаки, эмали, краски и полимеры. В зависимости от типа наполнителя на основе фенолформальдегидных смол изготавливают такие материалы, как текстолит (на основе ткани), гетинакс (на основе бумаги), стекловолокнит (на основе стекловолокна) и др. Из полиформальдегида изготавливают литые и пленочные изделия. Рассмотренные пластмассы отличаются повышенной механической прочностью и другими ценными свойствами.

Муравьиный альдегид (НСНО, Формальдегид, метаналь) (Формалин — 40% водный раствор формальдегида) — обладает свойством свертывать белки, поэтому он применяется для дезинфекции помещений, хирургических инструментов и т.д., для протравливания семян в сельском хозяйстве, сохранения анатомических препаратов, обработки кож (они становятся твердыми и не гниющими).

Уксусный альдегид (CH₃-CHO, этаналь, ацетальдегид) применяется для получения уксусной кислоты.

Ацетон (CH₃-CO-CH₃, пропанон, диметилкетон) — используется в качестве растворителя в лакокрасочной промышленности, в производстве ацетатного шелка, бездымного пороха, нетрощей киноплёнки. Из ацетона получают

органическое стекло, лекарственные средства — хлороформ, йодоформ, сульфонал и другие вещества. Качественной цветной реакцией на ацетон, используемой при анализе мочи (проба Лестраде), является реакция с нитропруссидом натрия $Na_2[Fe(CN)_5NO]$, дающим с ацетоном вишнево-красное окрашивание. Получить альдегиды и кетоны можно путем окисления спиртов. Если окислитель обозначить в виде атома кислорода (это может быть перманганат калия, дихромат калия и др.), то в общем виде реакцию можно записать так:



Рассмотрим конкретный пример окисления. Окисление этилового спирта проходит по месту связи $C-H$ метиленовой группы:



Такое направление реакции обусловлено взаимным влиянием атомов. Электроотрицательный атом кислорода в наибольшей степени оттягивает электронную плотность от непосредственно связанного с ним атома углерода. Последний, стремясь компенсировать свой заряд, будет оттягивать электронную плотность от своих атомов водорода и соседнего атома углерода. Влияние кислорода на метильный радикал сильно уменьшается. Следовательно, более подвижны атомы водорода CH -группы, а не метильного радикала.

На практике в качестве окислителя используют кислород воздуха и проводят реакцию в присутствии катализатора — металлической меди. Если в пробирку со спиртом погрузить нагретую медную спираль (при нагревании меди на воздухе на её поверхности образуется темный слой оксида меди (II)), то спираль становится блестящей (исчезает темный налет) и при этом ощущается запах альдегида. Наблюдаемое можно отразить такими уравнениями реакций



Эта реакция лежит на основе получения формальдегида. При пропускании смеси паров метилового спирта и воздуха через аппарат, в котором имеется раскаленная медная сетка, образуется

формальдегид. Медь в этой реакции не расходуется, она как бы является переносчиком кислорода воздуха.

Уксусный альдегид (ацетальдегид) получают из ацетиленов и этилена. Синтез ацетальдегида из ацетиленов открыл русский химик М.Г. Кучеров (1881 г.). Суть его состоит в том, что ацетилен в присутствии солей ртути вступает в реакцию с водой (реакция гидратации):



В результате разрыва одной π -связи присоединяются к CH -группам элементы воды, и образуется виниловый спирт. Это соединение непрочное и тотчас же изомеризуется в уксусный альдегид. В связи с тем, что соединения ртути ядовиты, они заменены другими соединениями.

В настоящее время разработан и внедрен способ получения ацетальдегида *каталитическим окислением этилена*. В упрощенном виде схема реакции такова:



Реакция протекает в присутствии катализаторов — хлоридов палладия и меди ($PdCl_2 + CuCl_2$). Данный способ является наиболее перспективным, так как сырье (этилен) более доступное и дешевое, чем ацетилен.

VII.2.2. Непредельные альдегиды и кетоны

Если с карбонильной группой связаны непредельные радикалы, то такие альдегиды и кетоны называются непредельными. При этом двойная связь может находиться рядом с карбониллом (α, β -ненасыщенные альдегиды и кетоны)



или удалена от нее одной или несколькими метиленовыми группами

$R-CH = CH - CH_2 - CHO$. Особый интерес представляют α, β -ненасыщенные (сопряженные) альдегиды и кетоны. Простейшими представителями таких соединений являются *акролеин* $CH_2 = CH - CHO$ и *крононовый альдегид* $CH_3 - CH = CH - CHO$, а из ненасыщенных кетонов — *метилвинилкетон* $CH_3 - CO - CH = CH_2$.

Олифовые предельные алкилы. *Акролеин (пропеналь)* $CH_2 = CH - CHO$ — жидкость с резким запахом (от лат. *acris* — едкий, горький,

и olefin – масло). Получают прямым каталитическим окислением пропилена:



или кротоновой конденсацией (через альдол) формальдегида с уксусным альдегидом:



Он легко полимеризуется и применяется для получения некоторых полимеров. Кротоновый альдегид (бутен-2-аль) $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CHO}$ жидкость с резким раздражающим запахом. Получается кротоновой конденсацией уксусного альдегида. При окислении дает кротоновую кислоту, эфиры которой используют для получения полимеров.

Лабораторная работа № 8

Опыт 1. Изучение свойств муравьиного альдегида (формальдегида)

Оборудование: спиртовка (горелка); пробиркодержатель; 4 пробирки.

Реактивы: 3% водный раствор формальдегида; аммиачный раствор оксида серебра: 0,5 моль/л раствор хлорида или сульфата меди (II); 2,5 моль/л (10-12%) раствор гидроксида натрия (калия); фуксинсернистая кислота.

Окисление формальдегида аммиачным раствором оксида серебра. В чистую пробирку (держите её вертикально) внесите 5 капель раствора формальдегида, 5 капель аммиачного раствора оксида серебра и слегка нагрейте на слабом пламени. Как только образуется «зеркало», прекратите нагревание. Составьте уравнение реакции окисления формальдегида. Эта реакция является характерной на альдегиды.

Окисление формальдегида гидроксидом меди (II). В пробирку внесите 2 капли раствора формальдегида, 2 капли раствора хлорида или сульфата меди (II) и несколько капель раствора гидроксида натрия (при взбалтывании) до образования светлого синего раствора (щелочь должна быть в избытке). Смесь слабо нагрейте. Что вы замечаете? Составьте уравнение реакции. Эта реакция является также характерной на альдегиды.

Что общего между реакциями взаимодействия формальдегида с гидроксидом меди (II) и аммиачным раствором оксида серебра?

Качественная реакция на альдегиды. Налейте в пробирку 1 мл. бесцветного раствора фуксинсернистой кислоты (реактив Шинфа) и прибавьте 3 капли раствора формальдегида. Постепенно жидкость приобретает розовый цвет. Реакция с фуксинсернистой кислотой весьма чувствительна и характерна для альдегидов.

Опыт 2. Окисление спирта до альдегида.

Оборудование: спиртовка (горелка); пробирка, медная проволока длиной 120 мм со спиралью на конце (4-5 витков диаметром 10 мм)

Реактивы: этиловый спирт.

В пробирку внесите 5 капель этилового спирта. Накалите медную спираль в пламени – на её поверхности образуется черный налет оксида меди (II) – и быстро опустите её в пробирку со спиртом. Выньте спираль, накалите её и снова опустите в пробирку со спиртом. Потасайте пламя спиртовки (горелки). Теперь быстро внесите спираль, не нагревая её, в пары спирта. Эту операцию повторите несколько раз. Обратите внимание на запах образующего альдегида, а также на изменения, происходящие с медной спиралью.

Составьте уравнение реакции окисления этилового спирта в уксусный альдегид, если окислитель CuO .

Опыт 3. Образование акroleина из глицерина

При получении акroleина из спирта происходит дегидратация глицерина:



Оборудование: спиртовка (горелка); 4 пробирки, газоотводная трубка с пробкой.

Реактивы: глицерин, гидросульфат натрия (калия) (порошок); бромная вода, 0,005% раствор перманганата калия; фуксинсернистая кислота. (Выполняйте опыт в вытяжном шкафу!)

В сухую пробирку внесите 5 капель глицерина и при встряхивании добавьте 1 г гидросульфата натрия. К пробирке со смесью присоедините газоотводную трубку, конец которой погружите в пробирку-приемник с 1,5 мл холодной воды, охлаждаемую в стакане с водой. Смесь осторожно нагревайте до прекращения заметного образования белых паров.

Водный раствор акролеина в приемнике (он имеет резкий запах) разделите на три части. К одной части прилейте 2-3 капли бромной воды, к другой столько же раствора перманганата калия, а к третьей – раствора фуксинсернистой кислоты.

Составьте уравнения реакции: а) дегидратация глицерина; б) бромирования акролеина; в) окисления акролеина гидроксилом меди (II). Сделайте общий вывод о свойствах акролеина.

Опыт 4. Цветная реакция на ацетон

Оборудование: пробирка.

Реактивы: 0,5 моль/л раствор нитропрussa натрия; водный раствор ацетона (1:1); 2,5 моль/л раствор гидроксида натрия; уксусная кислота (1:1); дистиллированная вода.

В пробирку внесите каплю раствора нитропрussa натрия, 5 капель воды, каплю раствора ацетона и каплю гидроксида натрия. Что Вы замечаете?

Полученный раствор разлейте в 2 пробирки, в 1-ю прибавьте каплю уксусной кислоты (1:1); сравните окрашивание в обеих пробирках.

Опыт 5. Изучение свойств бензальдегида

Оборудование: спиртовка (горелка); предметное стекло; пипетка; пробирка.

Реактивы: бензальдегид; аммиачный раствор оксида серебра.

Окисление бензальдегида кислородом воздуха. На предметное стекло поместите каплю бензальдегида, имеющего запах горького миндаля. Через некоторое время на стекле появятся кристаллы бензойной кислоты, которые можно рассмотреть под микроскопом. Составьте уравнение реакции.

Окисление бензальдегида аммиачным раствором оксида серебра. В чистую пробирку внесите 2 капли бензальдегида и 3 капли аммиачного раствора оксида серебра. Смесь перемешайте и нагрейте на слабом пламени. Образуется «зеркало» или черный осадок (если пробирка плохо промыта). Составьте уравнение реакции. Содержимое пробирки слейте в специальный слив.

Задачи для самостоятельных решений

1. Напишите структурные формулы следующих альдегидов: а) изомасляный альдегид; б) триметилацетальдегид; в) изовалериановый альдегид; г) (3-хлорпропионовый альдегид, д) 3-

метилпентаналь; е) 2,3-диметилбутаналь; ж) 4-оксипентаналь; з) 2-метилпентан-3-аль; и) кротоновый альдегид; к) хлораль; л) акролин; м) глюкоаль; н) метилглюкоаль; о) глицериновый альдегид; п) альдоль.

2. Напишите уравнение реакции гидролиза следующих веществ и назовите полученные соединения: а) бромистый изопропилен; б) 1,1-дибромбутан; в) 3,3-дихлор-2-метилпентан; г) 2,2-дихлор-3-метилгексан; д) 1,1-дихлор-2,4-диметилпентан; е) 1,1,4-трибромбутан; ж) $CH_2 = CHOC_2H_5$; з) $CH_3OCH_2OCH_3$; и) $CH_3CH_2CH = NOH$.

3. Какие оксосоединения (с тем же числом атомов углерода) получаются при окислении следующих соединений: а) изометилового спирта; б) бутанола-1; в) бутанола-2; г) 2-метилбутанола-1; д) диэтилкарбинола; е) 2,4-диметилпентанола-1; ж) пропандиола-1,2; з) пентадиола-2,4; и) метилцикло-гексанола? Какие окислители можно для этого использовать?

4. При окислении каких спиртов (с тем же скелетом) получаются следующие карбонильные соединения: а) 3,3-диметилбутаналь; б) 3,7-диметилгектаналь; в) диизопропилкетон; г) этил-трет-бутилкетон; д) ацетонил-ацетон; е) 3-метилбутанон-2; ж) 4-метилпентанон-2?

5. Кальциевые соли каких карбоновых кислот надо подвернуть сухой перегонке, чтобы получить следующие карбонильные соединения: а) валериановый альдегид; б) метилизопропилкетон; в) дибутилкетон; г) изопропил-изобутилкетон?

6. При пропускании карбоновой кислоты или смеси кислот над катализатором (закись марганца при 300-350° или двуокись тория при 400-450°) образуются карбонильные соединения. Какие вещества получаются в этих условиях из следующих кислот: а) пидерановой; б) капроновой; в) смеси муравьиной масляной; г) смеси пропионовой изомасляной; д) смеси уксусной и кироновой?

7. Напишите схемы образования метилэтилкетона из следующих веществ: а) этиловый спирт; б) бутиловый спирт; в) этилацетилен; г) метиловый спирт и пропионовый альдегид.

8. Напишите уравнения реакций масляного альдегида с аммиачным раствором окиси серебра и с реактивом Фелинга

(смесь равных объемов 7%-ного раствора $CuSO_4$ и 34,6%-ного виннокислого калия-натрия в 10%-ном растворе $NaOH$).

9. Напишите реакции окисления следующих веществ хромовой кислотой: а) пропионового альдегида; б) формальдегида; в) метилэтилкетона; г), этилизопропилкетона; д) дипропиликетона; е) пропион-трет-бутилкетона; ж) циклогексанона.

10. Напишите схему альдольной конденсации (если она возможна) для следующих соединений: а) уксусный альдегид; б) пропионовый альдегид; в) масляный альдегид; г) изомасляный альдегид; д) триметилуксусный альдегид; е) ацетон; ж) метилэтилкетон; з) циклогексанон.

11. Как различить с помощью химических реакций следующие вещества: а) ацетальдегид и диметиловый эфир; б) изобутиловый спирт и пентанол-3; в) пентанон-2 и пентанон-3; г) бутанол-2, бутанон-2 и бутаналь?

VII.3. Карбоновые кислоты и их производные

VII.3.1. Одноосновные карбоновые кислоты

Общая формула одноосновных карбоновых кислот $R-COOH$. В названии карбоновых кислот чаще всего используют тривиальные, т.е. исторически сложившиеся названия: муравьиная кислота, масляная кислота и т.д.

Отдельные представители. Муравьиная кислота (метановая) $HCOOH$ — первый представитель гомологического ряда карбоновых кислот. Бесцветная жидкость с резким запахом. Свое название эта кислота получила в связи с выделением ее впервые из красных лесных муравьев (от лат. *Formica rufa*). Отсюда и ее латинское название — *acidum formicum*.

Муравьиная кислота встречается в свободном виде. Она содержится в соке крапивы, хвое, фруктах, а также в поте и моче. В промышленности получается из ее натриевой соли, которая образуется при пропускании окиси углерода через расплавленную гидроксиль натрия:



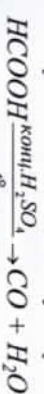
Муравьиная кислота — самая активная в ряду других карбоновых кислот. Это объясняется тем, что ее карбоксильная группа связана не с радикалом, а с атомом водорода, который не уменьшает (но и не увеличивает) кислотные свойства этой группы: ее $pK_a = 3,75$. Взглянув несколько иначе на структуру муравьиной кислоты, можно убедиться, что ее молекула содержит альдгидную группу:



Поэтому она, подобно альдегидам, является сильным восстановителем:



При нагревании с концентрированной серной кислотой эта кислота разлагается с образованием окиси углерода и воды:



Таким образом, можно получить чистую окись углерода. Формиат натрия (натриевая соль муравьиной кислоты) при сублимации образует соль шавелевой кислоты:



шавелевокислый натрий

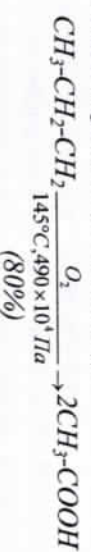
Муравьиная кислота применяется в текстильной промышленности (в качестве протравы при крашении), кожевенной (дубление кож), медицине, производстве некоторых полимеров, а также в органическом синтезе.

Уксусная кислота (этановая) CH_3COOH при обычной температуре — бесцветная жидкость с резким запахом. Безводная уксусная кислота, замерзающая при $16,6^\circ C$, называется ледяной. Подлый раствор (70-80%) уксусной кислоты называется уксусной эссенцией, а 3-5%-ный водный раствор — столовым уксусом.

Уксусная кислота широко встречается в природе. Она содержится в моче, поте, желчи и коже животных, растениях. Образуется при уксуснокислом брожении жидкостей, содержащих спирт (вино, пиво и др.). Это происходит под влиянием «уксусного грибка» *Ni-codetta ossei*, всегда присутствующего в воздухе:



В промышленности уксусную кислоту получают при жидкофазном окислении углеводородов нефти или ацетальдегида в присутствии солей марганца (катализатор):



Кроме того, ее можно получить из ацетилена по реакции Кучерова или окислением этилового спирта. Уксусная кислота — слабая кислота, ее $\text{pK}_a = 4,75$. Она довольно широко используется в химической промышленности при производстве ацетатного шелка, красителей, сложных эфиров, ацетона, хлоруксусной кислоты, уксусного ангидрида, солей и т.д. применяется в пищевой промышленности, а также в органическом синтезе (например, в качестве ацилирующего агента).

Хлоруксусная кислота (хлорэтановая) ClCH_2COOH — твердое кристаллическое вещество, существующее в трех модификациях (α , β и γ). Получается при хлорировании уксусной кислоты в присутствии красного фосфора (реакция Гелля-Фольгарда-Зелинского):



Атом хлора усиливает кислотные свойства ($\text{pK}_a = 2,86$). Хлоруксусная кислота — ценный продукт при производстве индигонидных красителей, карбоксиметилцеллюлозы и других органических соединений.

Трифторуксусная кислота (трифторэтановая) CF_3COOH — жидкость. Эта кислота с $\text{pK}_a = 0,23$ ($\text{K}_a = 6,10^{-1}$) — еще более сильная, чем рассмотренная выше. Применяется в качестве катализатора при ацилировании спиртов и целлюлозы.

VII.3.2. Одноосновные непредельные кислоты

Одноосновные непредельные кислоты содержат ненасыщенный углеводородный радикал, связанный с карбоксильной группой. Общая формула таких кислот (с одной двойной связью) имеет вид $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{COOH}$.

Отдельные представители. Акриловая кислота (пропеновая)

$\text{CH}_2 = \text{CHCOOH}$ — жидкость с резким запахом. В промышленности эту кислоту и ее эфиры (в основном метиловый) можно получать из окси этилена или ацетилена.

Акриловая кислота, ее метиловый эфир и нитрил используются в качестве мономеров при производстве полимерных соединений. Некоторые соли акриловой кислоты входят в полимерный состав для крепления грунтов.

Метакриловая кислота (2-метилпропеновая) — $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}$ — жидкость. В промышленности эту кислоту и ее метиловый эфир (метилметакрилат) получают из ацетона и синильной кислоты.

Метилметакрилат — мономер для получения полимера — полиметилметакрилата (оргстекло, или плексиглас).



Кротоновая кислота (бутен-2-овая кислота) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCOOH}$ существует в виде двух изомеров: кротоновая кислота (транс-форма, $t_{\text{пл}} = 72^\circ\text{C}$) и изокротоновая кислота (цис-форма, $t_{\text{пл}} = 172^\circ\text{C}$). Цис-форма неустойчива и легко переходит в транс-форму. При восстановлении обеих форм образуется масляная кислота:



VII.3.3. Высшие жирные кислоты (ВЖК)

У ВЖК нормальное строение углеводной цепи и содержат от 10 до 24 и выше углеводных атомов. Из насыщенных кислот наибольшее практическое значение имеют *лауриновая* $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOH}$, *миристиновая* $\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{COOH}$, *пальмитиновая* $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$, *стеариновая* $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ и *эруковая* $\text{C}_{21}\text{H}_{41}\text{COOH}$, а из ненасыщенных — *олеиновая* $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$ (с одной двойной связью), *линолевая* $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$ (с двумя несопряженными двойными связями), *линоленовая* $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{COOH}$ (с тремя несопряженными двойными связями), *элаостеариновая*

$C_{17}H_{35}COOH$ (с тремя сопряженными двойными связями) и *арахионовая* $C_{19}H_{37}COOH$ (с четырьмя несопряженными двойными связями).

VII.3.4. Двухосновные (дикарбоновые) предельные и непредельные кислоты

Двухосновные, или дикарбоновые, кислоты содержат в молекуле две карбоксильные группы: $HOOC-R-COOH$.

Отдельные представители

Адипиновая кислота ($HOOC-(CH_2)_4-COOH$) – *вступая* *поликонденсацию* с *гексаметилендиамин* $H_2N-(CH_2)_6-NH_2$, *образуют высокомолекулярный продукт – полиамид*:



VII.3.5. Оксикислоты

Оксикислоты, или спиртокислоты – органические соединения, содержащие в молекуле две функциональные группы – карбоксильную и спиртовой гидроксил, например: $HOCH_2-COOH$ оксипропановая, или гликолевая, кислота. Оксикислоты можно рассматривать, таким образом, как гидроксильные производные соответствующих органических кислот.

Лабораторная работа № 9

Опыт 1. Получение уксусной кислоты и изучение ее свойств

Оборудование: металлический штатив с лампой; спиртовка (горелка); газоотводная трубка с пробкой; 5 пробирок, ватный тампон, речной песок.

Реактивы: Ацетат натрия или калия, раствор серной кислоты (1:1 или 1:2); лакмус, магний (порошок). 0,5 моль/л раствор гидроксида натрия; карбонат натрия. 0,5 моль/л раствор хлорида железа (3).

В пробирку поместите 1 г ацетата натрия, прилейте 1 мл серной кислоты (1:1) и добавьте немного речного песка для

равномерного кипения. Если для опыта используется ацетат калия, то его берут 0,6 г или 1 мл раствора серной кислоты (1:2).

К пробирке со смесью присоедините пробку с газоотводной трубкой и укрепите в лапке штатива. Концы газоотводной трубки погружите на дно пустой пробирки-приемника, прикрыв отверстие пробирки влажным ватыным тампоном. Смесью нагревайте умеренно до ее вскипания. В приемник соберется около 1 мл концентрированной уксусной кислоты. Отделите приемник от прибора и прекратите нагревание.

Полученную кислоту разбавьте 1,5-2 мл воды и раствор разлейте поровну в 3 пробирки. В 1-ю пробирку внесите 1-2 капли лакмуса и нейтрализуйте кислоту раствором гидроксида натрия, во 2-ю – добавьте немного порошка натрия. В 1-ю пробирку добавьте 2-3 капли раствора хлорида железа (3), при этом раствор приобретает красную окраску (от образующегося комплексного соединения железа). Хлорид железа (3) является качественным реактивом на соли уксусной кислоты.

Составьте ионные уравнения реакции между: а) ацетатом натрия и серной кислотой; б) уксусной кислотой и гидроксидом натрия; в) уксусной кислотой и магния; г) уксусной кислотой и карбонатом натрия.

Разберите прибор, в котором получали уксусную кислоту, промойте посуду.

Опыт 2. Окисление муравьиной кислоты

Оборудование: металлический штатив с лапкой; газоотводная трубка с пробкой; 4 пробирки.

Реактивы: раствор муравьиной кислоты (1:1); раствор серной кислоты (1:5); 2% раствор перманганата калия; известковая вода; раствор уксусной кислоты (1:1).

В пробирку внесите по 6 капель растворов муравьиной кислоты и перманганата калия и 3 капли раствора серной кислоты. К пробирке присоедините газоотводную трубку, конец которой погружите в пробирку с 1 мл известковой воды. Смесью несильно нагрейте. Как только помутнеет известковая вода, выньте газоотводную трубку из жидкости и прекратите нагревание.

Почему изменяется окраска раствора? Составьте уравнение реакции окисления муравьиной кислоты перманганатом калия.

Теперь внесите в пробирку по 5 капель растворов уксусной кислоты и перманганата калия и 3 капли раствора серной кислоты. Смесь несильно нагрейте. Изменится ли окраска раствора? Как объяснить, что муравьиная кислота окисляется, а уксусная — нет?

Разберите прибор, промойте посуду.

Опыт 3. Растворимость и обменные реакции мыла.

Эмульгирующие действие мыла

Оборудование: металлический штатив с кольцом; абстигрированная сетка; химический стакан вместимостью 50 мл; 5 пробирок.

Реактивы: твердое мыло, раствор сульфата кальция; 0,25 моль/л раствор ацетата свинца; фенолфталеин; дистиллированная вода.

Растворение мыла. Растворите в стакане 0,5 натриевого мыла в 20 мл дистиллированной воды. Стакан подогрейте на абстигрированной сетке — при нагревании мыло растворяется быстрее. Отлейте 1 мл раствора в пробирку и встряхните ее — наблюдается обильное вспенивание. Прилейте в пробирку несколько капель фенолфталеина. Что наблюдается?

Составьте уравнение реакции гидролиза мыла (например, стеарата натрия).

Обменные реакции мыла. Налейте в 3 пробирки по 1 мл полученного раствора мыла и добавьте в 1-ю пробирку 5 капель раствора сульфата кальция, во 2-ю — столько же раствора ацетата свинца, в 3-ю — 0,5 мл водопроводной воды. Что наблюдается? Получается ли пена при встряхивании? Составьте уравнение реакций образования не растворимого мыла (кальциевого, свинцового).

Эмульгирующее действие мыла. Внесите в пробирку каплю растительного масла, 5 капель дистиллированной воды и энергично встряхните. Образуется эмульсия — мутная жидкость, где во взвешенном состоянии находятся мелкие капельки масла. Но эта эмульсия неустойчива: через несколько секунд капельки масла сливаются в более крупные капли, которые оказываются на поверхности воды.

К эмульсии добавьте 5 капель раствора мыла и снова энергично встряхните. При этом образуется устойчивая молочно-белая эмульсия.

Очищающее действие мыла обусловлено тем, что оно эмульгирует масла и другие загрязнения. Упрощенно сущность очищающего действие мыла заключается в следующем. Молекулы мыла состоят из неполярного углеводородного радикала R и полярной группы $-COO$. Адсорбируясь на поверхности частиц твердых загрязнений или капель масла, они располагаются строго упорядоченные: углеводородные радикалы направлены внутрь, а группы $-COO$ остаются снаружи.

Опыт 4. Гидролиз мыла.

Оборудование: металлический штатив с кольцом; абстигрированная сетка; химический стакан вместимостью 100 мл; спиртовка; стеклянная палочка; фильтрованная бумага.

Реактивы: мыло, раствор хлороводородной кислоты (1:1); дистиллированная вода.

Возьмите навеску 1,5 г мыла, нарежьте на тонкие полоски и поместите их в химический стакан. К мылу добавьте 15 мл дистиллированной воды и нагревайте стакан со смесью через абстигрированную сетку до полного растворения мыла. Затем прилейте 3 мл раствора хлороводородной кислоты и продолжайте нагревать на слабом пламени до образования двух слоев.

Дайте стакану остыть, затем поставьте его в сосуд с холодной водой. Когда верхний слой кислот застынет, выньте палочку из стакана и через образовавшееся отверстие слейте жидкость. Жирные кислоты перенесите палочкой на бумагу. Остатки кислот на стенке снимите ножом, просушите твердый продукт в листах фильтрованной бумаги. Вести полученные жирные кислоты и зная взвешую навеску мыла, вычислите массовую долю в ней жирных кислот. Составьте уравнение реакции гидролиза мыла.

Опыт 5. Изучение свойств непредельных, ароматических и оксикислот

Оборудование: металлический штатив с кольцом; спиртовка; абстигрированная сетка; химический стакан вместимостью 50-100 мл; газоотводная трубка с пробкой; 4 пробирки; фарфоровая чашка; коническая воронка; стеклянная палочка; фильтрованная бумага.

Реактивы: водно-спиртовой раствор олеиновой кислоты, бромная вода; 0,005 % и 2 % перманганата калия, бензойная кислота; молочная кислота; салициловая кислота; раствор

серной кислоты (1:5); 3% раствор фенола; 0,5 моль/л раствор хлорида железа; фуксенсернистая кислота.

Взаимодействие олеиновой кислоты с бромной водой. В пробирку внесите 5 капель водно-спиртового раствора у олеиновой кислоты и добавьте 2 капли бромной воды. Что наблюдается?

Окисление олеиновой кислоты перманганатом калия. В пробирку внесите 5 капель водно-спиртового раствора олеиновой кислоты и добавьте 2 капли раствора перманганата калия.

Кристаллизация бензойной кислоты. В стакан вместимостью 100 мл поместите 0,2 г бензойной кислоты, прилейте 8 мл воды и нагрейте смесь на слабом пламени через асбестированную сетку до начала кипения; при этом бензойная кислота полностью растворится.

Прекратите нагревание, горячую жидкость быстро профильтруйте. При медленном охлаждении фильтра образуются бесцветные пластинчатые кристаллы бензойной кислоты. Кристаллы отделите от жидкости (отфильтруйте их или слейте воду).

Возгонка бензойной кислоты. В фарфоровую чашку 1 поместите 0,2 загрязненную песком бензойную кислоту и поставьте в кольцо штатива. Чашку покройте круглым бумажным фильтром с отверстиями 2 и накройте опрокинутой стеклянной воронкой 3. Нагрев ведите на сильном пламени. На стенках воронки появляются кристаллы чистой бензойной кислоты, а в чашке остаются примеси. Учитывая физические свойства бензойной кислоты, можно очищать ее путем кристаллизации или возгонкой. Бензойную кислоту слейте преподавателю.

Окисление молочной кислоты. Молочная кислота окисляется в кислой среде. В пробирку поместите 0,5 мл молочной кислоты, 0,5 мл раствора серной кислоты (1:5) и 0,5 мл 2% раствора перманганата калия. К пробирке со смесью присоедините газоотводную трубку, конец которой погрузите в пробирку-приемник с 1 мл фуксенсернистой кислоты. Осторожно нагрейте смесь почти до кипения. При этом смесь быстро обесцветится, в приемник поступит газ. Жидкость в приемнике имеет запах уксусного альдегида.

Распознавание молочной кислоты. В пробирку внесите 1-2 капли раствора фенола и 1 каплю раствора хлорида железа. К феноловому раствору образовавшегося фенолата железа добавьте 2 капли раствора молочной кислоты, появляется ярко желтая окраска.

Распознавание салициловой кислоты. К 0,5 мл раствора салициловой кислоты добавьте 1-2 капли раствора хлорида железа. Раствор приобретает интенсивно фиолетовую окраску, что доказывает наличие в молекулах салициловой кислоты фенольной группы.

Задачи для самостоятельных решений

1. Напишите структурные формулы следующих кислот. Назовите по систематической номенклатуре (ИЮПАК)? а) пропаноновая; б) масляная; в) изомасляная; г) изовалериановая; д) капроновая; е) триметилуксусная; ж) стеариновая; з) α -бромпропаноновая; и) α , β -дихлормасляная; к) 2,2-диметилпентаановая; л) 2,3 - диметилгектановая; м) α , β -диметилвалериановая

2. Напишите структурные формулы следующих производных кислот

и назовите по систематической номенклатуре: а) изовалерат калия; б) валериановокислый натрий; в) этилформиат; г) метилпальмитат; д) винилацетат; е) изобутилбутират ж) трифторуксусный ангидрид; з) метиловый эфир капроновой кислоты; и) формамид; к) глицеринтрипальмитат; л) пропионовый ангидрид; м) N-метилформамид

3. Назовите кислоты (с тем же числом атомов углерода), получающиеся при окислении следующих веществ: а) изобутилового спирта; б) n-гексилового спирта; в) 3-метилбутанала; г) 2-хлорпентанала.

4. Назовите первичные спирты, из которых при окислении получается следующие кислоты (с тем же углеродным скелетом): а) изомасляная; б) изовалериановая; в) триметилуксусная г) 2-метилгексановая; д) p-хлорпропаноновая; е) пальмитиновая

5. Назовите спирты, при окислении которых образуются смеси следующих кислот: а) уксусная и пропаноновая; б) уксусная и изомасляная; в) уксусная, пропаноновая, масляная и изомасляная.

6. Какие вещества получается при гидролизе следующих соединений: а) этилформиат; б) изоамилацетат; в) тристеарин; г) пропионитрил; д) бутилцианид

7. Какие кислоты можно получить действием двуокиси углерода на следующие магнийорганические соединения (с последующим гидролизом): а) пропилмагнийбромид; б) изобутилмагнийхлорид; в) изоамилмагниййодид; г) аллилмагнийхлорид

8. Используя малиновый эфир в качестве исходного соединения, синтезируйте следующие кислоты: а) пропионовую б) валериановую в) изокaproоновую (γ-метилвалериановую).

9. Какие вещества получается из масляной кислоты при действии следующих реагентов: а) хлор; б) йодистоводородная кислота (нагревание); в) треххлористый фосфор; г) этилентглицоль (протонный катализ); д) муравьиная кислота (300°, MnO); е) аммиак (на холоду и при нагревании); ж) метилмагниййодид; з) diazometan

10. Для нейтрализации 0,3 г одноосновной карбоновой кислоты потребовалось 10 мл 0,5 н. раствора щелочи. Вычислите молекулярный вес этой кислоты и напишите ее формулу.

11. Вычислите процентное содержание уксусной кислоты в воде, если для титрования 1 г раствора израсходовали 20 мл 0,5 н. раствора едкого натра.

12. Из 50 г уксусной кислоты получили 45 г хлористого ацетила. Вычислите его выход в процентах. Какие реагенты можно использовать для этой реакции?

13. Напишите структурные формулы следующих кислот и их производных: а) шавелевая кислота; б) метилмалоновая кислота; в) дитилмалоновая кислота; г) метилянтарная кислота; д) глутаровая кислота; е) α-метилглутаровая кислота; ж) адипиновая кислота; з) Р-хлорадипиновая кислота; и) бензилмалоновая кислота; к) 2,3-диметилянтарная кислота; л) гександиовая-1,6-кислота; м) оксалат кальция; н) кислый янтарнокислый натрий; о) моноэтиловый эфир шавелевой кислоты; п) диэтиловый эфир этилмалоновой кислоты; р) ангидрид янтарной кислоты; с) суццинилхлорид; т) диамид глутаровой кислоты; у) суццинимид; ф) динитрил малоновой кислоты; х) дитиразид глутаровой кислоты; ц) 1,2,3-бутантрикарбоновая кислота; ч)

пентаметилендикарбоновая кислота.

14. Напишите структурные формулы следующих соединений: а) акриловая кислота; б) кроотоновая кислота; в) метакриловая кислота; г) аллилуксусная кислота; д) β-хлоркроотоновая кислота; е) олеиновая кислота; ж) ацетилендикарбоновая кислота; з) диметилмалеиновая кислота; и) этилмалоновая кислота; к) винилмалоновая кислота; л) олеат натрия; м) диметилфумарат; н) этилакрилат; о) метилметакрилат; п) триолеин; р) хлорангидрид кроотоновой кислоты; с) малиновый ангидрид; т) кротонамид; у) акрилонитрил.

15. Напишите структурные формулы следующих соединений: а) α-оксимасляная кислота; б) β-оксипропионовая кислота; в) γ-оксизовалериановая кислота; г) β-хлормолочная кислота; д) метилэтилглицолевая кислота; е) мезовинная кислота; ж) оксидянтарная кислота (яблочная кислота); з) β-метоксипропионовая кислота; и) цитрат аммония; к) сеттетова соль.

VII.3.6. Эфиры

VII.3.6.1. Простые эфиры (окси алкилов)

Простые эфиры – это органические соединения, в которых два углеводородных радикала связаны между собой атомом кислорода (кислородным мостиком): R-O-R'.

Отдельные представители

Наиболее важным представителем простых эфиров являются диэтиловый эфир $C_2H_5-O-C_2H_5$. Диэтиловый эфир применяется в качестве растворителя. В производстве бездымного пороха, коллодия и искусственного шелка. Широко используется в медицине.

VII.3.7.2. Сложные эфиры органических и минеральных кислот

Сложные эфиры органических кислот можно рассматривать как производные карбоновых кислот, в которых атом водорода карбоксильной группы заменен на углеводородный радикал, или как продукт замещения гидроксильного водорода в спиртах на

кислотный радикал органической кислоты (ацил) $R-COO-R$. В состав сложных эфиров могут входить низкомолекулярные и высокомолекулярные, предельные и непредельные органические кислоты и спирты.

VII.3.7.1.1. Жиры и воски. Олифы

Жиры — это смесь сложных эфиров глицерина и высших жирных кислот (ВЖК). Воски — это жироподобные вещества растительного и животного происхождения. По химическому составу воски — также сложные эфиры. Однако в их состав вместо глицерина входят разнообразные высокомолекулярные спирты — цепичовый или мирцичовый.

Лабораторная работа № 10

Опыт 1. Получение этилового эфира уксусной кислоты.

Оборудование: металлический штатив с кольцом; спиртовка; асбестированная сетка; химический стакан вместимостью 50-100 мл; воздушный и водяной холодильник; делительная воронка.

Реактивы: смесь 95% этилового спирта, 80% уксусной кислоты и серной кислоты; насыщенный раствор поваренной соли.

В колбу налейте 10 мл смеси этилового спирта, уксусной и серной кислот и закройте ее пробкой с воздушным холодильником, нижний конец которого погружите в сухую пробирку-приемник с 2 мл насыщенного раствора поваренной соли.

Смесь осторожно нагревайте, поставив колбу на асбестированную сетку. Содержимое приемника вылейте в делительную воронку; происходит расслоение смеси. Верхний слой — этилацетат с характерным фруктовым запахом, после полного расслоения нижнюю часть смеси слейте в банку для слива.

Опыт 1а. Получение этилового эфира уксусной кислоты в дугообразной трубке.

Оборудование: металлический штатив с кольцом; спиртовка; дугообразная трубка с пробкой; дугообразная трубка; пробирка.

Реактивы: смесь 95% этилового спирта, уксусной кислоты и серной кислоты; насыщенный раствор поваренной соли; кусочки льда.

В пробирку налейте 2 мл смеси спирта уксусной и серной кислот. В дугообразную трубку налейте насыщенный раствор поваренной соли. Для лучшего охлаждения поместите в трубку мелкие кусочки льда.

Смесь нагревайте на слабом пламени до ее потемнения. Обратите внимание на образование тонкого слоя эфира в левом колене дугообразной трубки. Извлеките ватный тампон и проверьте, ощущается ли запах эфира.

Опыт 2. Получение изоамилового эфира уксусной кислоты.

Оборудование: спиртовка, 2 пробирки, пробиркодержатель, водяная баня.

Реактивы: изоамиловый спирт; 80% уксусная кислота; раствор серной кислоты.

Налейте в пробирку 0,5 мл изоамилового спирта, 0,5 мл уксусной кислоты и 0,5 мл раствора серной кислот. Смесь нагревайте и нагрейте в кипящей водяной бане 5-7 минут. Содержимое вылейте в пробирку с 4-3 мл холодной воды.

Опыт 3. Получение мыла и жиров.

Оборудование: металлический штатив с кольцом; асбестированная сетка; спиртовка; химический стакан вместимостью 50 мл; пипетка; коническая воронка; стеклянная палочка; 3 пробирки; фильтровальная бумага.

Реактивы: животный жир; 40% раствора гидроксида натрия; насыщенный раствор поваренной соли; 0,5 моля/л раствор хлорида или сульфата меди; раствор серной кислоты; дистиллированная вода.

В стакан положите 1 г жира, прилейте 3 мл раствора гидроксида натрия и, поставив стакан на асбестированную сетку, нагреваете на слабом пламени. Когда смесь закипит, прилейте 1-1,5 мл воды.

Внешним признаком закончившегося гидролизом жира является появление на поверхности жидкости и на стенках стаканов мелкие желтые кусочки мыла. Чтобы убедиться, что гидролиз окончен, возьмите пробу; наберите пипеткой из стакана немного жидкости (5 капель) и внесите ее в сухую и чистую

пробирку. К пробе добавьте каплю раствора соли меди (для обнаружения глицерина). Так как среда сильно щелочная, то появление ярко-синей окраски раствора показывает, что гидролиз закончился. Если окраска не появляется, продолжайте нагревать. Через 2-3 минуты снова возьмите пробу. Установив окончание процесса гидролиза, прекратите нагревание, снимите стакан с сетки и дайте ему остыть. Через несколько минут прилейте в стакан 5 мл насыщенного раствора поваренной соли (для выделения мыла). Кусочек мыла выделите из смеси фильтрованием. Не вынимая фильтр, промойте мыло от щелочи 2 мл дистиллированной воды. Исследуйте фильтр, покажите, что в нем содержится глицерин, щелочь (она не вся вступила в реакцию).

Для доказательства образования мыла поступите следующим образом: палочкой поместите в пробирку полученное мыло, прилейте 4 мл дистиллированной воды и взболтайте смесь. Заметьте ли образование пены? Если мыло не растворилось, слегка подогрейте пробирку. Теперь отлейте в другую пробирку 1-1,5 мл раствора мыла и добавьте 0,5 мл (10 капель) раствора серной кислоты. Что наблюдаете? Составьте уравнение реакции.

Опыт 4. Сравните свойства мыла и синтетических моющих средств.

Мыло — соли жирных кислот. Синтетические моющие средства имеют более сложный состав. Сырьем для их получения являются продукты переработки нефти, например парафин. При его окислении образуются жирные кислоты ($C_{10}-C_{20}$) и жирные спирты ($C_{10}-C_{20}$). Один из видов синтетических моющих средств получают по следующей схеме (не для запоминания):

1. Жирные спирты реагируют с серной кислотой с образованием сложного эфира (алкилсерной кислоты):



2. Сложный эфир обрабатывают гидроксидом натрия, и получается натриевая соль алкилсерной кислоты — алкилсульфат:



Моющие средства содержат различные добавки, способствующие усилению моющего действия (сода, фосфаты и др.), стабилизаторы пены, отбеливатели.

Некоторые сходства синтетических моющих средств с мылом заключается в том, что их молекулы также имеют неполярную часть и полярную часть. Поэтому они, как и мыло, обладают хорошим моющим действием. Вместе с тем они обладают свойствами, отличающими их от мыла.

Эти свойства Вам предстоит исследовать.

Оборудование: пробиркодержатель; 4 пробирки.

Реактивы: 1% раствора хозяйственного мыла и синтетического порошка, приготовленные на дистиллированной воде, жесткая вода, раствор серной (1:5) или хлороводородной (1:3) кислоты.

1. В 2 пробирки налейте по 1 мл жесткой воды. В каждую пробирку добавляйте по каплям: в 1-ю — раствор мыла, во 2-ю — раствор порошка. Не забудьте после добавления каждой капли изглаживать жидкость. В каком случае приходится прибавлять больше раствора мыла и синтетического порошка для образования устойчивой пены? Какое моющее средство не утрачивает своего действия в жесткой воде?

2. В 2 пробирку налейте по 1 мл: 1-ю — раствор мыла, во 2-ю раствор синтетического порошка. В пробирки внесите несколько капель раствора серной кислоты или хлороводородной кислоты. Что вы наблюдаете? Дайте пояснения. Составьте уравнение реакции для раствора мыла.

Синтетические моющие средства превосходят мыло: не теряют моющих свойств в жесткой воде, меньше разрушают ткань. Это связано с тем, что в воде они не гидролизуются, так как являются солями сильных кислот и сильного основания. Их моющие растворы не обладают сильными щелочными свойствами (как мыло) и не портят ткань. В жесткой воде алкилсульфаты образуют растворимые в воде кальциевые и магниевые соли. Однако моющие средства могут принести вред, когда они попадают в водоемы: их скопление вызывает сильное образование пены, что приводит к гибели рыб.

Опыт 5. Гидролиз ацетилсалициловой кислоты (аспирина)

Оборудование: металлический штатив с кольцом, дистиллированная сетка; химический стакан или плоскодонная колба емкостью 100 мл; пипетка; пробирка.

Реагенты: ацетилсалициловая кислота; раствор хлорида железа ($C=0,5 \text{ моль/л}$); раствор серной кислоты (1:1).

Вначале испытайте, дает ли аспирин реакцию с хлоридом железа. Для этого крупинку аспирина растворите при встряхивании в 5 каплях воды и прилейте каплю раствора $FeCl_3$ — фиолетовая окраска не проявляется.

Теперь в стакан или колбу поместите 0,5 г измельченного аспирина, 20 мл воды и смесь нагревайте на абестированной сетке 4-5 мин. Чтобы судить о гидролизе, возьмите пробу на присутствие салициловой кислоты. Для этого пипеткой наберите в пробирку 5 капель реакционной смеси и добавьте каплю раствора хлорида железа. Раствор приобретает сиреневую окраску, что доказывает частичный гидролиз аспирина. Для полного гидролиза к раствору добавьте 1 мл раствора серной кислоты и продолжайте нагревать 8-10 мин. При охлаждении раствора выделяется белые игольчатые кристаллы.

Задачи для самостоятельных решений

1. Напишите структурные формулы возможных изомеров сложных эфиров с общей формулой $C_5H_{10}O_2$ и их назове.
2. Напишите уравнения реакций и назовите соединения, образующиеся при взаимодействии следующих веществ: а) шавелевая кислота и этиловый спирт; б) янтарная кислота и изопропиловый спирт; в) шавелевокислосое серебро и йодистый бутил; г) этиленгликоль и янтарная кислота.
3. Какие вещества получаются при гидролизе следующих соединений: а) этилформат; б) изоамилацетат; в) тристеарин; г) пропантригидрат; д) бутилцианид?
4. Назовите вещества, получающиеся при гидролизе следующих соединений:
а) $CH_3CH_2COOCH_2CH_2CH_3$; б) $(CH_3)_2CHCOCH_2CH_3$;
в) $CH_3COOCH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$; г) $(CH_3)_3CCN$; д) $HCN(CH_3)_2$
5. Используя малиновый эфир в качестве исходного соединения, синтезируйте следующие кислоты: а) пропионовую; б) валериановую; в) изокапроновую (γ -метилвалериановую).
6. Как действуют на малиновый эфир следующие реагенты: а) бром; б) азотистая кислота; в) кислотный гидролиз при нагревании; г) этилат натрия; д) формальдегид; е) бензальдегид

C_6H_5CHO ?

7. Напишите реакцию конденсации натриймалонового эфира с этиловым эфиром бромуксусной кислоты. Полученное соединение подвергните гидролизу с последующим нагреванием.

8. Исходя из малонового эфира, получите следующие кислоты: а) масляную; б) валериановую; в) диметилуксусную; г) метилдиглиуксусную; д) янтарную; е) глутаровую; ж) адипиновую.

VIII. УГЛЕВОДЫ

Углеводы относятся к органическим соединениям, содержащим одновременно в молекуле альдегидную (или кетонную) группу и несколько спиртовых групп.

Лабораторная работа №11

Опыт 1. Изучение свойств глюкозы и фруктозы.

Оборудование: спиртовка (горелка); пробиркодержатель; 3 пробирки, водяная баня.

Реактивы: 1% раствор глюкозы, 0,5 моль/л раствора хлорида меди; 2,5 моль/л раствор гидроксида натрия (каль); аммиачный раствор оксида серебра; резорцин; 1% раствора фруктозы, концентрированная хлороводородная кислота ($p = 1,19$); глицерин.

Восстановление гидроксида меди глюкозой. В пробирку внесите 5 капель раствора глюкозы, каплю раствора соли меди и при взбалтывании несколько капель раствора гидроксида натрия до образования светло-синего раствора. Такой же опыт проделайте с раствором глицерина. Что общего в свойствах глицерина и глюкозы? Что доказывает опыт с глюкозой?

Полученный раствор глюкозы нагрейте. Что вы наблюдаете? Наличие какой функциональной группы в молекуле глюкозы подтверждает этот опыт? Может ли такую реакцию дать раствор глицерина при нагревании? Составьте уравнение реакции глюкозы с глицерином меди.

Восстановление оксида серебра глюкозой. В чистую пробирку внесите 4 капли раствора глюкозы, 4 капли аммиачного раствора оксида серебра и нагрейте на слабом пламени или водяной бане. Как только заметите "зеркало", прекратите нагревание. Составьте уравнение реакции.

Реакция Селенанова на фруктозу. В пробирку поместите крупинку резорцина и прибавьте 2 капли концентрированной хлороводородной кислоты. В смесь внесите 2 капли раствора фруктозы и нагрейте до начала кипения. Постепенно жидкость приобретает вишнево-красное окрашивание.

Опыт 2. Изучение свойств сахарозы

Оборудование: спиртовка; пробиркодержатель; 4 пробирки.

Реактивы: 1% раствора сахарозы; 1% раствора лактозы (молочного сахара); 5 моль/л хлорида меди; 10-12% раствора гидроксида натрия; хлороводородные кислоты; растворы серной кислоты (1:5); аммиачный раствор оксида серебра.

Взаимодействие сахарозы с гидроксидом меди. В пробирку внесите 5 капель раствора сахарозы, каплю раствора соли меди и несколько капель раствора гидроксида натрия до появления светло-голубого цвета раствора. Что это доказывает?

Взаимодействие сахарозы с аммиачным раствором оксида серебра. Проведите реакцию "серебряного зеркала" с раствором сахарозы. Восстанавливает ли сахараза оксид серебра?

Такой же опыт проделайте с раствором лактозы. Что наблюдаете? Восстанавливает ли лактоза оксид серебра? Чем отличаются по строению и свойствам сахараза и лактоза?

Гидролиз сахарозы. Налейте в пробирку 0,5 мл раствора сахарозы и добавьте 5 капель раствора серной кислоты и смесь нагрейте. Чтобы раствор не выбросило из пробирки, держите ее наклонно, и вся время встряхивайте. Нагревайте 2-3 мин. Затем раствор разделите на 2 части. К 1-й части добавьте крупинку резорцина, 2 капли концентрированной хлороводородной кислоты и слегка нагрейте, ко 2-й — прилейте каплю раствора соли меди и избыток щелочи (она нужна и для нейтрализации кислоты, и образование гидроксида меди) до образования светло-синего раствора, после чего нагрейте его. Что вы наблюдаете? Наличие какого вещества подтверждается проделанной реакцией? Сделайте вывод о строении молекулы сахарозы.

Опыт 3. Изучение свойств крахмала.

Оборудование: металлический штатив с кольцом; обесцвеченная сетка; спиртовка; пробиркодержатель; стакан вместимостью 50 мл; 4 пробирки; стеклянная палочка; пипетка; стеклянная лопаточка.

Реактивы: крахмал, спиртовом раствор йода; 0,5 моль/л раствор хлорида меди; 2,5 моль/л или 10-12% раствора гидроксида натрия; раствор серной кислоты (1:5).

Приготовление крахмального клейстера. Одну стеклянную лопаточку крахмала поместите в пробирку и прилейте 1,5-2 мл

воды. Содержимое пробирки взболтайте. Что можно сказать о растворимости крахмала в воде при комнатных условиях? Теперь вылейте небольшими порциями содержимое пробирки (при помешивании) в стакан с 10 мл горячей воды. Полученный крахмальный клейстер – коллоидный раствор, используйте для проведения последующих реакций. Обычно для работы готовят 0,5 % раствора крахмала.

Качественная реакция на крахмал. К 5-6 каплям крахмального клейстера в пробирке прибавьте каплю спиртового раствора йода. Какую окраску принимает раствор? Нагрейте раствор: постепенно окрашивание исчезает. При остывании раствора оно снова восстанавливается. Отсюда вывод: при качественном определении крахмала не следует нагревать раствор (или твердый продукт, содержащий крахмал).

Реакция на отсутствие восстановительной способности у крахмала. Внесите в пробирку 5 капель крахмального клейстера, каплю раствора хлорида меди и 4-5 капель раствора гидроксида натрия. Смесь нагрейте, не доводя ее до кипения. Происходит ли восстановление гидроксида меди крахмалом? Почему образуется черный осадок? Какой его состав?

Кислотный гидролиз крахмала. Налейте в стакан 6 мл крахмального клейстера, 1 мл раствора серной кислоты и нагревайте на слабом пламени, поставив стакан на асбестированную сетку. Нагревайте осторожно, чтобы не произошло обугливание. Постепенно мутный раствор крахмала становится прозрачным. Чтобы определить, произошел ли гидролиз крахмала, возьмите пробу через 3-4 мин. Для этого пипеткой отберите 3-5 капель раствора (гидролизата) в пробирку, охладите и добавьте каплю раствора йода. Если получился раствор желтого цвета, гидролиз крахмала закончен; при отсутствии такой окраски продолжайте нагревать и снова возьмите пробу через 2-3 мин.

Стакан снимите с асбестированной сетки и продолжайте опыт, подтверждая, что в гидролизе содержится раствор глюкозы. Для этого пипеткой отберите 2-3 капли гидролизата в пробирку, добавьте каплю раствора соли меди и несколько капель раствора гидроксида натрия до появления синеватой окраски раствора.

Раствор слабо нагрейте. Что вы наблюдаете? Составьте схему гидролиза крахмала и уравнение реакции, продолженной вами.

Ферментный гидролиз крахмала. Под действием пшеницевого фермента амилазы (птиалина) происходит гидролиз крахмала.

Вариант 1. Хорошо разжуйте маленький кусочек черного хлеба и положите его в пробирку. Прилейте к нему каплю раствора соли меди и несколько капель раствора гидроксида натрия до проявления слабо-голубого окрашивания. Содержимое пробирки нагрейте на слабом пламени. Что вы замечаете? Укажите конечный продукт ферментативного гидролиза крахмала.

Вариант 2. Внесите в пробирку 5 капель крахмального клейстера и такой же объем собственной слюны. Смесь тщательно размешайте. Через 2-3 мин возьмите пипеткой каплю раствора, поместите ее на предметное стекло и добавьте каплю раствора йода. Отсутствие синей окраски указывает на то, что крахмал перешел в глюкозу. Теперь к продуктам гидролиза добавьте каплю раствора соли меди и 5 капель раствора гидроксида натрия. Смесь нагрейте. Что вы наблюдаете? Какой можно сделать вывод?

Сравнивая условия кислотного и ферментативного гидролиза крахмала, можно отметить: ферментативный гидролиз по сравнению с кислотным проходит значительно быстрее и при более мягких условиях (не требуется высокая температура).

Задачи для самостоятельных решений

1. Напишите структурные формулы следующих соединений: а) альдотетроза; б) кетотетроза; в) альдопентоза; г) альдокетоза (фуранозная форма и открытая форма); д) кетотектоса; е) альдогектоса. Отметьте в приведенных соединениях асимметрические углеродные атомы.

2. Напишите формулы рибозы и дезоксирибозы.

3. Напишите структурную формулу α -, γ -фруктозы.

4. При осторожном окислении глюкозы (бромной водой или разбавленной азотной кислотой) образуется кислота. Напишите ее структурную формулу, а также формулы ее γ - δ -лактона.

5. Напишите структурные формулы следующих производных глюкозы с 1,5-окисным строением: а) 1,3-диметилглюкоза; б)

тетраацетилметилглюкозид; в) 1,3,6-триметилглюкоза (т.е. 3,6-диметилглюкозид); г) 2,3,6-триметилглюкоза; д) пентаметилглюкоза (т.е. тетраметилглюкозид).

6. Какими химическими реакциями можно доказать наличие в молекуле глюкозы: а) нормальной цепи углеродных атомов; б) альдегидной группы; в) пяти гидроксильных групп?

IX. ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ АЗОТА

IX.1. Нитросоединения

Нитросоединения – производные углеводородов, в которых один или несколько атомов водорода замещены на одну или несколько нитрогрупп ($-NO_2$).

IX.2. Амины

Амины – продукты замещения атомов водорода в углеводородах на аминогруппы ($-NH_2$)

IX.3. Нитросоединения ароматического ряда

Нитросоединениями ароматических углеводородов называются производные бензола, которые содержат одну или несколько нитрогрупп.

IX.4. Ароматические амины

Ароматические амины – соединения, в молекулах которых аминогруппы

Лабораторная работа № 12

Опыт 1. Изучение свойств анилина

Оборудование: плитка, стеклянная лопаточка; 3 пробирки; коническая воронка; стеклянная палочка; фильтровальная бумага.

Реактивы: водно-спиртовой раствор анилина; слабый раствор хлороводородной кислоты; бромная вода; лакмус; хлорная вода.

Основные свойства анилина. В пробирку внесите 5-6 капель раствора хлороводородной кислоты и каплю лакмуса (раствор должен иметь слабую розовую окраску). К раствору кислоты по каплям добавляйте раствор анилина до исчезновения розовой окраски раствора. Не забывайте после добавления каждой капли

раствора анилина взбалтывать содержимое пробирки. Составьте уравнение реакции между анилином и хлороводородной кислотой. Как объяснить проявление анилином основных свойств?

Замещение в бензольном ядре анилина. Внесите в пробирку каплю раствора анилина и добавьте по каплям борную воду до появления белой взвеси. Составьте уравнение реакции между анилином и борной водой. Эта реакция является характерной на анилин. Как объясните образование триброманилина с точки зрения взаимного влияния?

Окисление анилина. В пробирку внесите 2 капли водного спиртового раствора анилина и добавьте 2 мл воды. Подготовьте водный раствор хлорной извести (она, как известно, является сильным окислителем). Для этого одну стеклянную лопаточку порошка свежей хлорной извести в пробирку с 2 мл воды, содержащее перемешайте и отфильтруйте. К раствору анилина прилейте 1 мл профильтрованного раствора хлорной извести. Постепенно проявляется фиолетовая окраска — происходит окисление анилина. Реакция анилина с хлорной известью позволяет установить следы анилина, т.е. она является качественной.

Опыт 2. Изучение свойств капрона

Оборудование: спиртовка; тигельные щипцы, пластина из жести 50х50 мм; стеклянная палочка; 3 пробирки.

Реактивы, серная кислота, раствор серной кислоты (1:10); раствор гидроксида натрия ($C=2,5$ моль/л 10-12%); капроновая крошка (или ткань).

Нагревание капрона. Кусочек пластмассы поместите на жестяную пластину и тигельными щипцами подержите ее над пламенем. Постепенно происходит размягчение образца капрона.

Вынув из пламени пластину, вытяните стеклянной палочкой нити из расплавленного капрона. Эту операцию повторите несколько раз.

Таким образом, легко размягчается (при температуре 200°C) и плавится (210-225°C).

Горение капрона (проводите в вытяжном шкафу!). Тигельными щипцами внесите маленький кусочек пластмассы в пламя. Капрон почти не горит, но разлагается. Продукты разложения имеют неприятный запах. При внесении в пламя

немного капронового волокна происходит в начале размягчение, затем плавление и, наконец, разложение. При этом образуется твердый блестящий шарик темного цвета.

Действие на капрон кислот и щелочей. В 3 пробирки с кусочками капроновой ткани прилейте: в 1-ю — 10 капель (0,5 мл) раствора серной кислоты (1:10), во 2-ю — 5 капель концентрированной серной кислоты, 3-ю — 10 капель 10% раствора гидроксида натрия. Можно заметить, что концентрированная серная кислота при нормальных условиях разрушает капрон, происходит гидролиз по месту амидной связи: при этих условиях и при нагревании на капрон не действует раствор серной кислоты и гидроксида натрия.

Сделайте вывод о свойствах капрона.

Очистите острым предметом жестяную пластину, тигельные щипцы и стеклянную палочку от остатков пластмассы; в пробирки с кислотой и щелочами налейте воды, а затем, вынув стеклянной палочкой ткань, жидкость слейте в слив. Образцы ткани и пробирки промойте водой.

Задачи для самостоятельных решений

1. Напишите структурные формулы следующих соединений: а) 2-аминопропан; б) 4-амино-2-метилбутан; в) 3-аминопропан-1-л; г) динитроглицерин; д) третбутиламин; е) пропилизопропиламин; ж) содинокислый диэтиламин; з) этилендиамин; к) 1,2-диаминопропан; л) пентаметилендиамин (кадаверин); м) гексаметилендиамин; н) гидроокись тетраметиламмония; о) формилэтиламин; п) N,N-диэтилацетамид; р) N-нитроэтиламид; с) симдиметилмочевина; г) цис-1,2-диаминоэтилопентан; у) 2-аминогексанол; ф) 1,3-диамино-1,4-ди(аминометил)пропан; х) тетро-2,3-диаминобутан.

2. Какие соединения получаются при взаимодействии аммиака со следующими веществами: а) метилиодид; б) этилбромид; в) винилхлорид; г) винилцианид; д) дихлорэтан; е) формалин? Напишите уравнения реакций.

3. Напишите уравнения реакций, происходящих между следующими веществами: а) метиламин и йодистый анилин; б) этиламин и этиловый спирт; в) диметиламин и формальдегид; г) аммиак и окись этилена; д) бромистый бутил и гидразин.

4. Какие амины получаются при восстановлении металлических натрия в спиртовой среде следующих соединений: а) пропионитрил; б) изобутиронитрил; в) динитрил янтарной кислоты; г) метилэтилкетоксим; д) диизопропилкетоксим?

5. Из каких альдегидов или кетонов и каким путем можно получить следующие амины: а) изопропиламин; б) 2-аминобутан; в) 1-амино-2-метилбутан?

6. Получите из амидов соответствующих кислот с помощью перегруппировки Гофмана следующие амины: а) изопропиламин; б) изобутиламин; в) трет-бутиламин; г) 1-амино-2-метилбутан. Объясните механизм реакции.

7. Исходя из этилена, получите следующие соединения: а) этиламин; б) пропиламин; в) триэтиламин; г) этилпропиламин; д) бромистый тетраэтиламмоний.

8. С помощью каких реакций можно осуществить следующие превращения: а) масляная кислота $\rightarrow$ пропиламин; б) изомасляная кислота $\rightarrow$ изобутиламин.

9. Следующие соединения превратите в амины с тем же числом углеродных атомов (укажите реагенты): а) оксим ацетальдегида; б) метилпропилкетон; в) ацетонитрил; г) изооптиловый спирт; д) адипиновая кислота.

Х. АМИНОКИСЛОТЫ И БЕЛКИ

Соединения, содержащие в молекуле одновременно карбоксильную и аминогруппы, называются аминокислотами. Простейшей аминокислотой является аминокислота (глицин): H_2N-CH_2-COOH .

Белки представляют собой биополимеры α -аминокислот с очень высокой молекулярной массой.

Лабораторная работа № 13

Опыт 1. Изучение свойств белков

Оборудование: спиртовка; 2 химических стакана или плоскодонные колбы вместимостью 150-200 мл; 8 пробирок; стеклянная палочка; мерный цилиндр.

Реактивы: 0,5 моль/л раствор сульфата меди; 0,25 моль/л раствор ацетата свинца; 3% раствор фенола; раствор азотной кислоты (1:1); яичный белок; поваренная соль; желатин; 2,5 моль/л (10:12%) раствор гидроксида натрия; 0,5 моль/л раствор сульфата аммония

Приготовление растворов белков. Раствор яичного белка или раствор желатина готовится на всю группу учащихся. К 20-25 мл яичного белка прилейте 100 мл воды и добавьте немного поваренной соли. Раствор размешайте стеклянной палочкой.

К 1 г желатина прилейте 100 мл воды и при слабом нагревании добавьте 0,5 мл раствора гидроксида натрия. Полученному раствору дайте остыть.

Осаждение белков. В пробирку налейте 1 мл раствора яичного белка и добавьте такой же объем раствора сульфата аммония. Жидкость взболтайте. Наблюдается небольшое помутнение. Прилейте 1 мл воды — помутнение исчезает. То же самое происходит, если к раствору белка прилить насыщенный раствор поваренной соли, а затем воды.

Таким образом, аммонийные соли и соли щелочных металлов обратимо осаждают многие белки. Теперь во 2 пробирку налейте по 1,5-2 мл раствора белка; в 1-ю добавьте 0,5 мл раствора меди, в 2-ю — столько же ацетата свинца; образуются осадки. Прилейте к ним при взбалтывании по 1 мл воды — белок не растворяется.

Денатурация белков. К 1 мл раствора яичного белка прилейте 1 мл фенола – выпадает осадок. Проверьте, растворяется ли осадок, если прибавить 1 мл воды. То же проделайте с белком, взяв в место фенола раствор формальдегида.

Цепные реакции на белки 1. Взаимодействие раствора белка с азотной кислотой. К 5 каплям раствора яичного белка в пробирке добавьте 5 капель раствора азотной кислоты. Образовавшийся осадок нагрейте: он принимает желтую окраску. Эта качественная реакция на белки называется кантопротеиновой; 2. Взаимодействие раствора белка с гидроксидом меди. В пробирку внесите 5 капель раствора яичного белка, каплю раствора соли меди и добавьте несколько капель раствора гидроксида натрия до появления фиолетового окрашивания.

Эта реакция также качественная на белки и называется биуретовой, она позволяет обнаружить в молекуле белка пептидные группировки $-CO-NH-$.

Экспериментальные задачи

1. Вам выданы нити хлопчатобумажной и шерстяной ткани. Определите, где какие нити.

2. К 2 мл молока прилейте 5 мл дистиллированной воды и 0,5 раствора уксусной кислоты. Смесь взболтайте и дайте ей постоять. Образовавшийся осадок выделите фильтрованием. Докажите, что на фильтре имеется белок казеин, а в фильтрате – молочный сахар.

3. В 3 пробирках находятся растворы: белка, глицина и глюкозы. Определите каждое вещество при помощи одних и тех же реактивов.

4. Даны в 2 пробирках слабые растворы анилина и фенола. Как доказать, какое вещество в какой пробирке?

5. С какими растворами веществ вступит в реакцию гидроксид меди: белок, глицерин, муравьиная кислота, крахмал, молочный сахар. Докажите опытным путем.

6. Мочевина при нагревании разлагается с выделением аммиака и образованием биурета.

Задачи для самостоятельных решений

1. Напишите структурные формулы следующих соединений (отметьте асимметрические углеродные атомы, укажите число оптически деятельных и рацемических форм): а) аминокислотная кислота (глицин, гликокол); б) α -аминопропионовая кислота (аланин); в) α -аминоизовалериановая кислота (валин); г) α -аминоизокaproновая кислота (лейцин); д) α -метил- α -аминовалериановая кислота (изолейцин); е) β -оксид- α -аминопропионовая кислота (серин); ж) аминно-янтарная кислота (аспарагиновая кислота); з) α -аминоглутаровая кислота (глутаминовая кислота); и) α -аминомасляная кислота; к) β , β -диметил- α -аминомасляная кислота; л) α -амино- β -оксимасляная кислота; м) 3-аминобутановая-1-кислота; н) ϵ -аминокапроновая кислота; о) 4-оксид-2-аминобутановая кислота; п) гидрохлорид этилового эфира гликола; р) N ацетилаланин; с) капролактан; т) аланил-аланин; у) глицил-аланил-лейцин.

2. Напишите структурные формулы аминокислот состава $C_4H_9O_2N$ и назовите соединения, содержащие а) первичную аминогруппу; б) вторичную аминогруппу.

3. Действием аммиака на галогензамещенные кислоты получите следующие аминокислоты: а) аминоексусную; б) α , β -диминомасляную; в) α -аминовалериановую; г) ϵ -аминокапроновую; д) аланин; е) изолейцин. Какие из них могут быть разделены на оптические изомеры?

4. Какие аминотриазолы получают при действии смеси инанитного калия и хлористого аммония (метод Н.Д. Зелинского) на следующие соединения: а) ацетон; б) пропионовый альдегид; в) метилэтилкетон; г) изомасляный альдегид; д) α -метилмасляный альдегид.

5. Какие соединения образуются при взаимодействии следующих веществ: а) акриловая кислота и аммиак; б) крононовая кислота и диэтиламин; в) диметилфумарат и аммиак; г) акрилонитрил и диметиламин; д) ацетоексусной эфир и диметиламин; е) молочная кислота и метиламин; ж) масляная кислота и этиламин? Отметьте возможность цис-транс-изомерии и оптических изомеров у исходных и конечных веществ.

6. Напишите уравнения реакций между следующими веществами: а) аминомасляная кислота и хлористый ацетил; б) α -

аминомасляная кислота и хлористый ацетил; в) натриевая соль глицина и хлористый пропионил; г) метиловый эфир глицина и аммиак.

7. Какие соединения образуются при нагревании каждой из следующих аминокислот: а) (β-аминопропионовой; б) α-, β-, γ-аминомасляной; в) α- и β-аминоизомасляной.

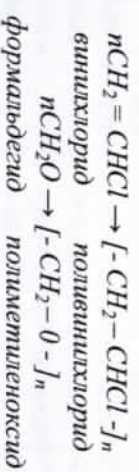
8. Какие соединения образуются при взаимодействии азотистой кислоты со следующими аминокислотами: а) аланином; б) β-аминомасляной кислотой; в) валином; г) лейцином; д) α-амино-β-метилвалериановой кислотой (изолейцином).

XI. ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Высокомолекулярные соединения (ВМС) – это химические вещества с большой молекулярной массой, достигающей порой нескольких миллионов. Например: макромолекулы *полиэтилена* $(-CH_2-CH_2-)_n$, *целлюлозы* $(C_6H_{10}O_5)_n$, *натурального каучука* $(-CH_2-CH(C_6H_5)-CH_2-CH(C_6H_5)-)_n$ и др.

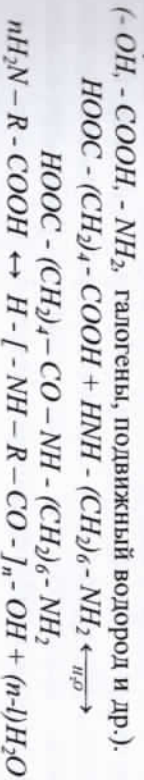
Существует два основных способа получения высокомолекулярных соединений: метод полимеризации и метод поликонденсации.

Реакция соединения нескольких молекул мономера, при которой не происходит выделение побочных низкомолекулярных продуктов, т.е. если она не сопровождается изменением элементарного состава мономера, называется полимеризацией.



Поликонденсация процесс образования полимеров путём химического взаимодействия молекул мономеров, сопровождающейся выделением низкомолекулярных веществ (воды, хлористого водорода, аммиака, спирта и др.).

В процессе поликонденсации происходит взаимодействие между собой функциональных групп, содержащихся в молекулах мономеров



Лабораторная работа № 14

Опыт 1. Распознавание пластмасс.

Повторите по учебнику общие понятия о полимерах, материал, состоящий из отдельных пластмасс. Предварительно ознакомиться

с табл. 25.2, проведите сравнительный анализ указанных пластмасс.

Образцы пластмасс вам даны в пакетах, нужно их определить опытным путем.

Оборудование: спиртовка, тигельные щипцы, палочка, пластинка из жести, пробирки.

Реактивы: образцы пластмасс.

Распознавание пластмасс необходимо начать с внешнего осмотра. При этом можно установить, что изделия из полиэтилена жирны на ощупь, полупрозрачны, эластичны, механически прочны и могут иметь различную окраску пленочные изделия из поливинилхлорида; другие изделия на основе этого полимера – жестки, прозрачны и, как правило, коричневого цвета; изделия из полистирола и органического стекла чаще прозрачны, могут иметь различную окраску, хрупки, из полистирола и механически прочны – из оргстекла; целлулоидные изделия эластичны, имеют различную окраску; фенолформальдегидные пластмассы механически прочны, жестки и темных тонов.

По указанным внешним признакам трудно окончательно судить о природе той или иной пластмассы. Поэтому нужно перейти к изучению таких ее свойств, как отношение к нагреванию, характер горения в редких случаях – к изучению продуктов разложения. По этим свойствам можно точно определить пластмассы, указанные в таблице 25.2.

Опыт 2. Распознавание волокон.

Повторите по учебнику материал о волокнах: натуральных (шерсть, хлопок), искусственных (ацетатное, вискозное) и синтетических (лавсан, капрон). Обратите внимание на их свойства. Перед работой проведите сравнительный анализ волокон, используя для этого таблицу 25.3, прочитайте рекомендации по распознаванию волокон.

Оборудование: спиртовка, тигельные щипцы, пробирки, лакусовые бумажки.

Реактивы: образцы волокон.

Внешний осмотр волокна практически ничего не даст. Анализ волокна следует начать с испытания путем сжигания. Сжигание обычно проводят несколько раз, используя тигельные щипцы. При этом проследите за: а) скоростью сгорания, б) запахом продуктов

разложения; в) характером остатка после сгорания. Этим способом вы определите принадлежность волокна к определенной группе: целлюлозным, белковым, синтетическим.

Волокна, распознаваемые путем сжигания, можно разбить на такие группы: а) волокна, которые горят без копоти, плавясь (капрон); б) волокна, которые горят без копоти, не плавясь (ацетатное, вискозное); в) волокна, которые горят с выделением копоти (лавсан).

Путем сжигания, обнаружение продуктов разложения можно определить волокна представленные в таб. 25.3. В таблице имеется графа "Отношение к кислотам и щелочам". Она дана для справки. К работе с концентрированными кислотами и щелочами следует прибегать, в крайнем случае, по разрешению преподавателя.

Экспериментальные задачи

1. Исходя из этилового спирта, получите этиловый эфир уксусной кислоты.

2. Определите, какие растворы веществ, подверглись гидролизу: ацетат калия, глюкоза, сахараза, карбона калия, хлорид алюминия, хлорид натрия.

3. Приведите экспериментальные доказательства только для гидролизующихся веществ. Составьте краткие уравнения реакции.

4. С какими из нижеуказанных растворов веществ будет реагировать бромная вода: фенолом, уксусной кислотой, олеиновой кислотой, анилином, сахарозой, йодидом натрия, хлоридом натрия, хлороводородной кислотой? Опыты проводите с теми веществами, которые реагируют с бромной водой. Поэтому в начале проведите теоретический анализ задачи, а затем на опытах докажете возможность тех или иных реакций. В отчете приведите уравнение реакции.

5. С какими из перечисленных ниже растворов будет реагировать свежеполученный гидроксид меди: глицерина, этиловым спиртом, муравьиной кислотой, белком, глюкозой, крахмалом, серной кислотой, гидроксидом кальция, хлоридом калия? Проведите в начале теоретический анализ задачи, затем на опытах докажете возможность тех или иных реакций. В отчете приведите уравнение реакции.

6. С какими из перечисленных ниже веществ будет

реагировать уксусная кислота: этиловым спиртом, ацетатом натрия, медью, магнием, гидроксидом меди, гидроксидом натрия, карбонатом калия, сульфата натрия. Проведите в начале теоретический анализ задачи, затем на опытах докажете возможность тех или иных реакций. В отчете приведите уравнение реакции.

7. В 5 пробирках находятся растворы веществ: глицирина, глюкозы, белка, хлорида бария, гидроксида натрия. Пользуясь раствором сульфата меди и одним из выданных веществ, установите, в каких пробирках какие органические вещества. Проведите в начале теоретический анализ задачи, затем на опытах докажете возможность тех или иных реакций. В отчете приведите уравнение реакции.

8. В 5 пробирках находятся растворы веществ: олеиновой кислоты, формальдегида (2-3%) мыла, крахмала и глицирина. С помощью характерных реакций установите каждое вещество. Вначале продумайте задачу, составьте план ее решения, а затем приступайте к распознаванию веществ. В отчете приведите уравнение реакции.

Приложение
Приложение 1.
**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО
СПЕЦИАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ
УЗБЕКИСТАН**

**ТАШКЕНТСКИЙ ОБЛАСТНОЙ ЧИРЧИКСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ**

КАФЕДРА «ХИМИЯ»

Отчеты по лабораторному занятию
«Органическая химия»
для нехимических направлений

Выполнил: Ф.И.О. Студент (ка) _____ группы _____
Проверил: Ф.И.О. преподавателя _____

г. Чирчик, 20 ____ г.

Приложение 2.
**Методика приготовления реактивов для проведения
лабораторных работ по органической химии.**

Аммиачный раствор оксида меди (I). К раствору 1 г медного купороса в 50 мл воды прибавляют 4 мл концентрированного раствора аммиака, затем раствор 3 г солянокислого гидроксиламина в 50 мл воды и хорошо перемешивают. Полученный раствор можно хранить несколько дней в хорошо закрытой склянке (в темноте). Срок хранения можно увеличить,

добавив в раствор медную стружку. Раствор можно приготовить другим способом. Для этого предварительно готовят два раствора: а) 1,5 г хлорида меди (II) и 3 г хлорида аммония растворяют в 20 мл концентрированного раствора аммиака и добавляют воды до общего объема 50 мл; б) 5 г солянокислого гидроксиламина растворяют в 50 мл воды. Перед употреблением растворы (а) и (б) смешивают в объемном соотношении 1 : 2.

Аммиачный раствор оксида серебра. К 100 мл 0,1 н. раствора нитрата серебра добавляют 0,5 мл 25%-ного раствора аммиака. Полученный раствор хранят в темной склянке не более 1 месяца. По истечении этого срока реактив, если он полностью не израсходован, осторожно нейтрализуют азотной кислотой и готовят новую порцию. Нельзя допускать испарения реактива и готовить его впрок в больших количествах.

Аммиачный раствор хлорида меди (I). 25 г кристаллического сульфата меди (II) растворяют при нагревании в 80 мл воды. К раствору прибавляют 14 г хлорида натрия. К смеси медленно при перемешивании доливают раствор 12,6 г кристаллического сульфита натрия в 20 мл воды. Смеси дают охладиться, затем промывают белый осадок хлорида меди (I) водой (декантацией), растворяют его в 30—40 мл концентрированного раствора аммиака и добавляют 200 мл воды. Бесцветный раствор хранят в плотно закрывающейся склянке над очищенной медной проволокой.

Анилин. Для очистки перегоняют (т. кип. 184 °C) с воздушным холодильником из колбы Вюрца, в которую добавляют 0,5—1 г цинковой пыли. Полученную бесцветную жидкость со слабым запахом хранят в плотно закрытой склянке (желательно заполненной почти до пробки). Добавка небольшого количества цинковой пыли стабилизирует анилин.

Анилиновая вода. Для проведения опытов по экстракции анилина его перемешивают с водой в объемном соотношении 1 : 20 и оставляют, не разделяя слоев. Для исследования химических свойств анилина достаточно его растворить в воде в объемном соотношении 1 : 100.

Баритовая вода, насыщенный раствор. 70 г кристаллического гидроксида бария Ba (OH)₂ • 8H₂O растворяют при кипячении в

200 мл воды. Затем разбавляют водой до 1 л и дают отстояться. Через несколько часов прозрачный раствор осторожно сливают.

Бензол. Бензол марки ч. д. а. достаточно чист для большинства работ. Для удаления следов воды бензол перегоняют, отбрасывая первые 10—20% дистиллята. Т. кип. 80,2 °C.

Бром, раствор в хлороформе или тетрагидрофуране. В склянку с притертой пробкой вносят 5 мл брома (под тягой!) и осторожно добавляют 95 мл растворителя. Склянку хранят в эксикаторе. Работать с бромом нужно в резиновых перчатках и защитных очках. Случайно разлившийся бром засыпают сульфитом или тиосульфатом натрия.

Бромид-броматная смесь. 2,8 г бромата калия в 12 г бромид-калия растворяют в воде и доводят объем до 1 л (в мерной колбе).

Бромоводородная кислота. Раствор, образующийся при поглощении бромоводорода, перегоняют с дефлегматором, собирая фракцию, кипящую при 122—126 °C. Эта фракция (р 1,47—1,49) представляет собой примерно 47%-ную бромоводородную кислоту. При перегонке сильно разбавленных растворов может получаться кислота меньшей плотности, которую при необходимости повышают повторной перегонкой. Кислоту хранят в хорошо закупоренной склянке в темноте.

Бромная вода. Для получения насыщенного раствора брома в воде в склянку с притертой пробкой вместимостью 1 л вносят 6 мл брома, добавляют 500 мл воды и энергично перемешивают. Небольшое количество брома при этом остается нерастворенным (при длительном хранении он исчезает). Для опытов используется раствор, разбавленный водой (1 : 2). Необходимо соблюдать меры предосторожности.

Глюкоза, 5%-ный раствор. Готовят не менее чем за 12 ч до начала работы с раствором. Раствор необходимо прокипятить.

2,4-Динитрофенилгидразинсолянокислый. 0,2 г 2,4-динитрофенил-гидразина растворяют при нагревании на водяной бане в 100 мл 2 н. раствора соляной кислоты.

Дистилловый эфир, содержащий пероксиды. В склянку из бесцветного стекла вместимостью 0,5 л помещают 100 мл дистиллированного эфира. Добавляют примерно 10 мл концентрированной серной кислоты, взбалтывают смесь и ставят в светлое место (на окно). Ежедневно встряхивают склянку и открывают пробку для доступа

воздуха. Через 8—10 дней в эфире можно обнаружить гидропероксид и угаснувший альдегид. На склянке делают надпись «Дизитиловый эфир, загрязненный пероксидом. Осторожно!».

Железа (III) хлорид, 0,1 н. раствор. 9 г $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ растворяют в 1 л воды. При помутнении добавляют несколько капель концентрированной соляной кислоты. Банку с кристаллическим хлоридом железа необходимо снова залить парафином.

Известь натронная. Насыщенный раствор гидроксида натрия перемешивают с негазированной известью (массовое отношение 2 : 1), выпаривают досуха в железном сосуде, затем прокачивают при температуре около 500 °С и измельчают. Препарат хранят в плотно закупоренных банках. Готовую натронную известь перед использованием высушивают при 115 °С (при значительном содержании карбонатов прокачивают в муфельной печи).

Иода раствор в иодиде калия (раствор Люголя). 6 г иодида калия растворяют в 6 мл воды, размешивают в этом растворе 2 г иода и разбавляют водой до 100 мл.

Известковая вода. Гашеную известь (гидроксид кальция) перемешивают с водой. Хранят вместе с нерастворенным остатком, чтобы раствор был насыщен гидроксидом кальция. Перед использованием прозрачный раствор сливают с осадка в небольшие склянки.

Иод крахмальная бумага. 0,5 г крахмала тщательно перемешивают с 10 мл холодной воды. Полученную массу вливают в 100 мл кипящей воды и продолжают кипячение до образования однородного клейстера. После охлаждения добавляют 0,5 г иодида калия и 0,5 г кристаллического карбоната натрия, растворенных в небольшом количестве воды. Полученным раствором пропитывают фильтровальную бумагу и сушат ее на воздухе, избегая попадания солнечных лучей. Высушенную бумагу режут на полоски и хранят в плотно закрытых банках.

Калия гидроксид, 0,5 н. спиртовой раствор. Этиловый спирт кипятят 30 мин с гидроксидом калия (10 г КОН в 1 л спирта) в колбе с обратным холодильником, а потом спирт перегоняют (над той же щелочью). Затем в этот спирт при перемешивании добавляют 30—35 г гидроксида калия и через сутки быстро сливают прозрачную жидкость с осадка. Раствор хранят в темной

склянке с хлоркальциевой трубкой, заполненной натронной известью.

Калия карбонат (поташ). Перед использованием прокачивают при 200 °С.

Калия перманганат, кислый раствор. К 100 мл 1%-ного раствора перманганата калия осторожно при перемешивании добавляют 5 мл концентрированной серной кислоты.

Кальция карбид. Технический продукт разбивают молотком на кусочки размером около 3—5 мм. Продукт обычно хранят в банке, залитой парафином.

Кальция хлорид. Отработанный хлорид кальция регенерируют, расплавляя его на железном противне. Слой должен быть не толще 2 см (пары воды, испаряясь, вызывают разбрызгивание, особенно большое, если слой соли толстый). После испарения неей воды нагревание продолжают еще некоторое время (при температуре 250—300 °С). Спекушюся соль разбивают на куски и еще теплой кладут в сухую банку. Для заполнения хлоркальциевых трубок используют кусочки размером 2—5 мм.

Конго красный. Готовят 0,1%-ный раствор в воде. Раствор конго красного (для крашения). Растворяют 1 г конго красного, 1 г карбоната натрия и 10 г сульфата натрия в 400 мл воды.

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

Крахмальный клейстер. 2 г растворимого крахмала смешивают с 10 мл холодной воды и выливают эту кашку в 100 мл кипящей воды. Кипятят 5—10 мин, охлаждают, дают отстояться и, если образуется хлопьевидный осадок, сливают с него раствор (или фильтруют). Для стабилизации добавляют 0,1 г КОН или салициловой кислоты (можно также 0,01 г иодида ртути).

Лактоза, 1%-ный раствор. После приготовления кипятят несколько минут.

Меди сульфат (безводный). Медный купорос нагревают в фарфоровой или никелевой чаше на песчаной бане при постоянном перемешивании. Если температура не превышает 220 °С, получается белый или слегка желтоватый продукт (при

нагревании свыше 220 °С сульфат меди частично разлагается, приобретает серый цвет; при этом осушающая способность понижается). Высушенный сульфат меди растирают в ступке и хранят в сухой, плотно закрытой банке.

Меди (I) хлорид. Реактив можно приготовить двумя способами: а) 25 г медного купороса и 65 г хлорида натрия растворяют при нагревании в 80 мл воды, фильтруют, а затем к фильтрату добавляют раствор 7 г кристаллического сульфата натрия (или 3,5 г безводного) в 40 мл воды. С выпавшего осадка сливают воду и несколько раз промывают (декантацией) 2 н. раствором соляной кислоты до исчезновения сульфат-иона (проба с хлоридом бария), а затем спиртом. Соль сушат при 100 °С и хранят в плотно закрытых банках. Препарат очень чувствителен к окислению. Позеленевший препарат, содержащий основные соли меди (II), вновь светлеет при промывке раствором ОД н. соляной кислоты;

б) к насыщенному раствору хлорида меди (II) добавляют кусочки меди. В склянке, которую оставляют плотно закрытой на несколько дней, постепенно выпадает белый осадок. Металлическую медь выбирают пластмассовым пинцетом, а осадок обрабатывают, как описано выше.

Метиловый красный (метиловый). 0,1 г красителя растворяют в 30 мл этанола, затем добавляют воду до 50 мл. Получают 0,2%-ный раствор индикатора. Переход от красного цвета к желтому происходит при $\text{pH} = 4,2-6,2$.

Метиловый оранжевый. 0,1 г индикатора растворяют в 100 мл воды.

Натрий металлургический. Банку с натрием расплавляют с помощью паяльника, натрий режут на куски (работать в резиновых перчатках!) и помещают их в банку с керосином или вазелиновым маслом (можно также использовать ксилол, декалин, тетралин). Для работы куски натрия извлекают из-под керосина пинцетом, быстро осушают фильтровальной бумагой и сухим ножом отрезают кусочки нужной величины. Остатную часть снова помещают в банку. С отрезанного кусочка тщательно удаляют фильтровальной бумагой следы керосина, срезают тонкие корочки, а обрезки помещают в банку с натрием. Брать натрий

нужно только пинцетом. Ни в коем случае нельзя работать с натрием поблизости от водопроводного крана.

Натрия ацетат (безводный). Кристаллическую соль $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ нагревают в фарфоровой или никелевой чашке. Соль плавится в кристаллизационной воде, а по испарении большей части воды застывает. Усиливая нагревание, снова доводят соль до плавления (т. пл. 324 °С). При этом следует избегать сильного перегрева (может начаться разложение). Расплавленную соль выливают на металлическую пластинку с загнутыми краями и после остывания (теплую) измельчают в фарфоровой ступке. Хранят в плотно закрытой банке.

Натрия гидроксид (спиртовой раствор). 30 г гидроксида натрия растворяют в 30 мл воды. После охлаждения раствора добавляют этанол (ректификат) до 200 мл.

Натрия гидросульфит (натрия бисульфит) NaHSO_3 . Гидрокарбонат или кристаллический карбонат натрия заливают водой так, чтобы она чуть покрывала кристаллы, и пропускают диоксид серы до почти полного растворения кристаллов. Полученный зеленовато-желтый раствор хранят в склянке с притертой пробкой. Диоксид серы получают, добавляя по каплям серную кислоту к сульфиту натрия в колбе Вюрца с высоким отводом. В отвод желательно вложить стекловату для задержки уносимых током газа следов жидкости. В лабораториях бывает гидросульфит натрия технический — белый слеживающийся порошок со слабым запахом сернистого ангидрида. Он обладает сильными восстанавливающими свойствами даже после длительного хранения, но истинным гидросульфитом не является. Его формула $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, а правильное название дитионит натрия. С ацетоном и альдегидами осадков не образует.

Натрия гидроксид, 2 н. раствор. 84 г едкого натра (из расчета, что в нем 95% основного вещества) растворяют при перемешивании в 500 мл воды и доводят объем до 1 л.

Натрия сульфат (безводный). Реактив высушивают при 200—300 °С.

Возможна регенерация отработанного осушителя.

n-Нитрофенилдиазонийхлорид (раствор). В стакане смешивают 12,5 мл концентрированной соляной кислоты и 150 мл воды и растворяют при нагревании 7 г п-нитранилина. Раствор

охлаждают в воде со льдом до 00С и затем быстро при энергичном перемешивании приливают охлажденный раствор 3,5 г нитрита натрия в 20 мл воды. Реакционную смесь оставляют в ледяной воде на 30—40 мин. Раствор диазотированного п-нитроанилина (желтого цвета) должен быть прозрачным. В холодильнике ниже он может храниться в течение 10—12 дней.

Нитрирующая смесь. Смешивают 2 объема концентрированной азотной кислоты (ρ 1,42 г/см³) с 3 объемами концентрированной серной кислоты (ρ 1,84 г/см³), медленно добавляя серную кислоту к азотной при охлаждении и перемешивании.

Оричиный реактив. 1 г ориина растворяют в 500 мл 25%-ного раствора соляной кислоты и добавляют 20 капель 3%-ного раствора хлорида железа (III).

Реактив Селиванова. 50 мл концентрированной соляной кислоты смешивают с 50 мл воды. В 100 мл полученного раствора соляной кислоты (1:1) растворяют 0,5 г резорцина. Используют в реакциях на кетогексозы.

Реактив Толленса. К 20 мл 5%-ного раствора нитрата серебра прибавляют 10 мл 10%-ного раствора гидроксида натрия. К выпавшему осадку оксида серебра добавляют 5 мл разбавленного раствора аммиака (10 мл концентрированного раствора аммиака разбавляют 100 мл дистиллированной воды). Колбу закрывают пробкой и встряхивают. Повторяют операцию до полного растворения осадка, избегая избытка аммиака. Затем добавляют воду до объема 100 мл.

Сахароза, 1%-ный раствор. Растворяют 10 г сахарозы (или пищевого сахара) в 1 л воды, фильтруют и кипятят несколько минут.

Серебра нитрат, 0,2 н. раствор. 3,4 г нитрата серебра растворяют в 20 мл воды и доводят объем до 100 мл. Для приготовления раствора используется бидистиллят. Посуда должна быть очень тщательно отмыта от возможных органических загрязнений. Хранят раствор в темной склянке с притертой пробкой.

Серебра оксалати, регенерация. Все растворы и осадки, содержащие серебро, подлежат сбору и переработке. Ацетиленид серебра и «серебряное зеркало» растворяют в разбавленной азотной кислоте.

К остаткам серебра прибавляют раствор гидроксида натрия до щелочной реакции по фенолфталеину, нагревают на водяной бане и добавляют формалин. Через 5—15 мин выделяется темно-серый рыхлый порошок металлического серебра. Его отсасывают, промывают водой до удаления щелочи и хлорид-ионов и сушат при 100 °С. К навеске высушенного осадка прибавляют избыток азотной кислоты (1 мл азотной кислоты плотностью 1,42 г/см³ или 1,5 мл плотностью 1,31 г/см³ на 1 г серебра) и нагревают при 50 °С до растворения. Жидкость фильтруют и упаривают на водяной бане до появления кристаллической пленки. Если за это время оксиды азота не удалились полностью, добавляют воду и упаривают вновь. Упаренный раствор охлаждают, кристаллы нитрата серебра отсасывают, промывают небольшим количеством ледяной воды и сушат при 110 °С. Маточный раствор и промывные воды можно упарить и выделить дополнительное количество нитрата серебра или же слить в склянку с остатками серебра.

Серная кислота 2 н. 56 мл концентрированной серной кислоты (ρ 1,84 г/см³) медленно прибавляют к 944 мл воды.

Соляная кислота 2 н. 167 мл концентрированной соляной кислоты (ρ 1,19 г/см³) разбавляют водой до 1 л.

Углеводороды насыщенные жидкие. Образцом смеси жидких предельных углеводородов может служить петролейный эфир (кип ~ +60 °С), который представляет собой смесь углеводородов, главным образом смесь пентана и гексана. Перед работой проверяют петролейный эфир на отсутствие непредельных углеводородов реакциями с бромной водой и с раствором перманганата калия. Насыщенные жидкие углеводороды можно выделить из бензина или керосина. Для отделения насыщенных углеводородов от ненасыщенных (и от других примесей) бензин (или керосин) обрабатывают 3—4 раза концентрированной серной кислотой в делительной воронке (на 100 мл бензина или керосина берут 10 мл серной кислоты). Вначале углеводороды с серной кислотой встряхивают осторожно, затем, когда смесь перестанет разогреваться, сильно. Пары и газы выпускают, как обычно, приоткрывая кран (воронка в этот момент должна быть перевернута краном вверх). Обработку углеводородов каждой порцией серной кислоты ведут в течение 5—10 мин. После серной

кислоты углеводороды обрабатывают в той же делительной воронке 1%-ным раствором перманганата калия, к которому добавлен 5%-ный раствор карбоната натрия. В заключение их промывают водой. После отделения воды (нижнего слоя) углеводороды сливают в колбу и сушат гранулированным хлоридом кальция. Приготовленная таким способом смесь углеводородов состоит из алканов и циклопарафинов (нафтен), которые по многим свойствам похожи на алканы; в приведенных в практикуме опытах присутствие циклопарафинов не обнаруживается.

Углеводороды ненасыщенные жидкие. Для опытов с жидкими ненасыщенными углеводородами можно использовать бензин или керосин: в них содержится некоторое количество смеси алканов. Больше всего алканов в крекинг-бензине. Если бензин (керосин) не бесцветен, его перегоняют, собирая бесцветный дистиллят в широких температурных пределах.

Уксусная кислота 2 н. 116 мл ледяной уксусной кислоты разбавляют водой до 1 л.

Фелингова жидкость (реактив Фелинга). Готовят два раствора. Раствор I. 34,6 г чистого перекристаллизованного сульфата меди растворяют в воде, содержащей несколько капель серной кислоты, и разбавляют до 500 мл.

Раствор II. 173 г сетчатой соли (тартрат натрия-калия) растворяют в 200 мл воды, добавляют раствор 70 г гидроксида натрия (или 85 г гидроксида калия) в 100 мл воды и разбавляют до 500 мл.

Фелингову жидкость готовят непосредственно перед каждой лабораторной работой, смешивая равные объемы растворов I и II (исходные растворы могут храниться неограниченно долго).

Если отсутствует сетчатая соль, то для приготовления раствора II растворяют 121 г гидроксида натрия и 93,1 г чистой винной кислоты в 400 мл воды и доводят объем до 500 мл.

Фенилгидразин уксуснокислый (раствор). 10 г солинокислого фенил-гидразина и 20 г уксусной кислоты растворяют при небольшом нагревании в 200 мл воды. Теплый раствор фильтруют. (Фенилгидразин вызывает экзему, поэтому работа с ним требует соблюдения правил техники безопасности.)

Фенолфталеин. 0,2 г фенолфталеина растворяют в 165 мл спирта и добавляют 135 мл воды.

Фишера реактив. В сухую склянку из темного стекла вносят 200 мл пиридина, растворяют в нем 100 г йода и добавляют 600 мл метанола. Склянку плотно закрывают и оставляют на двое суток. Затем склянку взвешивают и помещают в баню со льдом, а через раствор пропускают диоксид серы из баллона до увеличения массы на 45—50 г. Приготовленный таким образом реактив поддерживают перед использованием не менее недели. Хранят, хорошо защищая от влаги.

Флороглюцин (раствор). 0,4 г флороглюцина растворяют в 200 мл 30%-ной соляной кислоты.

Фруктоза, 0,5%-ный раствор. После приготовления раствор кипятят.

Фурфурол. Соломенно-желтая жидкость, быстро темнеющая на воздухе. Очищают перегонкой, собирая фракцию, кипящую при 159—163 °C (т. кип. чистого фурфурола 162 °C). Окисление (потемнение) фурфурола замедляют добавкой 0,1% гидрохинона или пирогаллола.

Фуксинсернистая кислота (раствор). 0,2 г фуксина растворяют в 200 мл дистиллированной воды и вводят 2 г гидросульфита натрия и 2 мл концентрированной соляной кислоты. Если через 15—20 мин жидкость не обесцветится, то добавляют немного активированного угля, встряхивают смесь до обесцвечивания и затем фильтруют. Реактив хранят в плотно закрывающейся склянке из темного стекла. Чем меньше избыток оксида серы (IV) в реактиве, тем он чувствительнее.

Хромовая смесь (смесь Бекмана). В 100 мл воды растворяют 20 г дихромата калия и добавляют 10 мл концентрированной серной кислоты. Такая хромовая смесь (смесь Бекмана) предназначена для окисления спиртов и анилина и не годится для мытья посуды.

Щавелевая кислота, 0,01 н. В мерной колбе вместимостью 1 л растворяют в 100 мл воды 0,63 г свежеперекристаллизованной щавелевой кислоты. Затем добавляют 1 мл 30%-ной H₂SO₄ и разбавляют водой до метки.

Щейфера реактив (медно-аммиачный реактив). К раствору 10 г медного купороса в 100—200 мл воды добавляют 100 мл 2 н.

раствора гидроксида натрия. Образовавшийся осадок отсасывают, промывают несколько раз водой до отрицательной реакции на сульфат-ион и растворяют в минимальном количестве 25%-ного раствора аммиака. Часть гидроксида меди при этом должна остаться нерастворенной. Раствору дают отстояться и сливают декантацией. Эмпирическая формула реактива $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$.

Эфир абсолютный. Эфир проверяют на наличие пероксидов, встряхивая его с равным объемом 2%-ного раствора иодида калия, подкисленного разбавленной соляной кислотой. Присутствие пероксидов определяют по синей окраске водного слоя при добавлении раствора крахмала. (Подкисленный серной кислотой раствор ванадата аммония с эфиром, содержащим пероксиды, окрашивается в красный цвет, а такой же раствор дихромата калия — в синий.)

Если пероксиды отсутствуют, приступают к осушке, если они есть, от них избавляются встряхиванием раствора с порошкообразным гидроксидом калия (70 г на 1 л).

После отстаивания эфир сливают, добавляют 100 г хлорида кальция и через сутки фильтруют. Затем в эфир вносят около 5 г металлического натрия в виде тонко нарезанных листочков или проволоки, выдавливаемой из прессы. Если через 24 ч не наблюдается выделения пузырьков водорода, то осушка считается законченной, если же водород выделяется, добавляют еще 2—3 г натрия.

Эфир можно перегнать на водяной бане над натрием, предохраняя его от атмосферной влаги, но можно обойтись и без перегонки, лишь слив его в сухую склянку. Склянку с эфиром закрывают корковой пробкой с хлоркальциевой трубкой. Для предотвращения окисления можно внести несколько крупинок дифениламина или фосфорного ангидрида, или, еще лучше, несколько гранул гидроксида калия, который действует одновременно и как осушитель.

Библиографический список

1. Рево А. Я., Зеленкова В. В. Малый практикум по органической химии. М.: «Высшая школа», 2001 г.
2. Авринева А. В., Снегирева А. Я. «Лабораторный практикум по органической химии» М.: «Высшая школа», 2000 г.
3. Грандберг И. И. органическая химия. М. «Высшая школа», 2001 г.
4. Туйчиев К. Намозов М. Аловидинов А. «Органика химиядан кичик практикум». Т.: «Укитувчи», 2000 г.
5. Искандаров С, Абдусаматов А, Шоймардонов Р. Органик химия. Т.: «Укитувчи». 1979 г.
6. Артеменко А. И. Практикум по органической химии. - М.: Высшая школа, 2001.
7. Гинзбург О. Ф. Практикум по органической химии. Синтез и идентификация органических соединений. - М.: Высшая школа, 1989.
8. Гиттис С. С., Глаз А. И., Иванов А. В. Практикум по органической химии. Органический синтез. - М.: Высшая школа, 1991.
9. Грандберг И. И. Органическая химия. - М.: Дрофа, 2002.
10. Животовская Г. П., Тихонов С. С. Органическая химия и биохимия: учебное пособие. - Челябинск: Изд. ЮУрГУ, 2003.
11. Иванов В. Г., Гева О. Н., Гаверова Ю. Г. Практикум по органической химии. - М.: Академия, 2000.
12. Праншинков Н. Д. Практикум по органической химии для вузов/под ред. Успенского А. Е. - М.: Госхимиздат, 1956.
13. Реутов О. А., Курц А. Л., Бутин К. П. Органическая химия. - М.: Изд. Московского университета, 1992.
14. Реутов О. А., Курц А. Л., Бутин К. П. Органическая химия. - М.: Изд. Московского университета, 1992.
15. Тихунова И. В., Артеменко А. И., Малеванный В. А. Справочник молодого лаборанта-химика. - М.: Высшая школа, 1985.
16. Травень В. Ф. Органическая химия. В 2 т. - М.: Изд. Академкнига, 2001.
17. Токавкина Н. А. Руководство к лабораторным занятиям по биоорганической химии. - М.: Медицина, 1985.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие.....	3
Введение.....	5
I. ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ В ЛАБОРАТОРИИ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ	7
I.1. Общие правила поведения и работ	7
I.2. Правила техники безопасности	8
I.3. Правила противопожарной безопасности	11
I.4. Меры первой помощи при несчастных случаях	12
Вопросы для самоконтроля	13
II. ОСНОВНЫЕ СВЕДЕНИЯ ОБ ОБОРУДОВАНИИ	14
II.1. Химическая посуда.....	14
II.1.2. Колбы	15
II.1.3. Холодильники	17
II.1.4. Воронки.....	20
II.2. Сборка приборов для проведения синтезов.....	23
II.3. Некоторые лабораторные операции	26
II.3.1. Кристаллизация.....	26
II.3.2. Выбор растворителя	26
II.3.3. Перекристаллизация	28
II.3.4. Фильтрование.....	29
Сушка твердых продуктов синтеза	31
II.3.5. Экстракция	32
II.3.6. Перетонка с водяным паром	40
II.4. Работа с растворами веществ в органических растворителях: сушка и упаривание	41
II.5. Определение температуры плавления.....	44
II.6. Мытье и сушка химической посуды.....	44
II.7. Составление отчета о проделанной работе.....	46
III. ОСНОВНЫЕ ИСТОЧНИКИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	50
IV. КАЧЕСТВЕННЫЙ И КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ ЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ.....	51
IV.1. Физико-химические методы исследования.....	52
V. УГЛЕВОДОРОДЫ АЛИФАТИЧЕСКОГО РЯДА.....	53
V.1. Предельные углеводороды(алканы или парафины). Циклопарафины	53

V.1.1. Применение предельных углеводородов	53
Лабораторная работа №1	55
Задачи для самостоятельных решений	57
V.2. Непредельные углеводороды	59
V.2.1. Углеводороды ряда этилена(алкены, или олефины)	59
Лаборатория №2	60
Задачи для самостоятельных решений	63
V.2.2. Непредельные углеводороды ряда ацетилена(алкины)	65
Лабораторная работа №3	66
Задачи для самостоятельного решения	67
V.2.3. Диеновые углеводороды(алкадиены, или диолефины)	69
Лабораторная работа №4	69
Задачи для самостоятельного решения	70
VI. ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫЕ АЛИФАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ	72
VI.1. Моно-галогенопроизводные предельных углеводородов ...	72
V.2. Ди- и полигалогенопроизводные предельных углеводородов.....	73
V.3. Галогенопроизводные непредельных углеводородов	74
Лабораторная работа №5	75
Задачи для самостоятельных решений	77
VI. АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ	79
Лабораторная работа №6	79
Задачи для самостоятельных решений	80
VII. КИСЛОРОДОСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ	83
VII.1. Спирты	83
VII.1.1. Предельных одноатомных спиртов. Связь спиртов с углеводородами	83
VII.1.2. Высшие жирные спирты (ВЖС)	85
VII.1.3. Непредельные одноатомные спирты	85
VII.1.4. Многоатомные спирты	86
Лабораторная работа №7	87
Задачи для самостоятельных решений	89
VII.2. Альдегиды и кетоны	91
VII.2.1. Применение и получение альдегидов и кетонов.....	91
VII.2.2. Непредельные альдегиды и кетоны	93
Лабораторная работа №8	94

Задачи для самостоятельных решений	96
VII.3. Карбоновые кислоты и их производные	98
VII.3.1. Одноосновные карбоновые кислоты	98
VII.3.2. Одноосновные непредельные кислоты	100
VII.3.3. Высшие жирные кислоты(ВЖК)	101
VII.3.4. Двухосновные(дикарбоновые) предельные и непредельные кислоты	102
VII.3.5. Оксикислоты	102
Лабораторная работа №9	102
Задачи для самостоятельных решений	107
VII.3.6. Эфиры	109
VII.3.6.1. Простые эфиры (окси алкилов)	109
VII.3.7.2. Сложные эфиры органических и минеральных кислот	109
VII.3.7.2.1. Жиры и воски. Олифы	110
Лабораторная работа №10	110
Задачи для самостоятельных решений	114
VIII. УГЛЕВОДЫ	116
Лабораторная работа №	116
Задачи для самостоятельных решений	119
IX. ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ АЗОТА	121
IX.1. Нитросоединения	121
IX.2. Амины	121
IX.3. Нитросоединения ароматического ряда	121
IX.4. Ароматические амины	121
Лабораторная работа №12	121
Задачи для самостоятельных решений	123
X. АМИНОКИСЛОТЫ И БЕЛКИ	125
Лабораторная работа №13	125
Экспериментальные задачи	126
Задачи для самостоятельных решений	127
XI. ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ	129
Лабораторная работа №14	129
Экспериментальные задачи	131
Приложение	133
Библиографический список	145
АХВОРОТ RESURS MARKAZI	148

КУРБАНОВА АИПАРА ДЖОЛДАСОВНА

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Учебное пособие

Редактор: Х. Тахиров

Художественный редактор: Т. Рахматуллаев
Компьютерная верстка: А. Мухаммадиев

Лицензия издательства № 2244. 25.08.2020.

Разрешение на печать 21.08.2022.

Формат 60x84 1/16. Печать офсетная.

«Times New Roman» гарнитура. Уч. изд. л. 9,5.

Тираж 100. Заказ № 17.

Отпечатано в типографии «Book trade 2022».