

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
ВОЛЖСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ (ФИЛИАЛ)
ФЕДЕРАЛЬНОГО ГОСУДАРСТВЕННОГО БЮДЖЕТНОГО ОБРАЗОВАТЕЛЬНОГО
УЧРЕЖДЕНИЯ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«ВОЛГОГРАДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

В.В. Бурмистров

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Электронное учебное пособие



Волжский

2018

УДК 547(07)

ББК 24я73

Б 915

Рецензенты:

Инженер ПКО, ОАО «Волжский Оргсинтез», к.т.н.

Гоношилов Д.Г.,

Инженер по внедрению новой техники и технологий

ООО «МБИ-Синтез», к.х.н.

Лысых Б.А.

Издается по решению редакционно-издательского совета
Волгоградского государственного технического университета

Бурмистров, В.В.

Лабораторный практикум по органической химии. [Электронный ресурс] : учебное пособие / В.В. Бурмистров ; ВПИ (филиал) ВолгГТУ. - Электрон. текстовые дан. (1 файл: 975 КБ). – Волжский, 2018. – Режим доступа: <http://lib.volpi.ru>. – Загл. с титул. экрана.

ISBN 978-5-9948-2897-7

Учебное пособие содержит лабораторный практикум по органической химии. Предназначено для студентов очной и очно-заочной формы обучения по направлениям 18.03.01 (Химическая технология), 18.03.02 (Энерго-и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии).

Ил. 29, библиограф.; 10 назв.

ISBN 978-5-9948-2897-7

© Волгоградский государственный
технический университет, 2018

© Волжский политехнический
институт, 2018

Содержание	стр.
Введение	4
1. Техника безопасности при работе в лаборатории органической химии	4
2. Посуда и установки для проведения синтезов	11
3. Семестр № 1	17
Лабораторная работа № 1 «Качественный элементарный анализ органических соединений»	17
Лабораторная работа № 2 «Предельные углеводороды»	20
Лабораторная работа № 3 «Этиленовые углеводороды»	21
Лабораторная работа № 4 «Ацетиленовые углеводороды»	23
4. Семестр № 2	24
Лабораторная работа № 5 «Синтез 1-бромбутана»	24
Лабораторная работа № 6 «Синтез дибутилового эфира»	25
Лабораторная работа № 7 «Спирты и эфиры»	29
Лабораторная работа № 8 «Синтез ацетона окислением 2-пропанола»	36
5. Семестр № 3	40
Лабораторная работа № 9 «Альдегиды и кетоны»	40
Лабораторная работа № 10 «Карбоновые кислоты и их производные»	43
Лабораторная работа № 11 «Синтез бутилацетата»	47
Лабораторная работа № 12 «Синтез 4-(адамantan-1-ил)толуола»	50
Лабораторная работа № 13 «Синтез 4-адамантилбензойной кислоты»	50
Лабораторная работа № 14 «Синтез 1,3-дизамещенных мочеви́н и тиомочеви́н»	51
Список рекомендованной литературы	52

Введение

Данное учебное пособие представляет сборник лабораторных работ по дисциплине «Органическая химия» для студентов ВУЗов, обучающихся по направлениям 18.03.01 «Химическая технология» и 18.03.02 «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии, нефтехимии и биотехнологии».

Последовательность выполнения лабораторных работ по темам соответствует последовательности изложения соответствующего материала в лекционном курсе.

В методических указаниях приведены: техника безопасности проведения синтезов органических веществ, посуда и установки для проведения синтезов, описание синтезов, механизмы реакций и контрольные вопросы по соответствующим темам.

1. Техника безопасности при работе в лаборатории органической химии

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

Общие правила работы в лаборатории органической химии

1. К работе в лаборатории допускаются лица, прошедшие инструктаж по технике безопасности.

1. Студенты не допускаются к работе без разрешения преподавателя.

2. В лаборатории при выполнении синтезов должны находиться не менее двух человек.

3. Категорически запрещается в лаборатории принимать пищу, курить и пить воду из химической посуды.

4. В лаборатории необходимо находиться в халате, волосы должны быть забраны в пучок. В лаборатории необходимо часто мыть руки.

5. Каждый работающий должен знать месторасположение средств пожаротушения и уметь ими пользоваться.

6. Прежде чем приступить к работе, необходимо изучить свойства используемых и образующихся в процессе синтеза, а также правила техники безопасности при работе с ними.

7. На рабочем месте должны находиться только необходимые для выполнения конкретной работы реактивы, тетрадь для записей. Рабочий стол необходимо содержать в чистоте и не загромождать его.

8. Запрещается проводить опыты в грязной посуде. После выполнения работы в лаборатории необходимо тщательно вымыть посуду и сдать ее лаборанту.

9. Запрещается пробовать на вкус какие бы то ни было вещества.
10. Нельзя наклоняться над сосудом с нагревающейся жидкостью, направлять отверстие таких сосудов на себя и на других работников.
11. Категорически запрещается использовать вещества из посуды, не имеющей этикетки.
12. Определять запах вещества следует, осторожно направляя пары к себе легким движением руки и не вдыхая их полной грудью.
13. После окончания работы необходимо привести в порядок рабочее место, выключить воду, электроэнергию.
14. Запрещается оставлять без присмотра работающую установку.
15. Запрещается выливать в раковину остатки кислот, щелочей, легковоспламеняющихся и горючих жидкостей. Необходимо колбу после синтеза обмыть небольшим количеством воды и вылить её в слив под тягой.
16. Категорически запрещается нагревать жидкость в закупоренных сосудах и аппаратах. Нагревать можно в автоклаве.
17. Каждый работающий в лаборатории должен знать, где находится аптечка с медикаментами, и уметь оказать первую помощь при различных травмах.

Правила безопасности при работе с пробирками

Нагревание пробирок необходимо проводить постепенно. Отверстие пробирки должно быть направлено в сторону от себя и соседа, чтобы жидкость не попала на лицо и глаза. При нагревании пробирку следует держать в наклонном положении, непрерывно вращать и периодически осторожно встряхивать. При работе с прибором, имеющим газоотводную трубку, нужно следить, чтобы конец трубки был погружен в жидкость, через которую пробулькивает газ. Прекращать нагревание можно только после удаления конца газоотводной трубки из жидкости. Если жидкость начинает подниматься по газоотводной трубке, следует сразу опустить пробирку, чтобы уровень жидкости в ней стал ниже конца газоотводной трубки.

Правила обращения со стеклом, стеклянной посудой

1. Чтобы разрезать стеклянную трубку или палочку, необходимо надрезать их напильником, потом обернуть тряпкой это место и осторожно надломать. Края трубки отшлифовать напильником или наждачной бумагой.
2. Вставляя стеклянную трубку, холодильник, капельную воронку, термометр в пробку, нужно держать их рукой как можно ближе к вставленному концу и не вдавливать в пробку, а слегка ввинчивать. В случае применения резиновых пробок следует смазать их глицерином, а затем избыток глицерина снять тряпкой.
3. Нельзя нагревать толстостенную посуду. Для перегонки жидкостей используют специальные круглодонные колбы, например, колбы Вюрца, Кляйзена.

4. При работе с водяным холодильником необходимо постоянно контролировать непрерывность тока воды.

5. Необходимо проверить всю стеклянную посуду для синтеза на отсутствие трещин, грязи.

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

7. Перенося сосуды с горячей жидкостью, нужно держать их двумя руками: одной за дно, другой – за горловину, используя при этом полотенце.

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

9. Химическая посуда должна быть сухой и чистой, так как грязь может изменить ход реакции. Грязную посуду следует мыть сразу же после окончания работы. Для этого можно применять мыло, кальцинированную соду, моющие средства, хромовую смесь, серную кислоту, растворы щелочей. Для удаления нерастворимых в воде органических веществ применяют растворители.

10. После мытья посуды её высушивают в сушильном шкафу.

Правила работы с кислотами и щелочами

1. Неорганические кислоты: хлороводородная, азотная, серная, а также сильные органические кислоты при попадании на кожу вызывают химические ожоги. Пары кислот могут вызывать раздражение дыхательных путей. Поэтому все работы с кислотами и щелочами проводят в вытяжном шкафу в перчатках и очках.

2. Разбавлять концентрированные кислоты можно только в термостойкой посуде ***путем приливания кислоты к воде.***

3. Разлитые кислоты и щелочи засыпают песком и после этого производят уборку.

4. При ожоге кислотами необходимо быстро промыть обожженное место сильной струей воды, а затем 2 % раствором бикарбоната натрия.

5. При ожоге щелочами надо хорошо промыть обожженное место сильной струей воды, а затем 1 % раствором уксусной или борной кислот.

6. При попадании в глаза кислых или щелочных веществ, следует тотчас промыть большим количеством воды, затем соответственно раствором бикарбоната натрия или борной кислоты и обратиться к врачу.

7. Кислоты и щелочи нельзя выливать в раковину, их выливают в специальные банки, которые находятся в вытяжном шкафу.

8. При приготовлении смесей из азотной и серной кислот, необходимо при непрерывном перемешивании прилить серную кислоту в азотную.

9. При дроблении щелочи разбиваемые куски необходимо накрыть плотной тканью. Работу проводить в вытяжном шкафу, надев очки,

прорезиненный фартук, респиратор и резиновые перчатки. Щелочи брать шпателем или ложкой из фарфора.

10. Растворять щелочь из-за сильного нагрева следует в фарфоровой посуде небольшими порциями при перемешивании в вытяжном шкафу.

Правила работы с металлическим натрием

1. Металлический натрий воспламеняется при соприкосновении с водой, кислотами, галогенопроизводными и другими веществами.

2. Металлический натрий хранят под слоем керосина или вазелинового масла в банке, закрытой корковой пробкой.

3. Перед употреблением кусочки натрия обсушивают между листками фильтровальной бумаги, очищают от слоя оксида сухим ножом и помещают только в сухую посуду.

4. Работать с натрием только в очках и в перчатках, Кусочки натрия брать пинцетом или щипцами.

5. Резать натрий только на сухой бумаге, сухим ножом.

6. Нельзя использовать натрий для осушения галогеналкилов, карбонильных соединений, кислот, спиртов, нитросоединений.

7. Нельзя проводить реакции с натрием на кипящей водяной бане; в этих случаях следует применять песчаную или масляную баню.

8. Категорически запрещается выбрасывать обрезки натрия в раковину или оставлять их на столе открытыми, следует сразу же помещать их в банку с керосином. Обрезки уничтожают, растворяя в спирте.

9. Загоревшийся натрий следует гасить сухим хлоридом натрия.

Правила работы с токсичными веществами

Большинство химических соединений более или менее токсичны. Поэтому каждый приступивший к синтезу должен хорошо знать токсичные свойства тех веществ, с которыми он работает, и, если возникает необходимость, уметь оказать помощь пострадавшему. В общем виде по степени вредности для человеческого организма химические вещества подразделяют на четыре класса опасности (самый опасный – 1-й, наименее опасный – 4-й класс). Вредность многих органических соединений определяется не только величиной ПДК их паров, но и летальными дозами при попадании их в желудочно-кишечный тракт и кровеносную систему, а также кожно-нарывным действием.

Правила безопасности работы с легковоспламеняющимися и взрывоопасными жидкостями.

В органическом синтезе часто используются огнеопасные растворители: эфиры, спирты, ацетон и другие вещества. Пары этих соединений могут образовывать с воздухом взрывоопасные смеси, поэтому при работе с ними требуется особая осторожность. В зависимости от температуры вспышки ($t_{\text{всп.}}$) в открытом тигле легковоспламеняющиеся жидкости (ЛВЖ) разделяются на три группы: особо опасные ($t_{\text{всп.}}$ до -13°C), постоянно опасные (от -13 до 27°C) и опасные при повышенной температуре (от 27 до 66°C).

К первой группе относятся: ацетон, бензин, гексан, диэтиламин, диэтиловый эфир, петролейный эфир, тетрагидрофуран.

Ко второй группе относятся: метиловый, этиловый, изопропиловый и трет-бутиловый спирты, гептан, диоксан, дихлорэтан, пиридин, толуол, триэтиламин, этилацетат.

К третьей группе относятся: бензилхлорид, бутиловый спирт, диметилсульфат, уксусный ангидрид, хлорбензол, циклогексанол.

При работе с ними необходимо выполнять следующие правила:

1. Нельзя держать эти жидкости вблизи огня или нагревательных приборов.

2. Нельзя нагревать сосуд с такими веществами на открытом огне, на сетке, вблизи огня или в открытых сосудах. Для этой цели следует пользоваться водяной баней с обратным водяным холодильником.

3. Нельзя хранить эти вещества в тонкостенной посуде с плотно закрытой пробкой.

4. Нельзя эти жидкости выливать в раковину. Отходы ЛВЖ собирают в специальную емкость.

5. Нельзя держать на рабочем месте большие количества этих веществ.

6. Перегонку их необходимо проводить на специальном лабораторном столе, пользуясь водяной баней и холодильником Либиха. ***При работе с диэтиловым эфиром водяную баню следует нагревать вдали от места перегонки.***

7. Нельзя перегонять долго хранившиеся некоторые вещества (диэтиловый эфир, диоксан, тетрагидрофуран) без предварительной проверки на присутствие пероксидов. Для обнаружения пероксидов: несколько миллилитров вещества встряхивают с равным по объему количеством 2 %-го раствора иодида калия, подкисленного разбавленной хлороводородной кислотой; при наличии пероксидов эфирный слой окрашивается в бурый цвет, а добавление раствора крахмала дает сине-фиолетовое окрашивание.

8. Нельзя проводить перегонку досуха, так как многие вещества образуют пероксиды, и может произойти взрыв.

9. Во избежание отравления нельзя вдыхать пары ЛВЖ.

10. Если в лаборатории пролито значительное количество ЛВЖ, то необходимо погасить все горелки и нагревательные приборы, открыть окна и

засыпать пролитую жидкость песком. После полного впитывания жидкости массу собирают пластмассовым совком в ведро и выносят в безопасное место для сжигания.

Правила безопасности при возникновении пожара.

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

2. При загорании электрических проводов нужно немедленно выключить ток и тушить загоревшиеся провода сухими огнетушителями (***применение воды и пенных огнетушителей недопустимо***); вызвать электрика.

3. Растворимые в воде огнеопасные вещества (спирты, ацетон и др.) можно тушить водой.

4. Если горит нерастворимое в воде вещество (например, диэтиловый эфир, бензол, бензин), то воду применять для тушения пожара нельзя, так как он не только не будет ликвидирован, но даже может усилиться. В этом случае пламя следует тушить песком или огнетушителем, или противопожарным одеялом.

5. При воспламенении ЛВЖ в каком-либо сосуде его накрывают противопожарным одеялом, чтобы перекрыть доступ воздуха к горячей жидкости.

6. Пожары, вызванные возгоранием щелочных металлов, нельзя тушить ни водой, ни углекислотными огнетушителями. Применяют сухой песок.

7. В случае воспламенении одежды на человеке нужно немедленно набросить на него асбестовое одеяло или огнестойкую накидку. Пострадавший не должен бегать, метаться, так как это способствует горению.

Оказание первой помощи при несчастных случаях.

1. О травмах, ожогах, отравлениях необходимо срочно сообщать преподавателю.

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

3. При химических ожогах нужно быстро промыть пораженный участок кожи спиртом, затем провести обработку как при термическом ожоге.

4. При ожогах бромом следует смыть бром струей воды в течение 15 минут или спиртом, затем смазать мазью от ожогов.

5. При ожогах фенолом необходимо промыть пораженное место струей воды, затем смазать мазью от ожогов.

6. При ожогах концентрированными кислотами промывают обожженное место сильной струей воды, а затем 1 %-м раствором гидрокарбоната натрия. При попадании кислот в глаза следует сразу же промыть глаза водой в течение 10-15 минут, затем 1 %-м раствором гидрокарбоната натрия, потом водой. Потом обратиться к врачу.

7. При ожогах щелочами пораженное место следует промыть струей воды в течение 10-15 минут, затем накладывать на него примочки из 2 %-го раствора уксусной или лимонной кислоты. При попадании щелочи в глаза их следует промыть 1-2 %-м раствором борной кислоты.

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

9. При поражении электрическим током следует отключить электроэнергию общим рубильником. Находящемуся в сознании пострадавшему необходимо обеспечить покой и чистый воздух. При прекращении дыхания и сердечной деятельности следует применять искусственное дыхание и непрямой массаж сердца до прибытия «скорой помощи».

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

11. При случайном попадании токсичных веществ внутрь рекомендуется вывести пострадавшего на чистый воздух, вызвать рвоту, давая пострадавшему пить большое количество теплой воды с несколькими каплями нашатырного спирта, и обратиться к врачу.

2. Посуда и установки для проведения синтезов

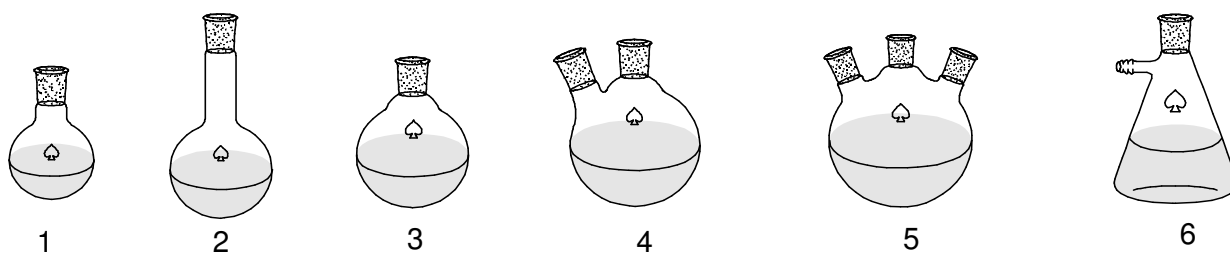


Рис.1 Реакционные колбы

1,2,3 – круглодонные колбы; 4- двугорлая колба; 5 – трехгорлая колба; 6 – колба

Бунзена

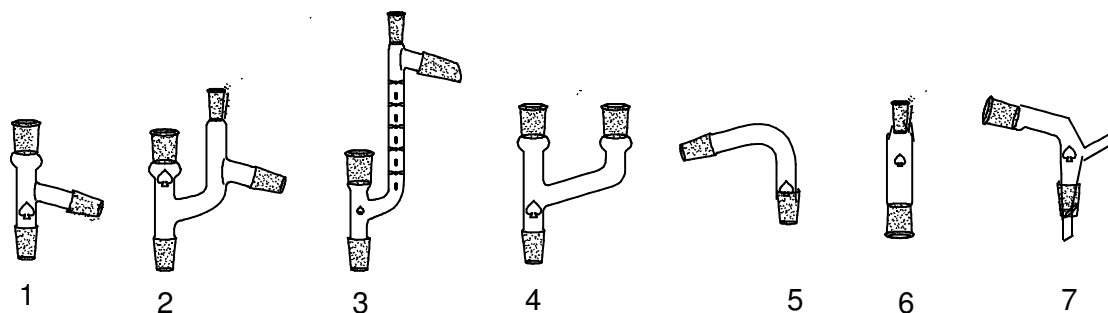


Рис.2. Насадки, переходы, алонжи:

1- насадка Вюрца; 2 – насадка Кляйзена; 3- насадка Кляйзена с дефлегматором; 4 – форштосс с двумя горловинами; 5 – изгиб; 6 – переход; 7 – алонж;

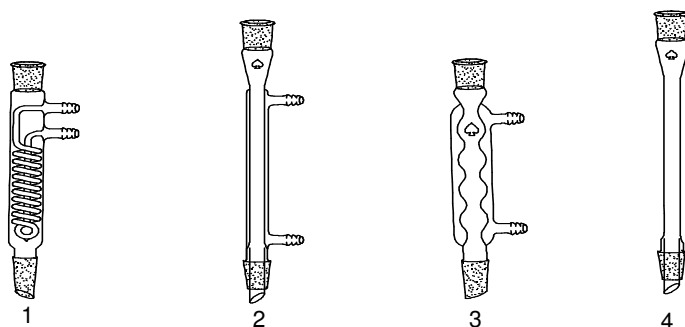


Рис.3. Холодильники:

1 – спиральный; 2 – холодильник Либиха; 3 – шариковый; 4 – воздушный.

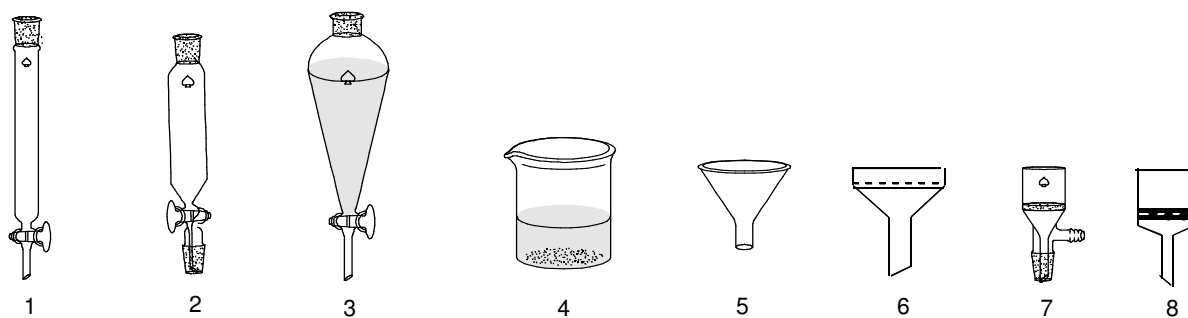


Рис. 4. Воронки

1,2,3 – делительные или капельные воронки; 4 – стакан; 5 – химическая воронка; 6 – воронка Бюхнера; 7 – воронка Шотта на шлифах; 8 – воронка Шотта.

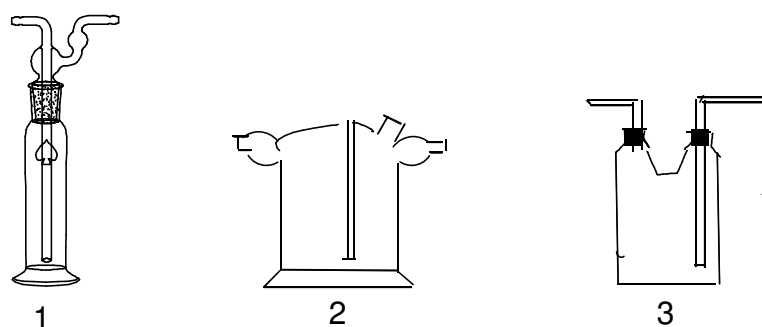


Рис. 5. Поглотительные (предохранительные) склянки:

1 – склянка Дрекслея; 2 – склянка Тищенко; 3 – склянка Вульфа.

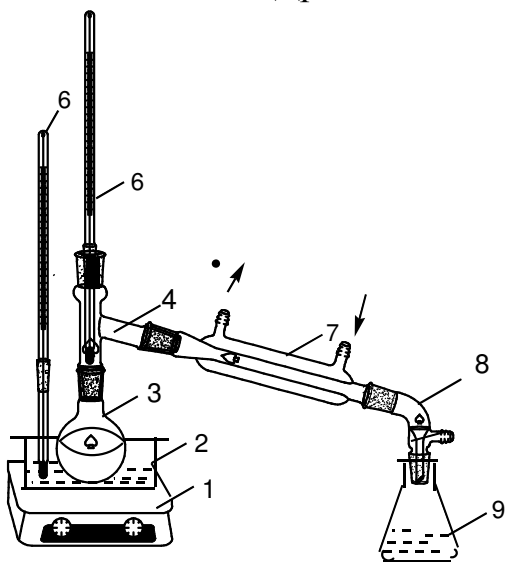


Рис. 6. Прибор для простой перегонки

1 – плитка; 2 – песчаная или водяная баня; 3 – круглодонная колба; 4 – насадка Вюрца;

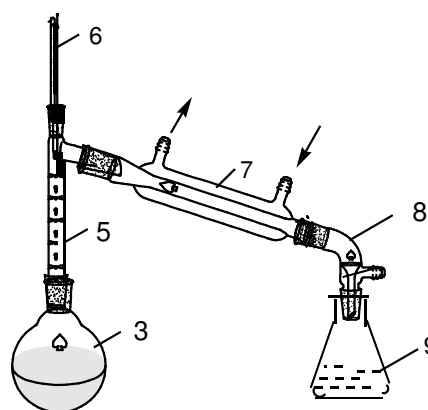


Рис. 7. Прибор для перегонки с дефлегматором

5 – дефлегматор с насадкой; 6 – термометр; 7 – холодильник Либиха; 8 – алонж; 9 - приемник.

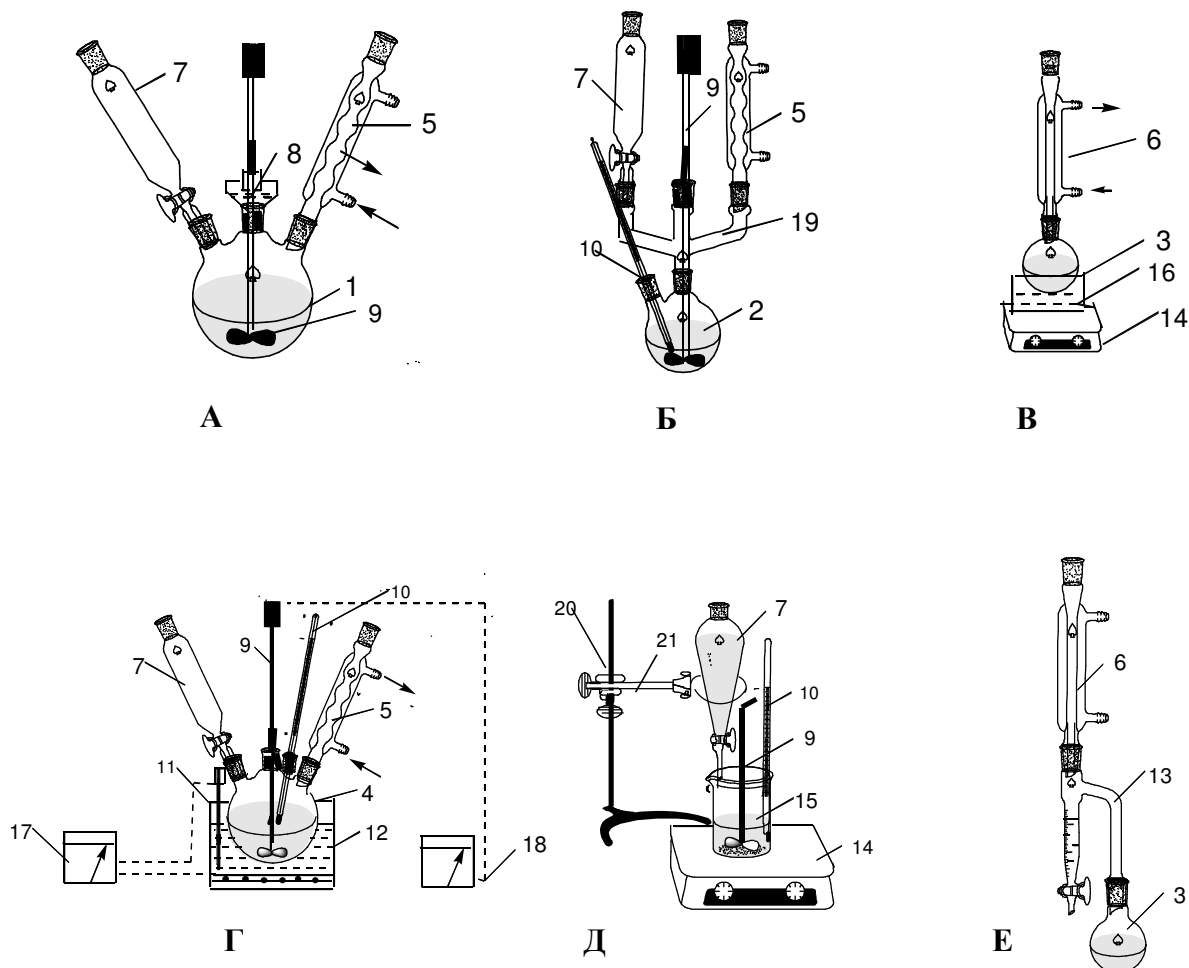


Рис. 8. Установки для проведения синтезов

1 – трехгорлая колба; 2- двугорлая колба; 3- круглодонная колба; 4 – четырехгорлая колба; 5 – шариковый холодильник; 6 – холодильник Либиха (обратный); 7 – капельная воронка; 8 – глицериновый затвор; 9 – мешалка; 10 – термометр; 11 – контактный термометр; 12 – масляная баня; 13 – насадка Дина-Старка; 14 – плитка; 15 – реакционный стакан; 16 – песочная баня; 17 – прибор для измерения температуры; 18 – прибор для регулирования скорости вращения мешалки; 19 – трехроговой форштосс; 20 – штатив; 21 – лапка.

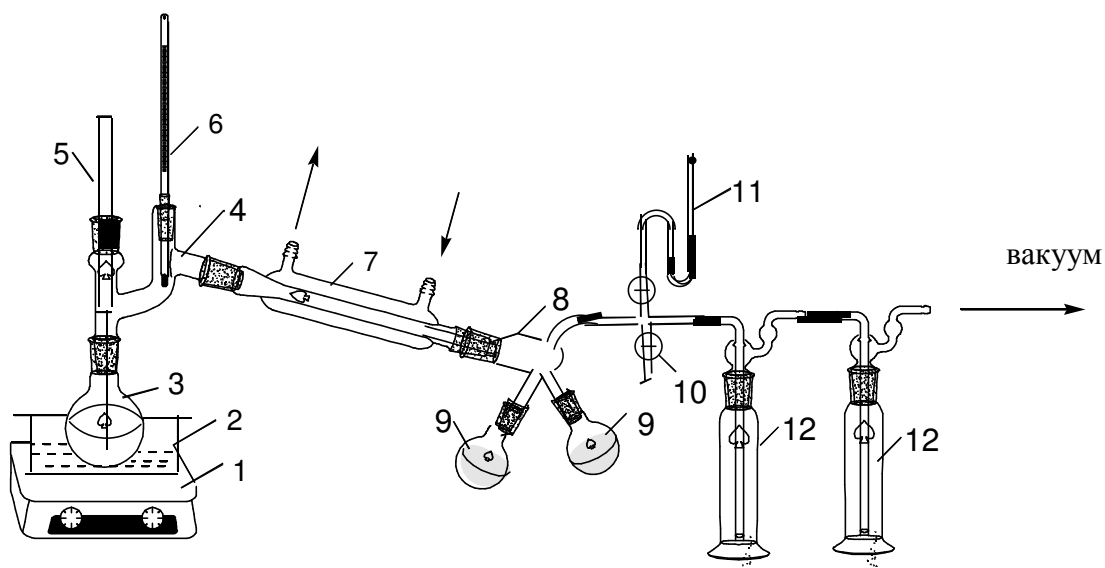


Рис. 9. Прибор для перегонки в вакууме

1 – плитка; 2 – масляная или водяная баня; 3 – круглодонная колба; 4 – насадка Кляйзена; 5 – капилляр; 6 - термометр; 7 – холодильник Либиха; 8 – алонж типа «паук»; 9- круглодонные приемники; 10 – трехходовой кран; 11 – манометр; 12 – предохранительные склянки (склянка Дрекслея).

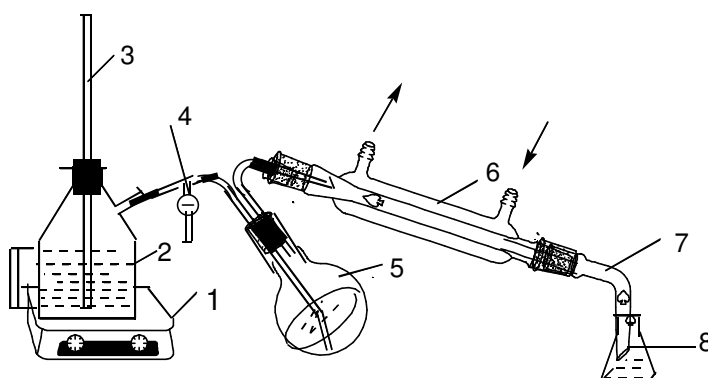


Рис 10. Прибор для перегонки с водяным паром

1 – плитка; 2 – парообразователь; 3 – стеклянная трубка; 4 – трехходовой кран; 5 – круглодонная колба; 6 – холодильник (водяной или воздушный); 7 – алонж; 8 – приемник.

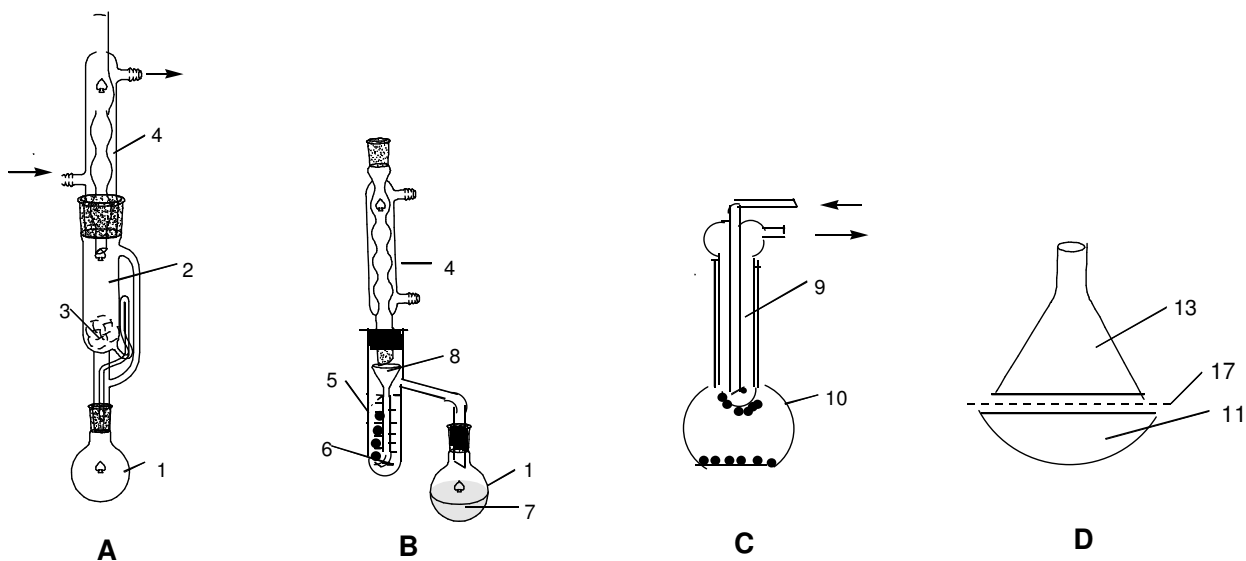


Рис. 11. Приборы для выделения веществ

A – аппарат Сокслета; **B** – прибор для непрерывной экстракции растворов; **C** – прибор для возгонки с пальцеобразным холодильником; **D** – прибор для возгонки из фарфоровой чашки.

1 – круглодонная колба; 2 – экстрактор; 3 – гильза; 4- шариковый холодильник; 5 - пробирка; 6 – экстрагируемый раствор; 7 – растворитель; 8 – воронка; 9 – пальцеобразный холодильник; 10 – плоскодонная колба; 11 – фарфоровая чашка; 12 – фильтровальная бумага с отверстиями; 13 – воронка.

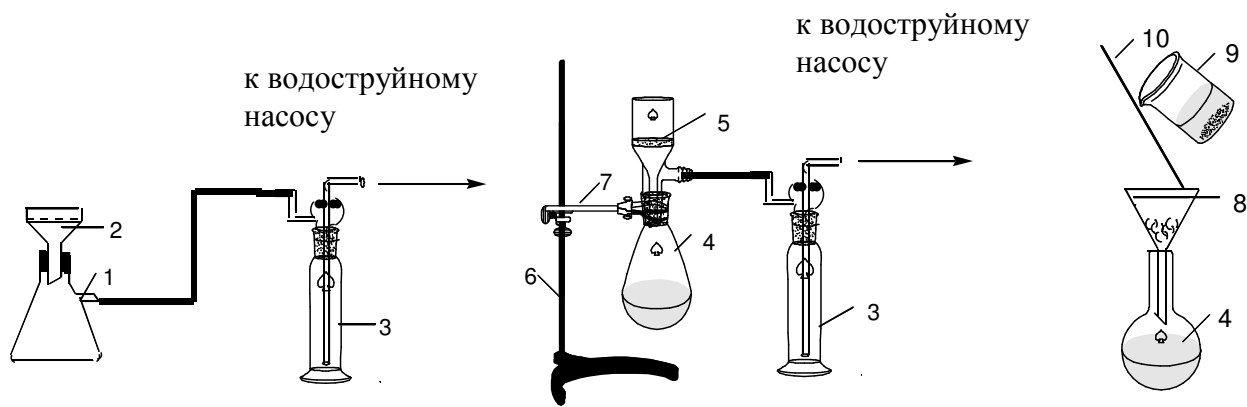


Рис.12. Установки для выделения осадка

1- колба Бунзена; 2 – воронка Бюхнера; 3 – предохранительная склянка Дрекслея; 4 – колба; 5 – воронка Шотта; 6- штатив; 7 – лапка; 8 – химическая воронка; 9 – стакан; 10 – стеклянная палочка.

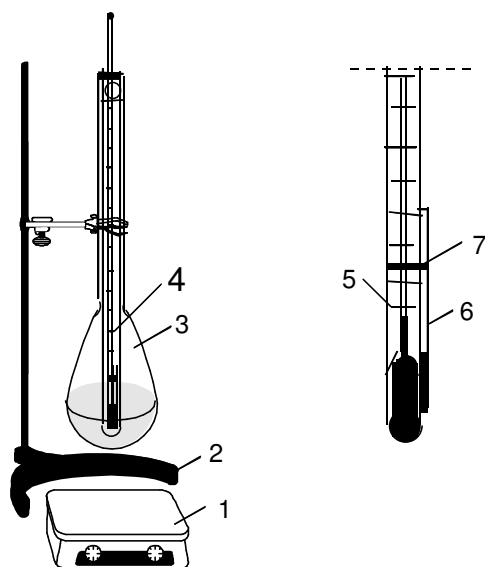


Рис. 13. Прибор для определения температуры плавления:
 1- плитка; 2 – штатив; 3 – колба, наполненная глицерином или H_2SO_4 ; 4- термометр с капилляром; 5 – термометр; 6 – капилляр с веществом; 7 – резинка для крепления капилляра к термометру.

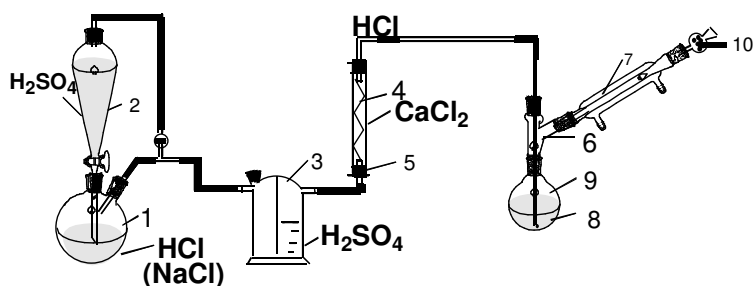


Рис. 14. Установка для получения хлористого водорода и пропускание его через реакцию смесь:
 1 – круглодонная колба;
 2 – капельная воронка;
 3 – поглотительная склянка Тищенко;
 4 – стеклянная колонка с осушителем;
 5 – стеклянная вата; 6 - двуроговый форштосс;
 7 - холодильник водяной или воздушный;
 8 – реакция масса;
 9 – реакция колба; 10 – хлоркальцевая трубка.

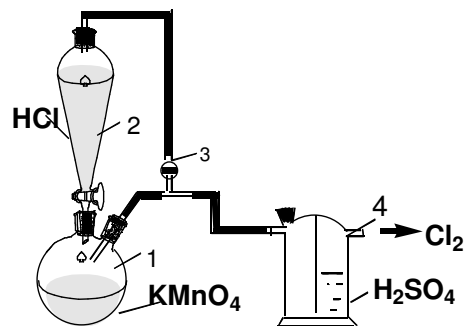


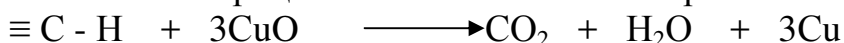
Рис. 15. Установка для получения хлора
 1 - круглодонная колба;
 2 - капельная воронка;
 3 - двухходовой кран;
 4 - склянка Тищенко.

3. Семестр №1
Лабораторная работа № 1
«Качественный элементный анализ органических соединений»

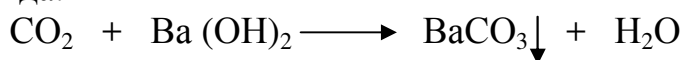
Открытие углерода и водорода

Для открытия углерода и водорода используется реакция окисления органического соединения свежепрокаленной окисью меди CuO.

Схематично процесс окисления можно выразить так:



Для открытия CO₂ используют реакцию с баритовой водой, дающей белый осадок углекислого бария при пропускании через неё углекислого ангидрида.



Для открытия воды используют безводный медный купорос, который при попадании на воду синее, образуя кристаллогидрат.

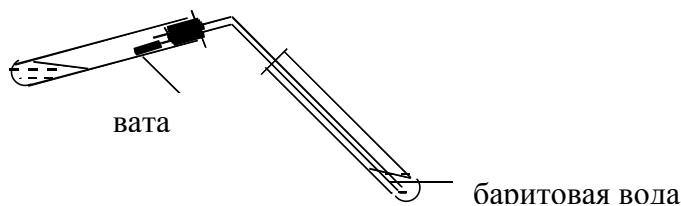
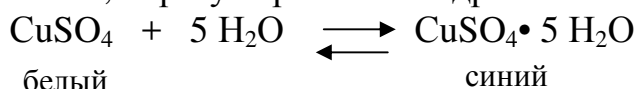


Рис. 16. Определение С и Н

Реактивы: оксид меди, свежепрокаленный; баритовая вода; сернокислая медь, безводная.

Посуда и приборы: пробирки - 3 шт.; газоотводная трубка – 1 шт.; ступка с пестиком- 1 шт; зажим деревянный для пробирки – 1 шт; очки защитные.

Свежепрокаленный оксид меди (2-3 г) смешивают в ступке с 0,5 г исследуемого вещества. Смесь помещают в тугоплавкую пробирку. В верхнюю часть пробирки помещают небольшой комочек ваты, на который тонким слоем насыпают обезвоженный порошок медного купороса. Пробирку закрывают пробкой с газоотводной трубкой, конец которой помещают в пробирку с баритовой водой. Пробирку со смесью нагревают осторожно пламенем горелки. Через несколько секунд из газоотводной трубки начнут выделяться пузырьки газа. Как только баритовая вода помутнеет, пробку удаляют. Пробирку продолжают нагревать до тех пор, пока пары воды не достигнут белого порошка медного купороса и не вызовут его посинения вследствие образования кристаллогидрата.

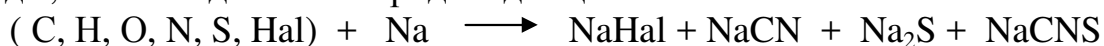
Качественные реакции на галогены

Проба Бейльштейна. Медную проволоку диаметром 1-2 мм с маленькой петлей на конце прокаливают на горелке до исчезновения окрашивания

пламени. Проволока покрывается черным **налетом оксида** меди. После охлаждения проволоки захватывают немного исследуемого вещества кончиком проволоки с петлей и вносят в пламя горелки. Если в веществе есть галоген, то пламя окрашивается в красивый зеленый или голубовато-зеленый цвет за счет образования летучих галогенидов меди.

Открытие азота и серы

Для обнаружения этих элементов органические соединения сплавляют со щелочными металлами (проба Лассеня). При этом образуются цианиды, сульфиды, галогениды а также роданиды щелочных металлов.



Реактивы: натрий металлический; свинец азотнокислый, 10 %-ный раствор; гидроксид натрия, 40%-ный раствор; нитропруссид натрия, 1 %-ный раствор; железо сернокислое; соляная кислота, 10 %-ный раствор; хлорид железа, 10% - ный раствор; серебро азотнокислое, 1 %-ный раствор.

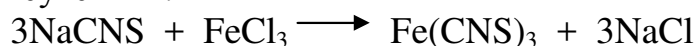
Посуда и приборы: пробирки- 10 шт.; очки защитные; штатив для пробирок.

Сплавление с металлическим натрием (применять очки!)

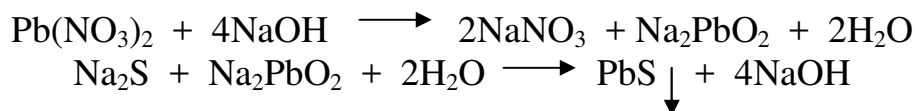
В узкую сухую пробирку помещают несколько кристаллов или 5-8 капель исследуемого вещества. Держа пробирку наклонно, в нее кладут немного выше исследуемого вещества кусочек очищенного металлического натрия величиной с пшеничное зерно. Нагревают натрий до его расплавления. Затем поворачивают пробирку вертикально, чтобы капля горячего натрия упала на вещество (осторожно, вспышка!). Потом смесь нагревают до красного каления. Горячую пробирку быстро опускают в ступку с 5-6 мл дистиллированной воды так, чтобы пробирка растрескалась. Операцию по сплавлению с металлическим натрием следует проводить в вытяжном шкафу и работать в защитных очках.

Черные кусочки плава хорошо измельчают пестиком, переливают содержимое ступки в пробирку и нагревают до кипения. Щелочную жидкость отфильтровывают через складчатый фильтр (щелочной раствор) и используют для открытия серы и азота.

Проба 1. Проба на серу и азот. К 1 мл щелочного раствора прибавляют 1 мл разбавленной соляной кислоты и несколько капель раствора хлорного железа. Образование красной окраски свидетельствует о наличии серы и азота при их совместном присутствии:



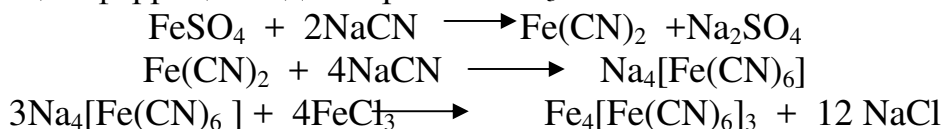
Проба 2. Проба на серу. а) К 1 мл 10 % раствора азотнокислого свинца приливают раствор едкого натра по каплям до растворения первоначально образующегося гидроксида свинца и затем добавляют несколько капель щелочного раствора. При наличии серы выпадает осадок сульфида свинца черного цвета.



б) К 1 мл щелочного раствора добавляют 1-2 капли свежеприготовленного 1 % раствора нитропруссид натрия. В присутствии серы появляется ярко-фиолетовая окраска:



Проба 3. Проба на азот. В пробирку наливают 2-3 мл щелочного раствора, прибавляют несколько кристаллов сернокислого железа, 1-2 капли раствора FeCl_3 , кипятят 1-2 минуты, потом раствор охлаждают. Раствор подкисляют разбавленной соляной кислотой. Появление синего или зеленого окрашивания указывает на присутствие азота в исследуемом веществе. При большом содержании азота выпадает осадок берлинской лазури синего цвета в результате реакции ферроцианида натрия с FeCl_3 :



Проба 4. Проба на галоген. 2-3 мл щелочного раствора подкисляют концентрированной азотной кислотой и кипятят 5 минут для удаления сероводорода и цианистого водорода. После охлаждения раствора прибавляют несколько капель раствора азотнокислого серебра. Образование белого осадка свидетельствует о наличии атомов хлора, а желтого осадка о наличии брома или йода.



Лабораторная работа № 1 оформляется в виде опытов, где описывается опыт, его наблюдения; дается рисунок, если он есть; даются уравнения; заканчивается лабораторная работа выводом.

Контрольные вопросы по теме: «Идентификация органических соединений».

1. Общие принципы и последовательность полного систематического анализа органических веществ.

2. Качественные методы определения элементов в органических веществах: углерода, водорода, азота, серы, галогенов.

3. Определение физических констант органических веществ: температуры кипения и плавления, плотности, показателя преломления.

4. Физико-химические методы идентификации органических веществ: электронная спектроскопия, инфракрасная спектроскопия, спектроскопия ЯМР, масс – спектроскопия.

Лабораторная работа №2 «Предельные углеводороды»

В пробирку, снабженную пробкой с газоотводной трубкой, поместите смесь равных весовых частей обезвоженного /сплавлением/ уксуснокислого натрия и натронной извести на высоту около 10 мм (рис.17).

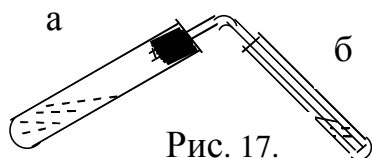


Рис. 17.

Держа пробирку в горизонтальном положении, нагрейте ее в пламени микрогорелки и подожгите газообразный метан, выделяющийся из отверстия пробирки (вначале

отводную трубку можно удалить). Обратите внимание на то, что метан горит несветящимся пламенем. Иногда оно бывает окрашено в желтый цвет за счет натрия, содержащегося в стекле. Не следует путать термин «несветящийся» с термином неокрашенный, т.е. бесцветный. Пламя может быть несветящимся и в то же время иметь цвет, т.е. быть окрашенным в голубоватый, желтоватый цвет и т.д.

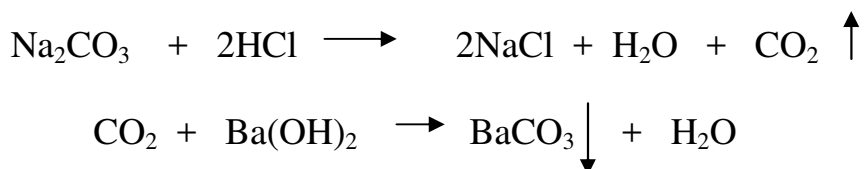
Убедившись, что метан горит, сейчас же опустите конец газоотводной трубки в пробирку с заранее приготовленным раствором марганцевокислого калия. Возьмите для этого 1 каплю 0,1н KMnO_4 и 5 капель воды. Убедившись, что при пропускании метана обесцвечивания раствора не происходит (так как метан в данных условиях не окисляется) немедленно опустите конец газоотводной трубки в третью пробирку, предварительно, поместив в эту пробирку 5 капель бромной воды. Обесцвечивания желтой окраски бромной воды не происходит: метан в данных условиях не реагирует с бромом, ибо он является предельным, насыщенным углеводородом. Подобно метану и другие предельные углеводороды не реагируют с марганцевокислым калием и бромной водой, поэтому их называют также парафинами.

Из данного опыта мы могли убедиться, что при нагревании уксуснокислого натрия с едким натром (практически берется натронная известь, т.е. смесь едкого натра и гидроксида кальция, так как чистый едкий натр разъедает стекло при нагревании), происходит образование метана. Получение метана можно выразить уравнением:



Одновременно образуется углекислый натрий, наличие которого можно обнаружить, если после остывания пробирки добавить в нее 2-3 капли 2н HCl . Выделяются пузырьки CO_2 . Если быстро соединить пробирку с газоотводной

трубкой и опустить конец ее в заранее приготовленную пробирку с 2-3 каплями насыщенного раствора гидроксида бария $\text{Ba}(\text{OH})_2$, можно заметить помутнение баритовой воды вследствие выделения белого осадка BaCO_3 .



Лабораторная работа №3 «Этиленовые углеводороды»

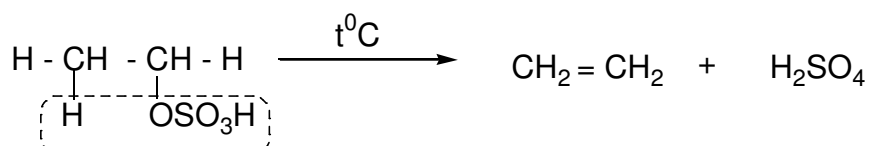
В пробирку «а» поместите 8 капель концентрированной серной кислоты, 4 капли этилового спирта и несколько крупинок окиси алюминия Al_2O_3 в качестве катализатора. Закройте пробирку а пробкой с газоотводной трубкой и конец ее опустите в пробирку «б» с 4 каплями насыщенной бромной воды. Нагревайте пробирку «а» на пламени микрогорелки. Убедившись, что бромная вода быстро обесцвечивается, немедленно опустите конец газоотводной трубки в заранее приготовленную пробирку «б» с 1 каплей 0,1н раствора KMnO_4 и 5 каплями воды, продолжая нагревание пробирки «а». Обратите внимание на быстрое обесцвечивание розового раствора марганцевокислого калия. Тотчас же удалите пробирку «б» и подожгите газообразный этилен у конца газоотводной трубки. Убедитесь в том, что он горит, причем горит светящимся пламенем.

Разберемся в ходе проделанных реакций. При взаимодействии этилового спирта и концентрированной серной кислоты происходит выделение воды так же, как при образовании соли при смешении основания и кислоты. Подучается сложный кислый этиловый эфир серной кислоты, аналогичный кислой соли серной кислоты:



Эфиры серной кислоты подобны солям, ее называют также сульфатами. Например, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_3\text{H}$ называют этилгидросульфатом; $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{SO}_2$ диэтилсульфатом.

При нагревании сложного кислого эфира остаток серной кислоты отщепляет атом водорода, стоящий у соседнего атома углерода. При этом регенерируется серная кислота и выделяется газообразный этилен.



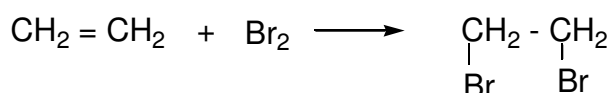
Таким образом, серная кислота в два приема отнимает от этилового спирта молекулу воды.

Подтверждением этого служит пример каталитической дегидратации спирта при пропускании его паров через нагретую до 350°C трубку, наполненную, например, оксидом алюминия.

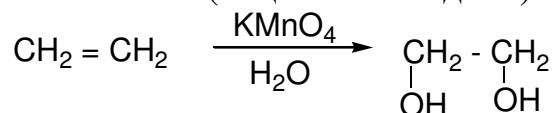
Получение этилена из этилового спирта является частным случаем получения непредельных углеводородов из спиртов. Напишите, например, получение бутилена из бутилового спирта.

В отличие от предельных, насыщенных углеводородов ряда метана общей формулой C_nH_{2n+2} , углеводороды ряда этилена с общей формулой C_nH_{2n} содержат на 2 атома водорода меньше и являются непредельными, ненасыщенными соединениями.

Согласно распространенным в настоящее время электронным представлениям, двойная связь осуществляется, помимо прочной σ -связи, малоустойчивой π -связью. Она легко разрывается, и по месту разрыва происходит присоединение различных элементов: брома, кислорода и т.д. Например, из этилена при действии брома получается дибромэтан:

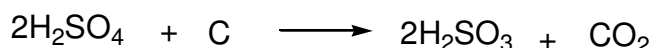


Присоединение брома мы легко можем наблюдать по быстрому исчезновению желтой окраски бромной воды. Аналогично происходит присоединение кислорода при добавлении марганцевокислого калия. В водной среде наряду с кислородом этилен присоединяет молекулу воды и образует двухатомный спирт этиленгликоль (вицинальный диол):

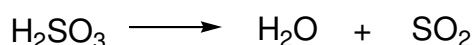


При этом, естественно, происходит разрушение марганцевокислого калия, обнаруживающееся по исчезновению розовой окраски раствора. Розовый раствор марганцевокислого калия и желтый раствор брома (бромная вода) являются реактивами на двойную связь.

При нагревании смеси спирта с концентрированной серной кислотой, особенно без катализатора, обычно наблюдается почернение смеси, вызванное обугливанием органического соединения. При этом серная кислота частично восстанавливается выделяющимся молекулярным углеродом до сернистой кислоты:



Образующаяся сернистая кислота легко разлагается, давая сернистый ангидрид и воду:



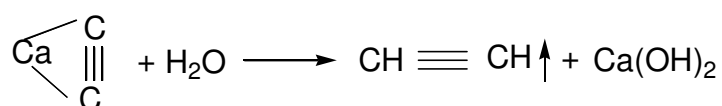
Сернистый ангидрид, с одной стороны, мешает горению этилена, а с другой – сам может обесцвечивать розовый раствор марганцевокислого калия. При получении этилена в присутствии оксида алюминия не происходит почернение (обугливание) смеси и, следовательно, образование оксида серы (IV) исключается.

Лабораторная работа №4 «Ацетиленовые углеводороды»

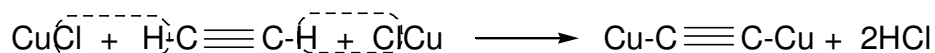
В пробирку «а» поместите маленький кусочек карбида кальция CaC_2 . Добавьте 2 капли воды. Немедленно начинается выделение газообразного ацетилена. Обратите внимание на характерный запах технического ацетилена, обусловленный наличием ядовитых примесей (фосфористого водорода PH_3). Химически чистый ацетилен не имеет запаха. Зажгите ацетилен у отверстия пробирки. Убедившись, что он горит светящимся или даже коптящим пламенем. Потушите огонь. Закройте отверстие пробирки пробкой с газоотводной трубкой и конец трубки погрузите в пробирку «б» с 5 каплями воды, подкрашенной 1 каплей 0,1 н KMnO_4 . Розовый раствор быстро обесцвечивается. Добавьте в пробирку «а» с CaC_2 еще 2 капли воды и опустите конец в пробирку с каплями бромной воды. Вода обесцвечивается. Потом введите в отверстие пробирки полоску фильтровальной бумаги, смоченной бесцветным аммиачным раствором однохлористой меди CuCl . Появляется красновато-коричневое окрашивание вследствие образования ацетиленида меди: $\text{Cu-C}\equiv\text{C-Cu}$.

В пробирку «а» по окончании выделения ацетилена добавьте 1 каплю спиртового раствора фенолфталеина. Появляется ярко-красное окрашивание.

При действии воды на карбид кальция происходит экзотермическая реакция:



Наличие гидроксида кальция доказывается покраснением спиртового раствора фенолфталеина. Наличие ацетилена обнаруживается по его горению и образованию ацетиленида меди.

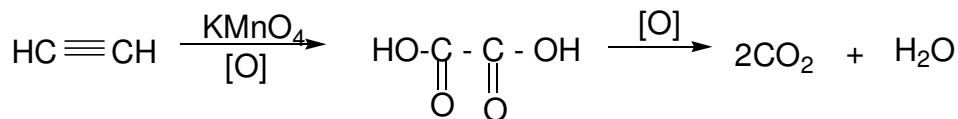


Ацетиленид меди образуется в присутствии аммиака. Аммиак необходим для связывания выделяющегося при реакции хлористого водорода. Реакция эта очень чувствительна, ее применяют для открытия следов ацетилена в воздухе цехов промышленных предприятий, пользующихся ацетиленом.

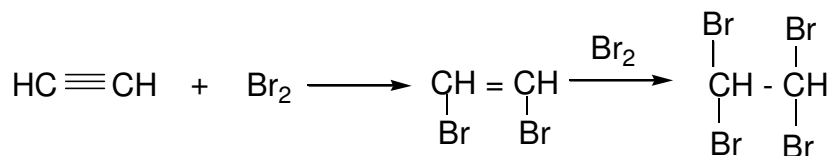
Ацетиленид меди требует осторожного обращения. В высушенном виде он очень опасен, так как взрывается при ударе или нагревании.

Непределенный характер ацетилена, обусловленный, согласно электронным представлениям, двумя непрочными π -связями, обнаруживается по обесцвечиванию розового раствора марганцевокислого калия и желтого

раствора бромной вода. В условиях опыта в первом случае происходит окисление ацетилена по месту разрыва π -связей с промежуточным образованием щавелевой кислоты, которая дальше окисляется до углекислого ангидрида:



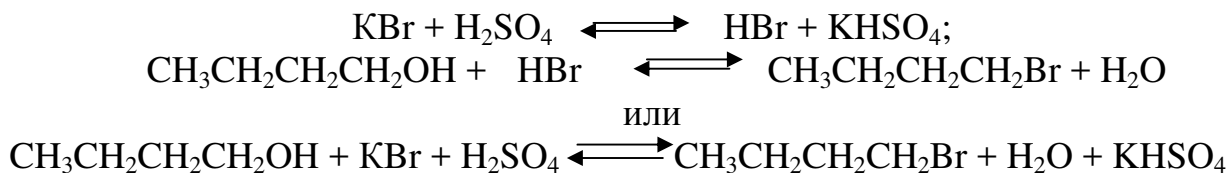
Во втором случае по месту разрыва π -связей присоединяется бром с образованием тетрабромэтана:



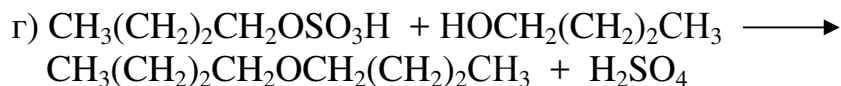
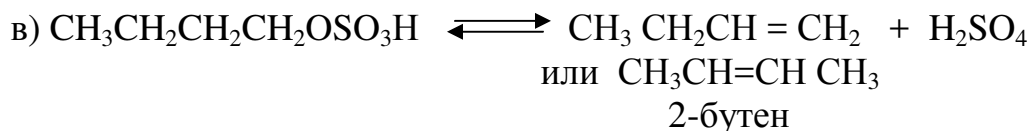
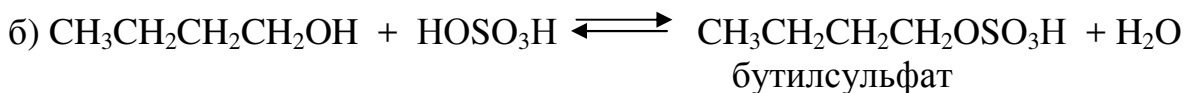
3. Семестр № 2

Лабораторная работа № 5 «Синтез 1-бромбутана»

Основные реакции:



Побочные реакции:



Лабораторная работа № 6 «Синтез дибутилового эфира»

Реактивы: н-бутиловый спирт (99,5 %) (3 мл); бромид калия 4,3 г; серная кислота 5 мл ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$); прокаленный хлористый кальций.

Посуда и оборудование: колба круглодонная (100 мл); насадка Вюрца; холодильник Либиха; алонж; термометр (до 150°C); делительная воронка; колбы конические плоскодонные 2 шт. (25 мл).



Рис. 18. Прибор для синтеза 1-бромбутана:

1- плитка; 2 - круглодонная колба; 3 - насадка Вюрца; 4 - термометр; 5 - водяной холодильник - Либиха; 6 - алонж; 7- приемник; 8 - ледяная баня; 9-песчаная баня.

В круглодонную колбу вливают 3 мл н-бутилового спирта и 2 мл воды (воду прибавляют для уменьшения образования бутилового эфира и для частичного разбавления серной кислоты, чтобы избежать окислительно-восстановительной реакции образования брома). При постоянном охлаждении и перемешивании смеси постепенно приливают 5 мл серной кислоты. Смесь охлаждают проточной водой до комнатной температуры и при перемешивании прибавляют тонко растертый бромистый калий. Колбу соединяют с насадкой и нисходящим холодильником, к которому присоединяют алонж, который погружается своим концом в колбочку с водой и льдом (для уменьшения потерь продукта вследствие испарения) (рис. 18).

Реакционную массу нагревают на песчаной бане так, чтобы происходило равномерное кипение. Смесь нагревают до тех пор, пока не перестанут поступать масляные капли, скапливающиеся на дне приемника. Если реакционная смесь в колбе начинает сильно пениться, то на короткое время следует отключить нагреватель. Если из приемника смесь засасывается в холодильник, необходимо отсоединить алонж и впустить в систему воздух.

Процесс протекает до конца, так как при обратимой реакции из реакционной смеси отгоняют 1-бромбутан и воду.

После окончания реакции содержимое приемника переливают в делительную воронку, отделяют нижний слой бромистого бутила в коническую колбу, сушат его над хлористым кальцием в течение 10-15 минут. Осушенный продукт переносят в колбу Вюрца.

Перегонку бромистого бутила ведут на песчаной бане, собирая фракцию 100-102°C.

Примечание. Бромистый бутил можно очистить от примесей (бутилового эфира и бутанола) концентрированной серной кислотой. Для этого колбу с бромистым бутилом хорошо охлаждают льдом и при постоянном встряхивании прибавляют по каплям серную кислоту до тех пор, пока она не соберётся под бромистым бутилом. Кроме того, концентрированная кислота действует как осушитель.

Бромистый бутил (1-бромбутан) – бесцветная жидкость, смешивается с этиловым спиртом и эфиром, хорошо растворяется в ацетоне, ограниченно – в воде (0,061 г в 100 мл при 30°C). Т.кип. 101,6°C, $\rho_4^{20} = 1,2990$, $n_D^{20} = 1,4398$

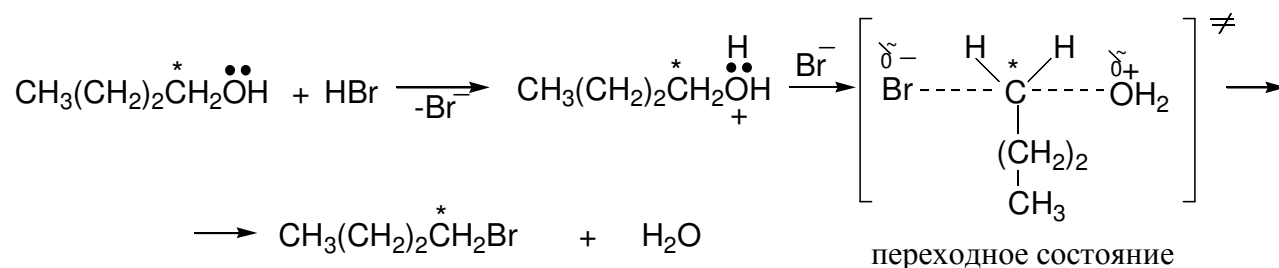
Спектр ЯМР: триплет 0,8 м.д., мультиплет 1,2 м.д., триплет 3,4 м.д.

Хроматография: пластинки «Силуфол», система : гексан – ацетон – бензол – метанол (20:20:5:1). Вещество вводится в ацетоне. $R_f = 0,82$.

1-Бромбутан применяется как алкилирующее средство и при синтезе нитрилов. При хранении на свету он разлагается с выделением брома, поэтому его хранят в темных банках.

Механизм реакции:

Реакция протекает по механизму S_N2 .



- - реакционный центр

Вопросы к разделу « Галогенопроизводные углеводородов»

1. Номенклатура моно- и полигалогенпроизводных предельных, непредельных, алициклических и ароматических углеводородов.

2. Изомерия (структурная, стереоизомерия). Оптически активные и неактивные изомеры. Номенклатура оптически активных изомеров (R и S – изомеры). Представить проекциями Ньюмана 1,2-дихлорэтан в анти- и скошенных конформациях.

3. Расположите в порядке возрастания дипольного момента следующие моногалогенопроизводные: бромистый этил, иодистый этил, хлористый этил. Какое из соединений каждой пары имеет больший дипольный момент. Объясните, рассмотрев взаимное влияние атомов в молекуле: $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Br}$ и $\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{Br}$

4. Привести примеры промышленного способа получения моно- и полигалогенпроизводных предельных, непредельных и ароматических углеводородов.

5. Получить хлороформ, бромформ из этилового спирта и ацетона. Какими методами можно получить бромистый бутил из бутилового спирта. Какой механизм реакции при действии на бутиловый спирт хлористым водородом.

6. Приведите примеры получения галогенпроизводных реакциями обмена гидроксильной группы, карбонильной группы в альдегидах и кетонах [и диазогруппы на галоген. Из изобутилового спирта, применяя красный фосфор и иод, получить 1-иод-2-метилпропан.

7. Какие продукты получатся из: а) 1-бром-3-метилпентана, б) 3-бром-4,4-диметил-3-этилгексана при обработке их этилатом натрия в этиловом спирте. Рассмотрите механизм образования продуктов, дайте обоснование протекания реакций по $\text{S}_{\text{N}}1$ или $\text{S}_{\text{N}}2$; E1 и E2-механизму. Для какого из соединений будет преобладающей реакция элиминирования.

8. Проведите гидролиз 1-хлор-2-бутена. По какому механизму вероятнее всего будет протекать реакция?

9. Сравните скорость протекания реакции гидролиза по механизму $\text{S}_{\text{N}}1$ для 2-метил-2-хлорбутана и 3-метил-3-хлор-1-бутена.

10. Напишите реакцию полимеризации: хлористого винила, хлоропрена (1,4-присоединения, тетрафторэтилена). Укажите применение этих полимеров.

11. Определите структурную формулу вещества состава $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Br}$, которое при гидролизе дает тритичный спирт, а при дегидробромировании – олефин, образующий при озонлизе метилэтилкетон ($\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_3$) и уксусный альдегид ($\text{CH}_3\text{CH}=\text{O}$).

12. Исходя из ацетилена, получить бромистый этил. Напишите для него реакции: с нитритом серебра, с этилатом натрия, с магнием в среде абсолютного эфира.

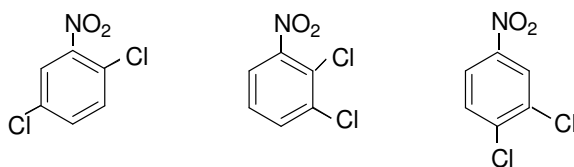
13. Расположите в ряд по легкости дегидрогалгенирования спиртовым раствором щелочи следующие галогеналкилы: а) 1-бром-4-метилгексан, 2-бром-2-метилгексан, 2-бром-2,3-диметилпентан; б) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{F}$.

14. Опишите порядок и технику выполнения лабораторной работы «1-бромбутана». Объяснить, почему синтез ведут с отгонкой бромистого бутила и воды. Охарактеризуйте исходные вещества и продукты данной реакции.

15. Проведите хлорирование толуола по механизму электрофильного замещения S_E и радикального замещения S_R . Какие условия требуются для протекания хлорирования по механизмам: S_E и S_R ;

16. Напишите схемы получения *n*-хлортолуола, *n*-нитрохлорбензола, 1-фенил-1-хлорпропана. Сравните реакционную хлора этих соединений в реакциях нуклеофильного замещения $\text{S}_\text{N}2$.

17. Какой галоген будет преимущественно замещаться при реакции с амидом натрия в следующих соединениях:



Рассмотрите механизм реакций.

18. Из бензола получите *o*-нитрохлорбензол, для последнего напишите реакцию с этилатом натрия и рассмотрите ее механизм.

19. Расположите в ряд по убыванию реакционной способности в реакции $\text{S}_\text{N}2$ ар. следующие соединения: *o*-бромтолуол, *n*-бромнитробензол, бромбензол, 2,4-динитробромбензол.

20. С помощью каких реакций можно различить следующие соединения: а) *n*-хлортолуол и хлористый бензил. б) 2,4-дихлортолуол и хлористый бензилиден?

21. Напишите формулу строения вещества состава $\text{C}_7\text{H}_7\text{Cl}$, которое при хлорировании избытком хлора на свету и при нагревании превращается в соединение $\text{C}_7\text{H}_4\text{Cl}_4$, образующее в результате гидролиза водным раствором щелочи *o*-хлорбензойную кислоту.

22. Соединение состава $\text{C}_7\text{H}_6\text{Cl}_2$ гидролизуется водным раствором щелочи на холоду в соединение $\text{C}_7\text{H}_7\text{OCl}$, при окислении которого получается *n*-хлорбензойная кислота. Напишите формулу этого соединения.

Лабораторная работа №7 «Спирты и эфиры»

Опыт №1.

Обнаружение присутствия воды в спирте и обезвоживание спирта

Реактивы: этиловый спирт (ректификат), сернокислая медь ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ в порошке).

Медный купорос (1,5 - 2,0 г) нагревают в фарфоровой чашке или тигле на пламени горелки, перемешивая медной проволочкой; нагревание продолжают до полного исчезновения голубой окраски соли и превращения выделения паров воды. Дают остыть полученному белому порошку, пересыпают его в сухую пробирку и добавляют 2-3 мл чистого этилового спирта. При встряхивании и слабом нагревании белый порошок быстро окрашивается в голубой цвет.

Чистые спирты часто содержат примесь растворенной воды. В обычном винном спирте – ректификате содержится 5 % воды, которая не может быть удалена простой дробной перегонкой, так как ректификат является азеотропной смесью. Легко гидратирующиеся вещества: оксид кальция, безводная сернокислая медь и другие, при добавлении их к спирту, связывают содержащуюся в спирте воду, и при последующей отгонке получается уже безводный абсолютный спирт.

Обезвоженный прокаливанием медный купорос, связывая воду, переходит в синий кристаллогидрат $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. По этому изменению окраски легко судить о наличии воды в спирте и о ходе обезвоживания спирта, а также других индифферентных медному купоросу органических жидкостей, в которых он не растворим. Однако необходимо учитывать, что чрезмерно прокаленный медный купорос гидратируется медленно.

Безводный хлористый кальций, часто применяемый для органических жидкостей, непригоден для обезвоживания спиртов, так как образует со многими спиртами кристалло алкоголяты. Концентрированная серная кислота также непригодна для этой цели, при этом получают эфиры.

Безводные - «абсолютные» - спирты обычно очень гигроскопичны. Для удаления последних следов воды из спирта, что необходимо для многих синтезов, добавляют к обезвоженному спирту немного металлического натрия и отгоняют спирт от образовавшихся щелочи и алкоголята.

Безводный этиловый спирт был впервые получен русским академиком Т.Е. Ловяцем (1757-1804).

Опыт №2

Образование и гидролиз алкоголята

Реактивы: этиловый спирт (обезвоженный), натрий металлический.

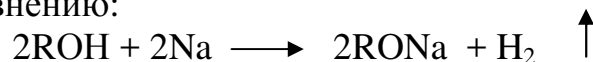
Полученный в предыдущем опыте обезвоженный этиловый спирт осторожно сливают с осадка в сухую пробирку и погружают в него кусочек чистого (свежеотрезанного, очищенного от корочек и отжатого от керосина) металлического натрия величиной с горошину. Охлаждая пробирку в стакане с водой, предотвращают разогревание смеси в результате экзотермической реакции и выкипания спирта. Когда газ станет выделяться спокойно, подносят пробирку отверстием к пламени горелки; выделяющийся водород образует с воздухом смесь, вспыхивающую с характерным резким звуком.

Жидкость постепенно густеет, натрий покрывается слоем твердого алкоголята, и реакция замедляется настолько, что для её ускорения требуется нагревать пробирку. Если выделение водорода почти прекратится, а натрий полностью не растворится, нагревают смесь до разжижения и удаляют из неё оставшийся кусочек натрия при помощи изогнутой проволоочки.

Извлеченный натрий помещают в банку для остатков натрия. Полученный концентрированный раствор алкоголята при охлаждении закристаллизовывается.

Добавляют в ту же пробирку 5-6 мл воды и испытывают фенолфталеином реакцию полученного раствора.

Взаимодействие натрия со спиртами с образованием алкоголятов протекает по общему уравнению:



Эта реакция замещения водорода натрием характерна для органических веществ, имеющих в молекуле гидроксильную группу, и протекает с выделением тепла, но менее энергично, чем реакция натрия с водой. Поэтому вещества, вводимые в эту реакцию, должны быть сухими. Вторичные и третичные спирты реагируют с натрием медленнее, чем первичные. Если в реакцию введено мало натрия, то алкоголят не выделяется из раствора; его можно осадить добавлением примерно равного объема сухого этилового эфира. Твердые и вязкие спирты, для введения их в эту реакцию, приходится растворять в безводном эфире или в какой-нибудь другой индифферентной к натрию и водороду жидкости; реакция в этом случае значительно замедляется.

Свободные кислоты, содержащие гидроксил и карбоксильную группы, реагируют с натрием гораздо энергичнее, чем спирты, и образуют соответствующие соли.

Кроме соединений, имеющих гидроксильные группы, могут выделять водород при действии металлического натрия также меркаптаны и вторичные амины, некоторые альдегиды, кетоны, сложные эфиры и амиды кислот. С другой стороны, некоторые соединения, имеющие гидроксильные группы, например резорцин $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$, салициловая кислота $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}$, не дают отчетливой реакции с натрием.

Алкоголяты натрия – кристаллические солеобразные вещества, легко гидролизующиеся водой с образованием исходного спирта и свободной щелочи:



Выделяющийся в опыте кристаллический этилат натрия содержит кристаллизационный спирт и имеет состав $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa} \cdot 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.

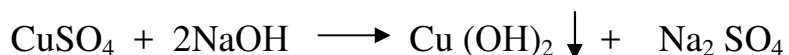
Алкоголяты других щелочных и щелочноземельных металлов, а также алюминия образуются аналогичным образом. Алкоголяты алюминия, детально изученные в 1899-1906 г. В.Е.Тищенко (1861-1941), перегоняются без разложения и могут рассматриваться как сложные эфиры гидроксида алюминия, обладающие кислотными свойствами.

Большая реакционная способность алкоголятов обуславливает широкое использование их в разнообразных синтезах.

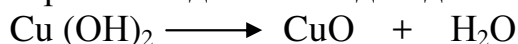
Опыт №3

Реакция глицерина с гидроксидом меди в щелочной среде

Поместите в пробирку 3 капли 0,2 N CuSO_4 , 3 капли 0,2 N NaOH и взболтайте. Появляется голубой студенистый осадок гидроксида меди по реакции:



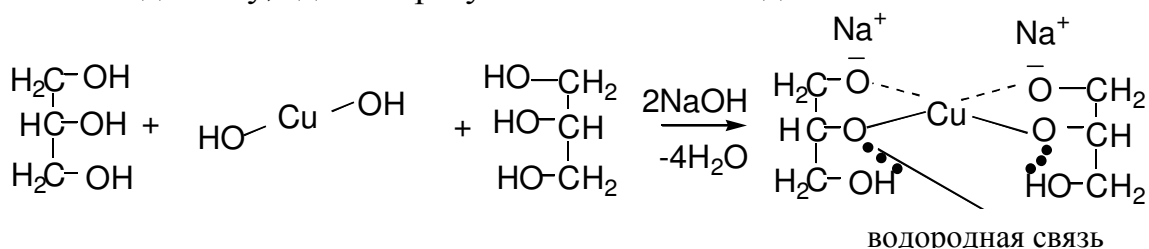
При нагревании в щелочной среде до кипения полученный гидроксид меди разлагается, выпадает черный осадок – оксид меди:



Повторите опыт, но перед кипячением гидроксида меди добавьте в пробирку 1 каплю глицерина. При взбалтывании осадок растворяется. Появляется темно-синее окрашивание полученного глицерата меди.

Нагрейте до кипения полученный раствор и убедитесь в том, что раствор глицерата меди при кипячении не разлагается.

Общераспространённое в учебных пособиях уравнение реакции образования и формула строения глицерата меди не вполне отражает его свойства. По-видимому, здесь образуется хелатное соединение:



глицерат меди (хелатное соединение).

Фактически дело обстоит значительно сложнее, так как отмытый от щелочи осадок $\text{Cu}(\text{OH})_2$ в глицерине не растворяется. Растворение наблюдается только в щелочной среде.

Хелатные соединения меди, как мы могли убедиться, отличаются от растворимых в воде оксидных солей меди тем, что они при действии щелочи не выделяют осадка $\text{Cu}(\text{OH})_2$, а находятся в растворе. Кроме того, мы видели, что

синий щелочной раствор глицерата меди при кипячении не разлагается. Эти интересные свойства хелатных соединений меди находят широкое применение в практике. Так, щелочной раствор глицерата меди под названием реактива Райнеса применяется в клинических лабораториях для открытия глюкозы в моче.

Ниже мы увидим, что в ряде других соединений, где, подобно глицерину, имеются несколько гидроксильных групп, также наблюдается, по-видимому, образование хелатных соединений меди.

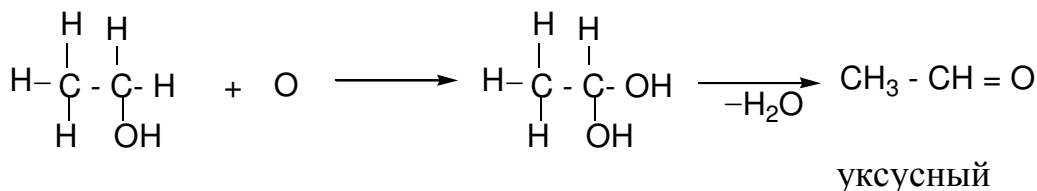
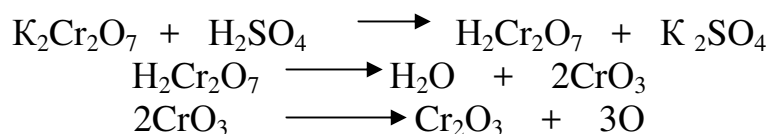
Опыт №4

Окисление этилового спирта хромовой смесью

Введите в пробирку 2 капли этилового спирта, добавьте 1 каплю 2 N H_2SO_4 и 2 капли 0,5 N $K_2Cr_2O_7$. Проверьте, можно ли в данном случае заменить серную кислоту соляной?

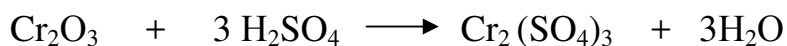
Полученный оранжевый раствор нагрейте над пламенем микрогорелки до начала изменения цвета. Обычно уже через несколько секунд цвет раствора становится синевато-зеленым (цвет солей хрома). Одновременно ощущается характерный запах уксусного альдегида, напоминающий запах антоновских яблок. С помощью пипетки введите 1 каплю полученного раствора в пробирку, предварительно поместив туда 3 капли раствора фуксиносернистой кислоты. Появляется розово-фиолетовая окраска (цветная реакция на альдегид). Эта реакция удаётся хорошо только в том случае, если фуксиносернистая кислота **не** содержит избытка сернистого ангидрида, который может связывать образующийся уксусный альдегид.

Ход реакции:



альдегид

Одновременно происходит образование сернокислой соли хрома синезеленого цвета:



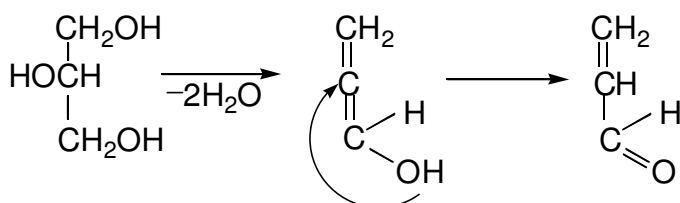
Опыт №5

Дегидратация глицерина

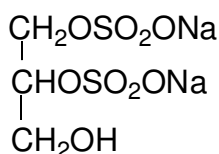
Реактивы: глицерин, кислый сернокислый калий или натрий (в порошке).

К нескольким каплям глицерина в сухой пробирке добавляют около 1 г. кислой сернокислой соли; встряхнув смесь, осторожно нагревают её и обнаруживают образование акролеина по появлению характерного, очень едкого запаха.

В результате отнятия воды от молекулы глицерина одновременно образуется ряд веществ: одним из них является непредельный альдегид «акролеин»



Промежуточный продукт – енол с гидроксильной группой при связанном двойной связи атоме углерода – является таутомерной формой акролеина и легко переходит в карбонильную форму. Применение водоотнимающих средств – сернокислых солей или фосфорной кислоты – значительно облегчает образование акролеина. При этом первоначально образуются глицеринофосфорные кислоты или соли глицериносерных кислот, такие, как:



Эти вещества распадаются с образованием непредельных соединений аналогично превращению этилового спирта в этилен при взаимодействии с серной кислотой.

Образование небольших количеств акролеина происходит также при сильном нагревании глицерина - свободного или связанного в молекуле жира, при поджаривании жира на горячей плите.

Опыт №6

Взаимодействие многоатомных спиртов с гидроксидом меди

Реактивы: глицерин, маннит, этиловый спирт, этиленгликоль.

В отдельной пробирке получают гидроксид меди, добавляя к разбавленному раствору сернокислой меди едкую щелочь в небольшом избытке.

Отфильтровав большую часть жидкости через маленький фильтр, вносят на палочке небольшие количества осадка с фильтра в несколько пробирок. Затем добавляют в пробирки по 0,5-1 мл воды и по 3-5 капель жидкого спирта или по 0,1 г. твердого спирта (маннит). Для сравнения в одну из пробирок с гидроксидом меди и водой не добавляют спирт. Встряхнув все пробирки, дают их содержимому отстояться и отмечают появление характерной окраски жидкости в части пробирок. Затем добавляют к этим растворам избыток разбавленной соляной кислоты и наблюдают изменение окраски.

С увеличением числа гидроксильных групп в молекуле спирта степень ионизации атомов водорода этих групп возрастает. Поэтому многоатомные спирты имеют уже заметные, хотя и очень слабые, кислотные свойства. В водных растворах константа ионизации трехатомного спирта (глицерина) близка к $1 \cdot 10^{-15}$, а шестиатомного спирта маннита $3 \cdot 10^{-14}$. Для сравнения можно отметить, что константа ионизации весьма слабой минеральной кислоты-сероводорода в водном растворе: для первой ступени $5 \cdot 10^{-8}$, для второй ступени $1 \cdot 10^{-15}$. Одноатомные спирты не ионизированы заметно. Кислотные свойства многоатомных спиртов не обнаруживаются обычными цветными индикаторами; однако они обуславливают большую легкость образования соответствующих солеобразных соединений-алкоголятов не только при действии щелочных металлов, но и при взаимодействии с гидроксидами многих металлов, подобном реакции нейтрализации.

Алкоголяты меди растворимы в воде; водные растворы их имеют интенсивно синюю или фиолетовую окраску в результате образования комплексных соединений. Эти соединения устойчивы к действию щелочей; наоборот, кислоты разрушают их с образованием исходного спирта и медной соли примененной кислоты и исчезновением или резким уменьшением окраски жидкости. В воде и в растворе этилового спирта гидроксид меди быстро оседает и жидкость над ней остается бесцветной.

Многоатомные спирты были детально изучены С.Н. Реформатским (1860 - 1934гг.)

Опыт №7.

Образование эфира борной кислоты

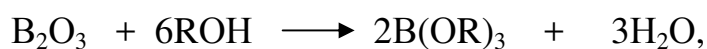
Реактивы: этиловый спирт, борная кислота.

Нагревают в пробирке 1,5-2 г. кристаллической борной кислоты, держа пробирку горизонтально и прогревая время от времени её стенки пламенем горелки для удаления капель воды. Кислота постепенно обезвоживается и плавится. Когда последние кристаллы исчезнут, дают пробирке остыть в горизонтальном положении; густой прозрачный плав затвердевает, частично растрескиваясь. Затем добавляют 4-5 мл этилового спирта, 2 мл концентрированной серной кислоты и кипелки, закрывая пробирку пробкой с

газоотводной трубкой; присоединяют холодильник и отгоняют 1-2 мл жидкости в сухую пробирку.

Часть отгона выливают на часовое стекло и поджигают; отмечают характерную окраску пламени и образование негорючих продуктов, образующих белый налет на поднесенном холодном стекле. К другой части отгона при встряхивании добавляют по каплям воду.

Борная кислота H_3BO_3 при нагревании в условиях опыта постепенно дегидратируется, образуя метаборную кислоту HBO_2 , тетраборную кислоту $H_2B_4O_7$ и, наконец, борный ангидрид B_2O_3 . Последний составляет большую часть полученного стекловидного плава. Спирты в кислой среде быстро взаимодействуют с борным ангидридом; при этом образуются эфиры борной кислоты



которые отгоняются в смеси с избытком спирта.

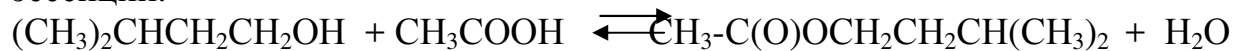
Триэтилборат горит с образованием белого дыма и белого налета (борная кислота); пламя его имеет красивый зеленый цвет. При добавлении к полученному продукту воды происходит медленный гидролиз эфира и выпадают кристаллы борной кислоты, растворимые в избытке воды (гидролиз триметилбората протекает быстро). С избытком спирта эфиры борной кислоты легко образуют оксониевые соединения, имеющие кислотный характер.

Опыт №8.

Получение уксусноизоамилового эфира

Реактивы: обезвоженный уксуснокислый натрий, изоамиловый спирт, концентрированная серная кислота.

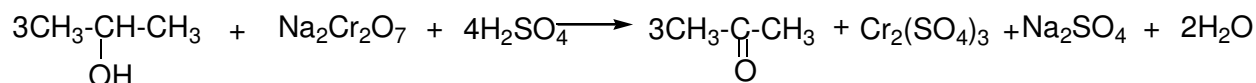
В сухую пробирку поместите немного (высота слоя 2 мм) порошка, обезвоженного уксуснокислого натрия CH_3COONa и три капли изоамилового спирта $C_5H_{11}OH$, две капли концентрированной серной кислоты и осторожно нагрейте, все время встряхивая пробирку. Через 1-2 мин жидкость бурет и появляются характерный запах уксусноизоамилового эфира – запах грушевой эссенции.



Пары изоамилацетата вредны и вызывают раздражение дыхательных путей.

Лабораторная работа № 8 «Синтез ацетона окислением 2-пропанола»

Основная реакция:



Реактивы: изопропиловый спирт 1,56 г (2 мл); дихромат натрия 2,2 г; серная кислота 98 % ($\rho = 1,84 \text{ г/см}^3$) – 2,0 мл.

Посуда и оборудование: круглодонная колба на 100 мл; холодильник Либиха; алонж; термометр; насадка Бюрца; воронка; стакан на 25 мл; 2 приемника; плитка с сеткой; стеклянная палочка.

Техника безопасности: все работы с легко воспламеняющимися жидкостями должны проводиться вдали от открытого огня; применение серной кислоты для получения хромовой смеси требует использования защитных очков, перчаток.

Схемы установок:

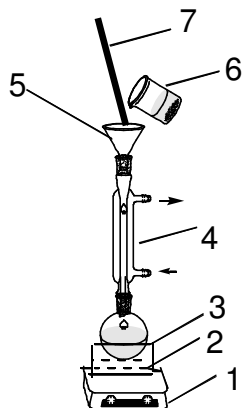


Рис.20. Установка для синтеза:

- 1 – плитка; 2 – водяная баня; 3 – колба;
- 4 – обратный холодильник; 5 – воронка;
- 6 – стакан с окислительной смесью;
- 7 – стеклянная палочка.

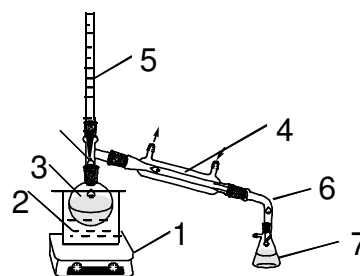


Рис.21. Установка для перегонки ацетона:

- 1 – плитка; 2 – водяная баня;
- 3 – колба; 4 – холодильник Либиха;
- 5 – термометр;
- 6 – алонж; 7 – приемник.

В круглодонную колбу емкостью 100 мл наливают пипеткой 2 мл изопропилового спирта и соединяют колбу с обратным холодильником. Отдельно готовят хромовую смесь: 2,2 г дихромата натрия растворяют в 6 мл

воды, затем осторожно прибавляют 2,0 мл концентрированную серную кислоту. Полученную хромовую смесь небольшими порциями через воронку и обратный холодильник прибавляют в колбу. Сразу начинается реакция окисления, сопровождаемая сильным разогреванием реакционной массы. Следующую порцию окислителя добавляют после того, как реакция замедляется.

После прибавления всей хромовой смеси колбу нагревают на водяной бане в течение 10 мин. Затем реакционную смесь охлаждают, обратный холодильник промывают водой над стаканом и заменяют его на нисходящий холодильник; перегоняют ацетон на водяной бане, собирая фракцию, кипящую в пределах 55 - 58⁰С.

Выход ацетона 1 г (66,3 % от теоретического).

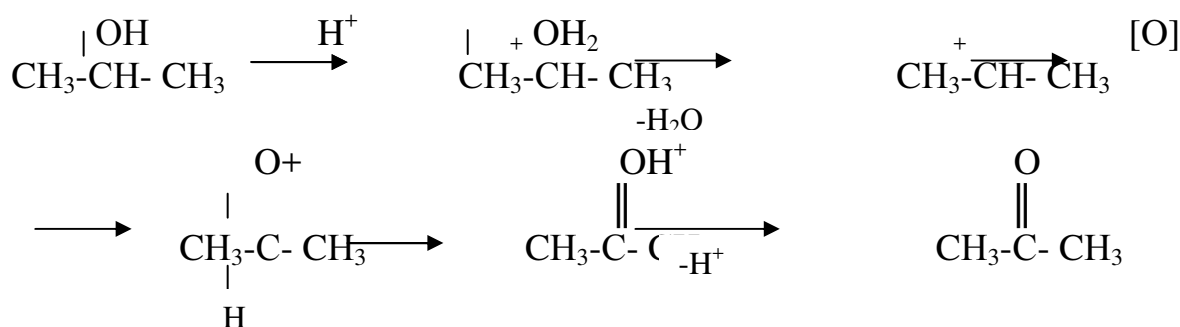
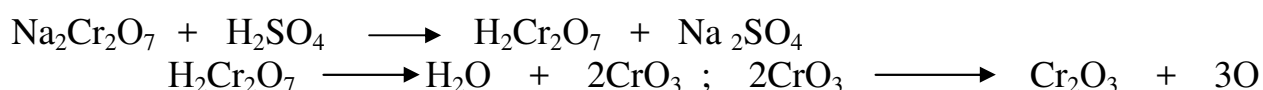
Ацетон (пропанон) – бесцветная прозрачная жидкость с характерным запахом, смешивается с водой во всех отношениях. Т.кип. 56,24⁰С; ρ₄²⁰= 0,792; n_D²⁰=1,3590;

Спектр ЯМР: синглет 2,07 м.д.

Хроматография: пластинки «Силуфол», система тетрагидрид углерода - гексан - этилацетат (10:2:1). R_f= 0,61.

Специфическая реакция: ацетон образует с 2,4-динитрофенилгидразином оранжевые кристаллы 2,4-динитрофенилгидразона с t_{кип.}= 128⁰С.

Механизм реакции:



Контрольные вопросы по теме: «Гидроксилпроизводные углеводов»

1. Классификация гидроксилпроизводных углеводов. Изомерия спиртов (структурная и стереоизомерия) и фенолов. Номенклатура одно- и многоатомных спиртов и фенолов.

2. Основные способы получения одно- и многоатомных спиртов: гидролиз галогенопроизводных, олефинов и жиров; магниорганический синтез, восстановление альдегидов, кетонов и сложных эфиров в присутствии Ni, Co, Cu, Pt, Pd. и с помощью LiAlH_4 , гидратация α -оксидов; окисление олефинов пероксидом водорода или раствором перманганата калия (реакция Вагнера). Синтез глицерина из пропилена и из ацетилена и формальдегида.

3. Используя магниорганический синтез, получите первичные и третичные спирты состава $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$, вторичные спирты состава $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$.

4. Из метанола и неорганических реагентов получите а) пропиловый спирт, изопропиловый спирт.

5. Используя этиловый спирт, получить 3-метил-3-пентанол.

6. Получите 1,2-пропандиол из пропилена через оксид пропилена.

7. Химические свойства одно- и многоатомных спиртов: кислотно-основные свойства спиртов; реакции межмолекулярной и внутримолекулярной дегидратации, механизм дегидратации спиртов в присутствии кислот (E1 и E2), реакции окисления, взаимодействие спиртов с реактивом Гриньяра, реакции замещения гидроксильной группы на галоген.

8. Расположите следующие соединения в порядке увеличения их кислотности: пропанол, 2-бутанол, 2-метил-2-пентанол. Ответ объясните. Как изменяется основность этих спиртов?

9. Напишите примеры реакций, характеризующие кислотные и основные свойства пропилового спирта.

10. Расположите по легкости дегидратации следующие спирты: 4-метил-1-пентанол; 3-метил-2-бутанол; 3-метил-3-пентанол. Какие дегидрирующие агенты вы знаете?

11. Напишите реакцию первичного, вторичного, третичного спиртов состава $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ с уксусной кислотой (в присутствии серной кислоты). Сравните скорость этерификации.

12. Какие реакции используются в промышленности для получения из этилового спирта диэтилового эфира, хлористого этила, диэтилсульфата, дивинила, хлораля?

13. По какому механизму ($\text{S}_{\text{N}}1$ или $\text{S}_{\text{N}}2$) будут протекать реакции 1-пропанола, 3-метил-3-пентанола и 2-пентанола с бромистым водородом? Для какого из спиртов наиболее вероятна конкурирующая реакция элиминирования -E1 и E2?

14. Используя реакцию Фаворского, получите 3-метил-1-пентин-3-ол и проведите его гидратацию.

15. С помощью каких реакций можно осуществить превращения этилена в динитрат гликоля и этилцеллозольв. Укажите применение этих соединений.

16. Какие вещества могут получаться при окислении этиленгликоля, глицерина?

17. Получите любым способом пинакон (2,3-диметил-2,3-бутандиол) из пропилена и напишите схему пинаколиновой перегруппировки под действием серной кислоты. Что образуется из пинакона, если в качестве катализатора использовать оксид алюминия?

18. Синтезируйте спирт, который при окислении вначале образует кетон состава $C_5H_{10}O$, а при дальнейшем окислении – ацетон CH_3COCH_3 и уксусную кислоту CH_3COOH .

19. Вещество $C_5H_{12}O$ при нагревании с уксусной кислотой в присутствии H_2SO_4 дает соединение $C_7H_{14}O_2$; при окислении на первой стадии образует соединение $C_5H_{10}O$, при последующем окислении которого образуется смесь уксусной и пропионовой кислот. Определите строение вещества $C_5H_{12}O$ и напишите все перечисленные реакции.

20. Одно- и многоатомные фенолы. Основные способы их получения: сплавление солей сульфокислот со щелочами; гидролиз арилгалогенидов; кумольный метод получения фенола; окислительное декарбоксилирование карбоновых кислот; разложение диазосоединения с выделением азота; гидрокселирование бензола; восстановление хинонов.

21. Промышленный способ получения пирокатехина, резорцина, флороглюцина, оксигидрохинона.

22. Химические свойства одно- и многоатомных фенолов.

23. Сравните кислотные свойства этанола и фенола. Объясните ответ.

24. Напишите схемы получения о-крезола и 2,6-динитрофенола из бензола. Сравните влияние метильной группы и нитрогруппы на кислотные свойства фенолов.

25. Какие продукты получают при окислении и дегидрировании следующих спиртов: 3,3-диметил-1-бутанола, 2-бутанола, 2-метил-2-бутанола?

26. Получите из анилина фенол. Напишите для фенола реакции с едким натром, хлористым ацетилом, диметилсульфатом в присутствии $NaOH$, бромной водой.

27. С помощью каких химических реакций можно разделить смеси фенола и бензилового спирта.

28. Из бензола получите п-нитрофенол. Приведите механизмы реакции.

29. В чем общность и отличие спиртов и фенолов? Приведите примеры.

30. Какова структурная формула соединения состава $C_8H_{10}O$, если оно не дает окрашивания с хлоридом железа, не растворяется в водной щелочи; при взаимодействии с HBr образует соединение состава C_8H_9Br ; при окислении превращается в терефталевую кислоту.

31. Простые эфиры. Способы получения. Химические свойства: основность, ацидолиз, расщепление под действием натрия, окисление.

32. Циклические простые эфиры. α -Оксид. Способы получения. Химические свойства. Краун-эфиры. Применение.

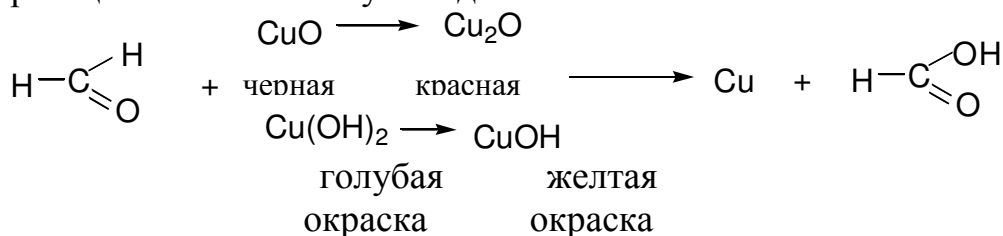
5. Семестр №3

Лабораторная работа № 9 «Альдегиды и кетоны»

Опыт №1

Восстановление альдегидами соединений двухвалентной меди

В пробирку наливают 1 мл формалина, 0,5 мл щелочи (NaOH, 8 % раствор) и из капельной воронки добавляют 5 %-ный раствор сернокислой меди до появления голубого осадка гидроксида меди. Реакционную смесь нагревают на сетке до кипения, наблюдая изменение окраски и образование осадка, содержащего металлическую медь.



Сернокислая медь при взаимодействии со щелочью образует голубой осадок Cu(OH)_2 , который при нагревании теряет воду и дает оксид меди CuO черного цвета. Альдегиды восстанавливают соединение двухвалентной меди до соединений одновалентной меди, а сами окисляются в соответствующие кислоты. Применение уксусного альдегида приводит к образованию закиси меди Cu_2O красного цвета.

А участвуют в этой реакции кетоны?

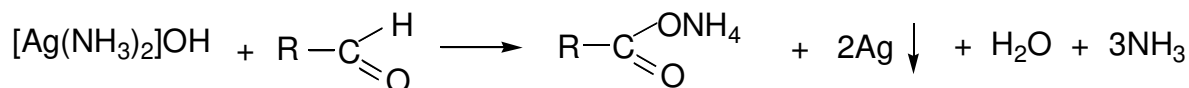
Опыт №2

Реакция серебряного зеркала

В пробирке, тщательно вымытую хромовой смесью, смешивают 1 мл свежеприготовленного 10 %-ного раствора нитрата серебра и 1 мл 2N раствора едкого натрия. В смесь по каплям добавляют 25 %-ный раствор аммиака до растворения выпавшего осадка гидроксида серебра. Затем добавляют несколько капель альдегида (формалина, уксусного альдегида и т. д.) в спирте. Пробирку помещают в стакан с горячей водой, через несколько минут образуется зеркало.

Аммиачный раствор оксида серебра окисляет альдегиды до кислот. Выделяющееся при этом металлическое серебро оседает на стенках сосуда (реакция Толленса):



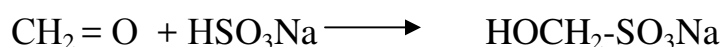
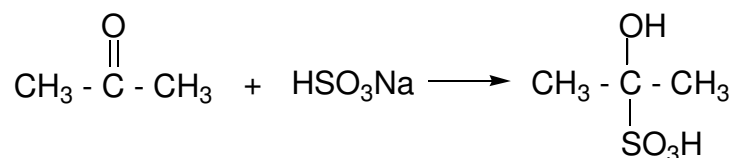


По окончании работы аммиачные растворы нитрата серебра немедленно вылить в соляную кислоту (специальная склянка для отходов серебра); посуду облить водой, так как при стоянии образуется чрезвычайно взрывчатое вещество - гремучее серебро, взрывающееся без всяких причин.

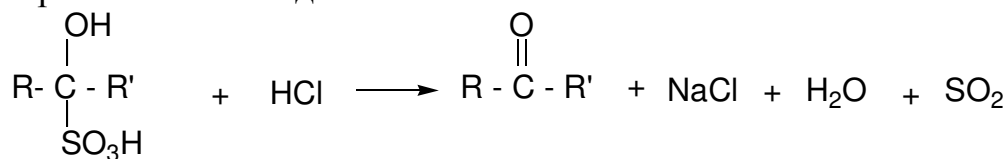
Опыт №3

Реакция альдегидов и кетонов с гидросульфитом натрия

На предметное стекло помещают 1 каплю насыщенного раствора гидросульфита натрия NaHSO_3 , добавляют 1 каплю ацетона или формалина и размешивают концом запаянного капилляра. Немедленно начинает выпадать кристаллический осадок гидросульфитного производного ацетона или формальдегида:



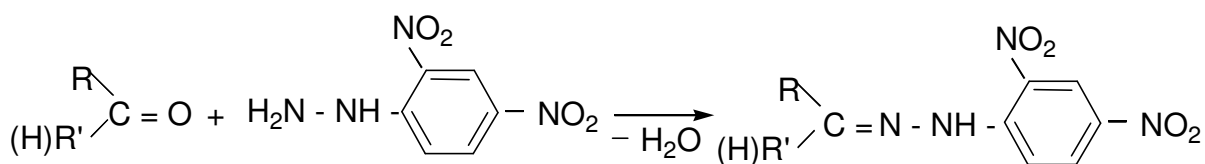
Эту реакцию нуклеофильного присоединения по карбонильной группе применяют для выделения альдегидов и кетонов из трудноразделимых смесей, например, со спиртами или углеводородами. Под действием разбавленного раствора кислоты или соды гидросульфитное производное легко разлагается с выделением свободного альдегида или кетона, что часто используется для очистки карбонильных соединений:



Опыт №4

Реакция альдегидов и кетонов с 2,4-динитрофенилгидразином

В пробирку помещают 2 мл 2 %-ного раствора 2,4-динитрофенилгидразина в 20 %-ной хлорной кислоте, добавляют раствор 0,5 мл карбонильного соединения (формалин, уксусный альдегид, ацетон и т.д.) в 2 мл этилового спирта. Смесь нагревают на кипящей водяной бане в течение 15 минут и оставляют охлаждаться; 2,4-динитрофенилгидразон выпадает в виде желтых (или красных) кристаллов:



Эту реакцию карбонильных соединений применяют для идентификации альдегидов и кетонов. Для этого полученный продукт 2,4-динитрофенилгидразон перекристаллизовывают из этилового спирта, определяют его температуру плавления и сравнивают с табличным значением.

Идентификация альдегидов и кетонов по температуре кипения или температуре плавления 2,4-динитрофенилгидразонов

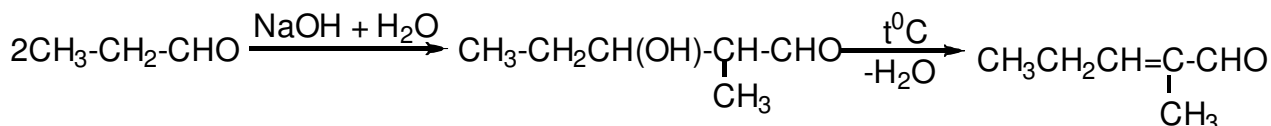
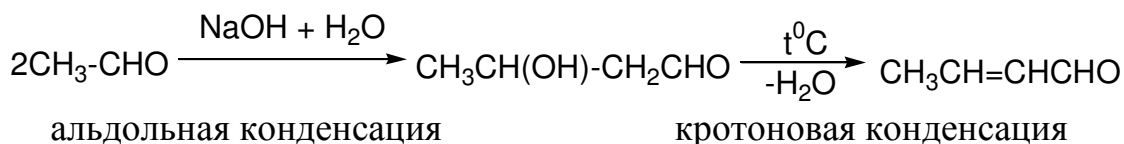
Альдегиды	Ткип. °С	Тпл. 2,4-ди- нитрофенил- гидразонов	Кетоны	Ткип. °С *Тпл.	Тпл. 2,4-ди- нитрофенил- гидразонов
Уксусный	21	165	Ацетон	56	128
Пропионовый	49	154	Метилэтилкетон	80	117
Изомасляный	63	182	Диэтилкетон	102	156
н-Масляный	74	122	Метилпропилкетон	102	144
н-Валериановый	102	98	Циклогексанон	155	162
Бензальдегид	179	235	Ацетофенон	200	238
Янтарный	170	280	Бензофенон	48*	239

Опыт №5

Реакция альдольной конденсации

К 1-2 мл раствора альдегида (уксусного, пропионового) добавляют 0,5-1 мл разбавленного раствора щелочи и смесь медленно нагревают до начала кипения. Жидкость приобретает резкий запах, потом желтеет и бурлит, и на дне пробирки появляется полужидкая смола.

В щелочной среде в результате конденсации двух молекул альдегида образуется альдоль, от которого при нагревании отщепляется вода и образуется непредельный альдегид, который имеет резкий запах.



Далее в результате альдольной или кротоновой поликонденсации происходит осмоление. В реакцию альдолизации вступают только альдегиды, содержащие атом водорода в α -положении к карбонильной группе. Если рядом с карбонильной группой находится четвертичный атом углерода, например, триметилуксусный альдегид $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{CHO}$, альдоль не образуется. Такие альдегиды вступают в этих условиях в реакцию Канниццаро.

Опыт №7

Иодоформная проба на ацетон (*проба Либена*)

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

Лабораторная работа № 10

«Карбоновые кислоты и их производные»

Карбоновые кислоты $\text{R}-\text{C} \begin{array}{l} \text{// O} \\ \backslash \text{OH} \end{array}$ являются производными

углеводорода, содержащими в молекуле группу COOH , называемую карбоксильной группой (карбонил + гидроксил).

Можно выделить следующие группы карбоновых кислот и их производных:

1. Одноосновные:

предельные (насыщенные) кислоты $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$;

непредельные (ненасыщенные) этиленового ряда $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{COOH}$;

ацетиленового ряда $\text{C}_n\text{H}_{2n-3}\text{COOH}$;

ароматические $\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ или $\text{C}_6\text{H}_5-(\text{CH}_2)_m\text{COOH}$.

2. Двух- и многоосновные:

предельные (насыщенные) кислоты $\text{C}_n\text{H}_{2n+2-m}(\text{COOH})_m$;

непредельные (ненасыщенные) этиленового ряда $\text{C}_n\text{H}_{2n-m}(\text{COOH})_m$;

ацетиленового ряда $\text{C}_n\text{H}_{2n-2-m}(\text{COOH})_m$;

ароматические $\text{C}_6\text{H}_{6-m}(\text{COOH})_m$.

3. Функциональные производные карбоновых кислот:

ангидриды кислот – $\text{R}-\text{C}(\text{O})\text{O}(\text{O})\text{C}-\text{R}'$; галогенангидриды – $\text{R}-\text{C}(\text{O})\text{Hal}$;

сложные эфиры – $\text{R}-\text{C}(\text{O})-\text{OR}'$;

амиды- $\text{R}-\text{C}(\text{O})-\text{NH}_2$ - первичные, $\text{R}-\text{C}(\text{O})-\text{NHR}'$ - вторичные,

$\text{R}-\text{C}(\text{O})-\text{N}(\text{R}')_2$ - третичные;

нитрилы – $\text{R}-\text{CN}$.

4. Карбонильные кислоты, содержащие функциональные группы в углеводородном радикале:

галогенкарбоновые – Hal(C_nH_{2n})COOH;

гидроксикарбоновые - HO(C_nH_{2n})COOH;

аминокарбоновые – H₂N(C_nH_{2n})COOH;

оксокарбоновые – O =CH(C_nH_{2n})COOH.

Реактивы: разбавленные водные растворы органических кислот; ледяная уксусная кислота; щавелевая кислота (кристаллическая); кислая молочная сыворотка; известковая (баритовая) вода; этиловый спирт; раствор перманганата калия; серная кислота (конц. и разб.); гидроксид калия или натрия (конц. и разб.); водный раствор хлорида железа (III) и фенола.

Посуда и оборудование: пробирки – 10 шт; термостойкая пробирка с газоотводной трубкой; водяная баня; спиртовка.

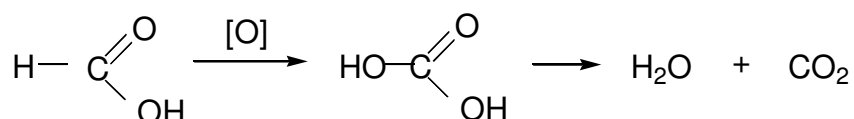
Опыт № 1

Различие в окисляемости органических кислот

К 2 мл водных растворов органических кислот добавляют по каплям 1 мл разбавленного раствора H₂SO₄ и раствор KMnO₄.

Различие в процессе окисления отчетливо видно по изменению окраски раствора сразу же или через несколько минут.

Муравьиная кислота легко окисляется с образованием углекислого газа и воды.



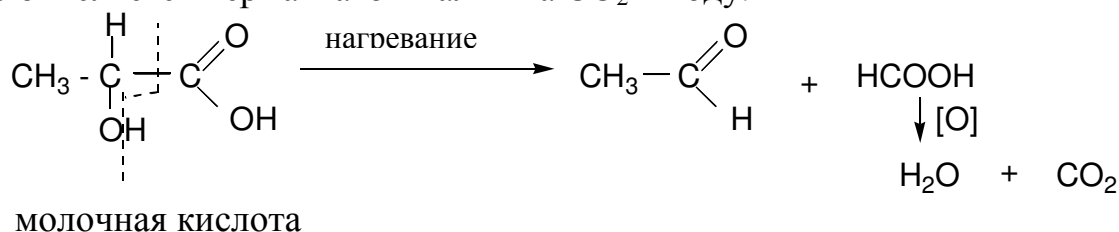
Недостаточно чистая уксусная кислота может несколько изменить розовый цвет раствора KMnO₄.

Другие одноосновные карбоновые кислоты нормального строения устойчивы к окислителю.

Щавелевая кислота, легко переходящая в муравьиную в результате декарбоксилирования, также легко окисляется KMnO₄. Малоновая кислота легко окисляется; другие двухосновные кислоты более устойчивы к окислителям.



Молочная кислота при нагревании в присутствии разбавленной серной кислоты разлагается на уксусный альдегид, муравьиную кислоту. Муравьиная кислота легко окисляется пермангатом калия на CO_2 и воду.



У гидроксикислот с увеличением числа гидроксильных групп в молекуле резко повышается способность к окислению с образованием оксокислот, углекислого газа и других продуктов.

Опыт № 2

Реакция гидроксикислот с хлоридом железа (III)

Работу проводить в вытяжном шкафу!

К 1 мл раствора каждой из органических кислот, а также к кисломолочной сыворотке добавляют по 2-3 капли водного раствора FeCl_3 , содержащего насыщенный водный раствор фенола.

Фенол с хлоридом железа имеет фиолетовую окраску, так как образует комплекс:



Растворы гидроксикислот и сыворотка при прибавлении комплекса окрашиваются в ярко-желтый цвет, иногда с зеленоватым оттенком.

При добавлении к раствору комплекса некоторых карбоновых кислот фиолетовая окраска переходит в желтый цвет.

При действии хлорида железа (III) на растворы муравьиной, уксусной или пропионовой кислот первоначально образуется карбоксилат железа $(\text{RCOO})_3\text{Fe}$, который сразу же подвергается гидролизу до комплексного соединения типа $[\text{Fe}_3(\text{OH})_2(\text{RCOO})_6]\text{Cl}$. Образование таких соединений и обуславливает красно-бурое окрашивание раствора. При кипячении смеси гидролиз идет до конца с образованием осадка основной соли $\text{Fe}(\text{RCOO})_2\text{OH}$. Наиболее характерна эта реакция для α -гидроксикислот, дающих с хлоридом железа интенсивное ярко-желтое окрашивание.

Опыт № 3

Получение и гидролиз этилового эфира уксусной кислоты (этилацетата, этилэтаната, уксусноэтилового эфира)

Смешивают в двух пробирках по 0,5 мл этилового спирта и по 0,5 мл ледяной уксусной кислоты. В две пробирки добавляют 0,2 мл концентрированной серной кислоты (H_2SO_4), встряхнув пробирки, помещают их на 10 мин в горячую ($60-70^{\circ}C$), но не кипящую водяную баню. Затем охлаждают обе пробирки холодной водой и добавляют в каждую пробирку по 1 мл воды. Отмечают запах и количество образовавшегося сложного эфира. Затем в одну пробирку добавляют несколько капель конц. H_2SO_4 , в другую – конц. KOH . Обе пробирки нагревают ($60-70^{\circ}C$) на горячей бане, отмечая разницу в исчезновении капель эфира. Напишите соответствующие реакции. Напишите механизм образования этилацетата.

Опыт №6

Обнаружение уксусной кислоты

В пробирку помещают по 3 капли уксусной кислоты и воды. Прибавьте к раствору 2-3 капли 10 %-го раствора гидроксида натрия до полной нейтрализации раствора по лакмусу. После этого добавьте 2-3 капли 1 %-го раствора хлорида железа (III). Появляется желто-красное окрашивание, свидетельствующее об образовании ацетата железа (III). Подогрейте раствор до кипения; выделяется красно-бурый осадок нерастворимого в воде гидроксида диацетата железа (III).. При отстаивании раствор над осадком становится бесцветным. Напишите схемы реакции уксусной кислоты с гидроксидом натрия и образования ацетата железа(III)..

Опыт №7

Обнаружение щавелевой кислоты

В пробирку поместите немного щавелевой кислоты и прибавьте 4-5 капель воды до полного растворения. Пипеткой возьмите 1 каплю полученного раствора и нанесите на предметное стекло и добавьте к ней 1 каплю 5% - го раствора хлорида кальция. При этом появляются кристаллы оксалата кальция. На предметном стекле разделить кристаллы на две части. К одной части прибавьте 1 каплю уксусной кислоты, к другой – 1 каплю 10 %-й хлороводородной кислоты. В каком случае наблюдается растворение кристаллов оксалата кальция? Напишите схемы реакции образования оксалата кальция и его разложения.

Опыт №8

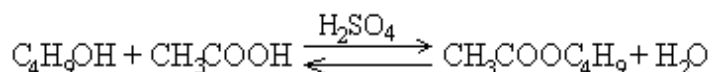
Декарбоксилирование щавелевой кислоты

В сухую первую пробирку поместите лопаточку щавелевой кислоты, закройте пробкой с газоотводной трубкой и опустите конец ее во вторую

пробирку с 3-4 каплями баритовой воды. Нагрейте первую пробирку до появления осадка во второй пробирке. Удалите конец газоотводной трубки из жидкости и, продолжая нагревания первой пробирки, подожгите у отверстия трубки выделяющийся газ. Он горит характерным голубым пламенем. Напишите реакции, происходящие в первой и во второй пробирках. Какой газ горит голубым пламенем?

Кристаллическая щавелевая кислота $\text{HOOC-COOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при нагревании сначала теряет кристаллизационную воду, а затем декарбоксилируется с образованием муравьиной кислоты, которая, в свою очередь, распадается на воду и оксид углерода (II).

Лабораторная кислота № 11 «Синтез бутилацетата»



Реактивы: Уксусная кислота, ледяная – 0,2 моля (12 г); бутиловый спирт – 0,2 моля (14,8 г); ($d=0,810$); серная кислота ($d=1,84$) – 1 мл; безводный хлорид кальция; гидрокарбонат натрия – 5%-ный раствор.

Посуда и оборудование: круглодонная колба на 100 мл; насадка Дина-Старка (ловушка для воды); холодильник Либиха; насадка Вюрца; делительная воронка; термометр; баня песчаная, стеклянные капилляры.

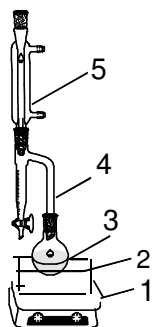


Рис. 29. Установка для получения бутилацетата:

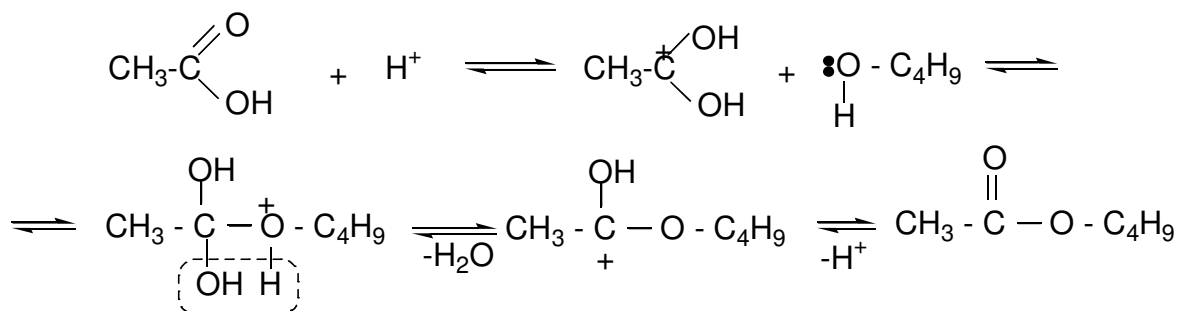
1 – плита; 2 – песчаная баня; 3 – реакционная колба; 4 – насадка Дина-Старка; 5 – обратный холодильник Либиха.

В круглодонную колбу помещают 12 г ледяной уксусной кислоты, 2 мл воды, 14,8 г бутилового спирта и 1 мл H_2SO_4 . Колбу соединяют с насадкой Дина-Старка, куда вставляют обратный холодильник Либиха. В реакционную колбу помещают в качестве кипелок стеклянные капилляры. Смесь нагревают на песчаной бане. В “ловушке” собираются вода и спирт, которые образуют два слоя. Верхний спиртовой слой возвращается в сферу реакции. Реакция считается законченной, когда количество воды в “ловушке” перестанет увеличиваться. Полученный эфир охлаждают до комнатной температуры и промывают в делительной воронке сначала водой, затем раствором соды до нейтральной реакции и вновь водой. Отделив эфир от водного слоя, его

высушивают прокаленным хлоридом кальция и перегоняют, собирая фракцию 124 – 126 °С. Выход 1 г (% от теоретического).

Бутилацетат – бесцветная жидкость с эфирным запахом, смешивается с этиловым спиртом и диэтиловым эфиром, в воде растворяется слабо (1 г в 100 мл при 25⁰С). Ткип = 126 °С; ρ = 0,8820; n_д²⁰ = 1,3941; ИКС ν_{C=O}=1735 см⁻¹.

Механизм реакции этерификации:



Контрольные вопросы по теме « Карбоновые кислоты и их производные»

1. Номенклатура, способы получения и химические свойства карбоновых кислот и их производных.

2. Расположите карбоновые кислоты и их производные по возрастанию электрофильности атома углерода в карбонильной группе.

3. Что такое ацилирование и чем оно отличается от ацетилирования. Какие ацилирующие реагенты Вы знаете? Что такое O-,N-, C-ацилирование. Что такое аммонолиз, аминолиз, алкоголиз, карбоксилирование и карбонилирование. Приведите примеры.

4. С каким из спиртов – бутиловым или *втор*-бутиловым – наиболее активно протекает реакция этерификации масляной кислоты? Как влияет строение спирта и кислоты на скорость реакции этерификации?

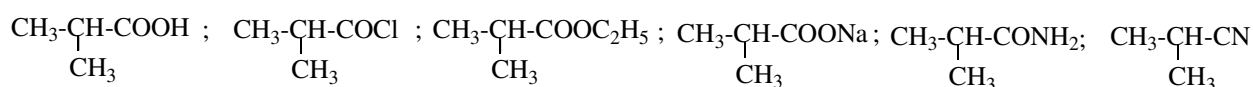
Напишите механизм реакции этерификации. Почему щелочной гидролиз сложных эфиров протекает до конца?

5. Поливиниловый спирт получают в результате взаимодействия поливинилацетата с метиловым спиртом в присутствии серной кислоты. Реакционную смесь выдерживают при температуре 57-60⁰С и отгоняют низкокипящий побочный продукт. Напишите схему реакции получения поливинилового спирта. Какой продукт выделяется из реакционной смеси путем перегонки?

6. Дать понятие азеотропной и экстрактивной этерификации.

7. Получение сложных эфиров при действии хлорангидридов и ангидридов кислот на фенол и спирты.

8. Дать понятие реакции переэтерификации или алкоголиза.
9. Дазометильный метод получения сложных эфиров.
10. Почему аммонолиз сложных эфиров протекает легко?
11. Как влияет строение кислот на процесс декарбоксилирования?
12. Получить из пропилового спирта через бутановую кислоту пропаннитрил и написать механизм его кислотного и щелочного гидролиза.
13. Провести сложноэфирную конденсацию по Клайзену этилпропаноата. Написать механизм этой конденсации.
14. Назовите по систематической номенклатуре следующие соединения:



15. Исходя из малонового эфира, получите 3-метилбутановую и 2,3-диметилпентановую кислоты. Для этих кислот напишите реакцию с аммиаком и полученные соединения подвергните нагреванию.

16. С помощью каких реакций можно осуществить следующие превращения: из изомасляной кислоты получить диизопропилкетон, изопропиламин, изобутиламин.

17. Расположите сложные эфиры в ряд по увеличению реакционной способности в реакции щелочного гидролиза : этилформиат, этилизобутират, этилбутират, этил-2,2-диметилбутаноат.

18. С помощью каких реакций можно осуществить превращение малоновой кислоты в сукцинимид.

19. Как будет изменяться кислотность соединения XCH_2COOH при введении следующих заместителей (X): OH, Br, CN.

20. Сколько граммов этилацетата можно получить из 15 г уксусной кислоты и 20 г этилового спирта, если массовая доля полученного эфира составляет 85 % от теоретического.

21. С помощью каких реакций можно различить следующие соединения: а) бензамид и п-аминобензойную кислоту; б) коричную кислоту и коричный альдегид; хлористый бензил и хлористый бензоил; бензилацетат и п-этилбензойную кислоту.

22. Почему малеиновая (цис-бутендиовая) кислота на первой стадии диссоциации проявляет более сильные кислотные свойства ($\text{pK}_{a1} 1,92$), чем ее транс-изомер – фумаровая кислота ($\text{pK}_{a1} 3,02$), а на второй стадии – наоборот, фумаровая кислота проявляет более сильные кислотные свойства ($\text{pK}_{a2} 4,38$), чем малеиновая ($\text{pK}_{a2} 6,23$)?

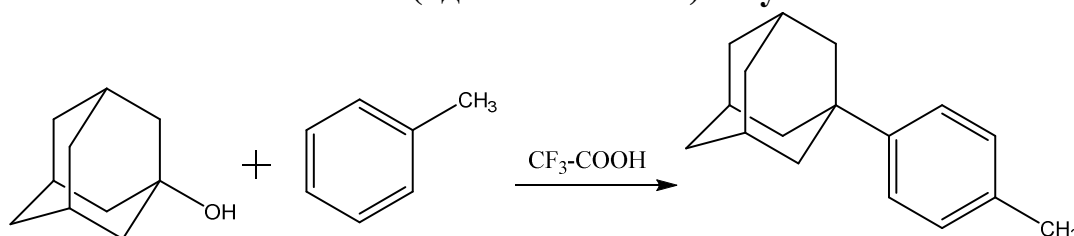
23. Какие кислоты получаются при взаимодействии *n*-бутилбромида и *трет*-бутилбромида с цианидом калия с последующим гидролизом? Напишите схемы реакций.

24. На одной из стадий получения янтарной кислоты происходит взаимодействие натриймалонового эфира с этиловым эфиром хлороуксусной кислоты. Почему используется этилхлорэтанат, а не сама хлороуксусная кислота? Напишите полную схему получения янтарной кислоты из малонового эфира.

25. Приведите схемы получения изомасляной кислоты двумя способами – с помощью синтеза на основе малонового эфира и синтеза Гриньяра. Какие исходные соединения можно использовать в каждом из этих способов?

26. Из эфиров какой карбоновой кислоты и этилмагнийбромида можно получить пентанол-3? Напишите схему реакций.

Лабораторная кислота № 12 «Синтез 4-(адамантан-1-ил)толуола»



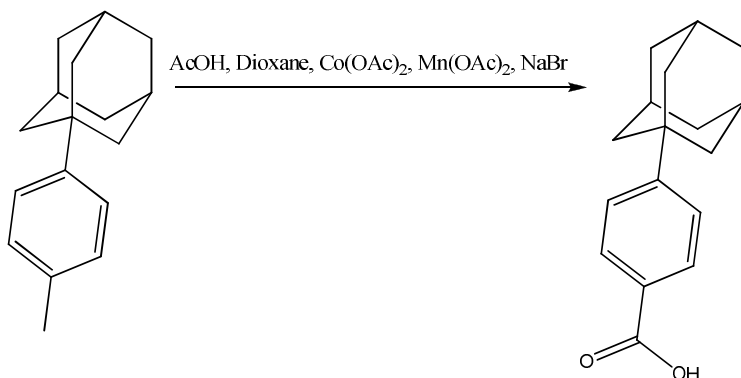
Реактивы: Адамантанол – 0,9 г; толуол – 0,62 мл; трифторуксусная кислота – 1,88 мл; этанол – 20 мл.

Посуда и оборудование: плоскодонная коническая колба на 25 мл; круглодонная колба на 50 мл; насадка Вюрца; холодильник Либиха; аллонж; магнитная мешалка.

Смесь 0,9 г 1-адамантанола, 0,54 г (0,62 мл) толуола и 1,88 мл (2,89 г) трифторуксусной кислоты выдерживают в закрытой колбе 12 ч при комнатной температуре. Выпавший осадок фильтруют и перекристаллизовывают из этанола. Выход 1,17 г (90%); т. пл. 98-99 °С. Работу следует проводить в вытяжном шкафу.

Структуру синтезированного соединения исследуют на хромато-масс спектрометре «Маэстро» (Agilent GC 7820A / MS 5975).

Лабораторная кислота № 13 «Синтез 4-адамантилбензойной кислоты»



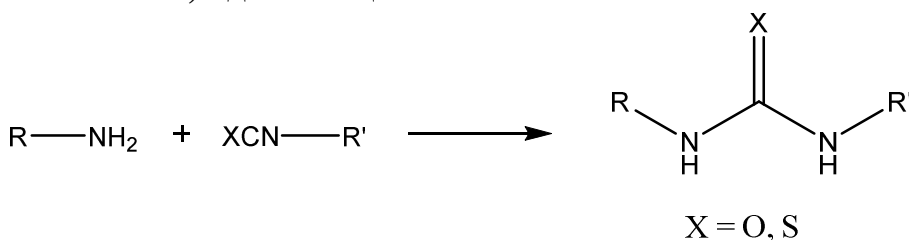
Реактивы: 4-(адамантан-1-ил)толуол – 1 г; ацетат кобальта – 0,05 г; ацетат марганца – 0,01 г; бромид натрия – 0,03 г; уксусная кислота 95% - 20 мл; диоксан – 2 мл; вода дистиллированная.

Посуда и оборудование: реактор трехгорлый на 100 мл; барботер; термометр; магнитная мешалка; насадка Вюрца; холодильник Либиха; аллонж; компрессор для подачи воздуха в барботер.

В трехгорлый реактор объемом 100 мл, снабженный магнитной мешалкой, термометром (после загрузки всех реагентов термометр должен касаться реакционной массы) и барботером, вносят 0,05 г Co(OAc)_2 (ацетата кобальта), 0,01 г Mn(OAc)_2 (ацетата марганца), 0,03 г NaBr , 1 г Ad-Ph-CH_3 (4-(адамантан-1-ил)толуол, адамантилтолуола, толиладамантана), 20 мл 95% уксусной кислоты и 2 мл 1,4-диоксана. Реакционную смесь нагревают до 90°C и в течение 5 часов пропускают воздух через барботер (при помощи компрессора). По истечении 5 часов реакционную смесь остужают, отгоняют 15 мл растворителя и добавляют 10 мл холодной дистиллированной воды. Выпавшие кристаллы 4-адамантилбензойной кислоты отфильтровывают и промывают холодной водой.

Лабораторная кислота № 14

«Синтез 1,3-дизамещенных мочеви́н и тиомочеви́н»



Реактивы: амин и изоцианат или изотиоцианат (конкретные соединения и их количество задается преподавателем); диметилформа́мид; триэтиламин; дистиллированная вода

Посуда и оборудование: плоскодонная коническая колба на 25 мл; магнитная мешалка; фильтр стеклянный, мерный стакан на 50 мл

Одним из методов синтеза 1,3-дизамещенных мочеви́н является реакция первичных аминов (в том числе и в виде солей) с изоцианатами. Катализаторами реакции являются третичные амины (триэтиламин,

диизопропилэтиламин). Кроме того при использовании солей аминов, для перевода их в форму основания, необходимо эквимолярное количество третичного амина.

Порядок выполнения работы: Получите от преподавателя амин и изоцианат, а также задание на лабораторную работу (массу одного из реагентов). Рассчитайте необходимое количество второго реагента и триэтиламина.

В коническую колбу на 25 мл снабженную магнитным якорем внести 10 мл диметилформамида (растворитель). Колбу с растворителем закрыть крышкой и поместить в холодильник на 10 минут. Затем внести в колбу реагенты в следующем порядке: изоцианат, амин (или его соль), триэтиламин. Закрыть колбу и поставить ее перемешиваться на магнитную мешалку.

По истечении 3 часов перелить содержимое колбы в мерный стакан с холодной дистиллированной водой. Выпавшую в осадок мочевину (тиомочевину) отфильтровать на стеклянном фильтре и оставить сушиться.

Список рекомендуемой литературы

1. Реутов О.А. и др. Органическая химия в 4-х частях. Часть 1. – М: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2017. - 568 с.
2. Реутов О.А. и др. Органическая химия в 4-х частях. Часть 2. – М: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2017. - 624 с.
3. Реутов О.А. и др. Органическая химия в 4-х частях. Часть 3. – М: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2017. - 544 с.
4. Реутов О.А. и др. Органическая химия в 4-х частях. Часть 4. – М: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2017. - 726 с.
5. Пресс И.А. Основы органической химии для самостоятельного изучения. – СПб: Лань, 2016. – 432 с.
6. Карлов С. И др. Задачи по общему курсу органической химии с решениями для бакалавров. – М; БИНОМ. Лаборатория знаний, 2016. – 496 с.
7. Петров А.А. и др. Органическая химия. – М: Альянс, 2015.- 624 с.
8. Грандберг И. и др. Практические работы и семинарские занятия по органической химии. – М.: Юрайт, 2017. – 349 с.
9. Сайкс П. Механизмы реакций в органической химии. Пер. с англ. Под ред. Я.М.Варшавского. – М.: Книга по требованию, 2012. – 318.
10. Курц А. Задачи по органической химии с решениями. - М: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2014. - 352 с.

Электронное учебное издание

Владимир Владимирович **Бурмистров**

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
Учебное пособие

Электронное издание сетевого распространения

Редактор Матвеева Н.И.

Темплан 2018 г. Поз. № 43.

Подписано к использованию 23.05.2018. Формат 60x84 1/16.

Гарнитура Times. Усл. печ. л. 3,31.

Волгоградский государственный технический университет.

400005, г. Волгоград, пр. Ленина, 28, корп. 1.

ВПИ (филиал) ВолгГТУ.

404121, г. Волжский, ул. Энгельса, 42а.