

№ ФАРМ-18

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

«Северо-Осетинская государственная медицинская академия»

Министерства здравоохранения Российской Федерации

(ФГБОУ ВО СОГМА Минздрава России)

Кафедра ХИМИИ и ФИЗИКИ

**МЕТОДИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ
ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
(для студентов 2 курса фармацевтического факультета, 3-4 семестры)**

основной профессиональной образовательной программы высшего образования –
программы специалитета по специальности 33.05.01 Фармация,
утвержденной 31.08.2020 г.

Составитель: Дзараева Л.Б.

Владикавказ, 2020

ВВЕДЕНИЕ

Органическая химия в системе высшего фармацевтического образования занимает важное место, т.к. является одной из фундаментальных дисциплин, формирующих научно-теоретический и экспериментальный базис для усвоения специальных знаний по фармацевтической, токсикологической химии, фармакогнозии, фармакологии и т.д. В перечне лекарственных средств больше 95 % составляют органические соединения.

В данных методических указаниях отобраны те разделы органической химии, в результате изучения которых будет сформирована целостная система химического мышления.

Овладение органической химией немыслимо без лабораторного эксперимента, где приобретаются навыки работы с веществами. В данное пособие вошли методики, максимально приближенные к будущей специальности, в том числе опыты по качественному функциональному анализу, методы работы с органическими веществами, их синтезу и способам идентификации.

В данном руководстве закрепляется теоретический и фактический материал посредством решения типовых задач и проведения лабораторного эксперимента. Индивидуально проводя опыты, студенты имеют возможность близко наблюдать явления, делать выводы на основании увиденных фактов, что дает реальные и прочные знания о закономерностях реакционной способности различных классов органических веществ.

Программа курса органической химии для фармацевтов предполагает проведение малого и большого практикумов по органической химии. Данный малый практикум даёт первоначальное знакомство с органическими веществами, их свойствами и реакциями, проводимыми качественно, особенно реакции, характеризующие классы соединений по их функциональным группам.

Большой практикум же предполагает синтез органических веществ, их выделение, очистку и идентификацию с применением физических методов, что даёт более глубокое знакомство с органическими соединениями.

Все реакции данных методических указаний при точном выполнении их в соответствии с описанием всегда воспроизводятся, а также проводятся с применением полумикроколичеств реагентов, что экономит реактивы и в плане техники безопасности менее опасны.

Занятие №1

I. Правила техники безопасности при работе в лаборатории

Тема. Классификация, номенклатура и изомерия органических соединений

Студент должен знать:

Правила работы в химической лаборатории, в том числе правила работы с:

- легковоспламеняющимися веществами;
- кислотами и щелочами;
- ядовитыми и сильнодействующими веществами;
- металлическим натрием.

Классификацию, номенклатуру и изомерию органических соединений.

Студент должен уметь работать с:

- нагревательными приборами;
- пробирками и газоотводными трубками;
- правильно себя вести при ожогах кислотами, щелочами или при термических ожогах, при пожарах, при попадании на кожу брома, фенола.

Строить формулы изомеров органических соединений, называть их по заместительной номенклатуре.

Правила техники безопасности при работе в лаборатории органической химии

При обращении со многими реактивами, особенно с ядовитыми и взрывоопасными веществами, студент должен быть предельно аккуратен и внимателен. Работа с малыми количествами химических веществ намного снижает возможность несчастных случаев, но не исключает их полностью, поэтому, перед тем как приступить к выполнению лабораторной работы, необходимо изучить инструкцию по технике безопасности и строго выполнять её.

1. Рабочий стол нужно соблюдать в чистоте и не загромождать его посторонними предметами.

2. В процессе работы можно пользоваться только чистой посудой, так как примеси и загрязнения могут не только исказить результаты, но и привести к несчастному случаю.

3. Работать нужно аккуратно в застегнутых халатах, избегать попадания на кожу и одежду любых химических реагентов. Химические реакции необходимо выполнять с количествами реактивов и в концентрации, описанной в методической разработке для данного опыта.

4. Опыты, которые сопровождаются выделением ядовитых газов, следует проводить в вытяжном шкафу.

5. Беречь глаза, пользоваться защитными очками.

6. Нюхать вещество следует, направляя пары его от сосуда к себе рукой, не наклоняясь близко к сосуду, т.к. вдыхание паров ядовитых веществ может привести к отравлению.

7. Нельзя пробовать вещества на вкус, нельзя пить из химической посуды.

8. При попадании на кожу кислоты или щелочи нужно смыть ее большим количеством воды, а затем протереть тампоном, смоченным слабым раствором соды в случае кислоты или 2%-й уксусной кислотой - в случае щелочи.

9. При пользовании жидкими реактивами нужно держать склянку этикеткой к себе и не выливать остаток реактива обратно в склянку, чтобы не загрязнять весь реактив. Твердые вещества следует брать из склянок шпателем.

10. На всех склянках и банках должны быть этикетки с указанием названий веществ в них.

11. При работе с легко воспламеняющимися веществами: эфиром, толуолом, ксилолами и т. д. не должно быть поблизости открытого огня или включенных плиток. Нагревают их на водяной или песчаной бане.

12. Эфир проверяют на наличие перекисей раствором KI, в случае появления желтой окраски, свидетельствующей о присутствии перекисей, их удаляют раствором FeSO_4 .

13. При работе с металлическим натрием необходимо помнить, что при соприкосновении с водой он воспламеняется, поэтому пользоваться только сухой посудой. Все остатки не прореагировавшего натрия надо собирать в специальную склянку с керосином или погасить их в спирте.

14. Помнить, что бром ядовит, он вызывает на коже незаживающие ожоги. Все работы с бромом вести в вытяжном шкафу. В случае ожога обожженное место протирать спиртом или 1% раствором карбоната натрия, пока не восстановится цвет кожи, а затем наложить компресс из ваты или марли, смоченной 5%-ным раствором мочевины.

15. При ожогах фенолом следует растирать побелевший участок кожи тампоном, смоченным глицерином до тех пор, пока не восстановится нормальный цвет кожи, затем наложить компресс из ваты или марли, смоченной глицерином.

16. При порезах стеклом смазать рану спиртовым раствором иода или раствором перекиси водорода, предварительно удалив из ранки кусочек стекла, если он имеется, и наложить повязку. Если кровь не останавливается, надо приложить кусочек ватки, смоченный 10%-ным раствором FeCl_3 .

17. Работать с органическими растворителями, многие из которых легко воспламеняются, необходимо вести вдали от огня. В лабораториях должны быть ящики с сухим песком, углекислотные огнетушители и противопожарные одеяла.

18. Не следует горящие органические вещества заливать водой, т.к. это приводит к расширению очага пожара.

19. При термических ожогах, чтобы предупредить образование пузырей, нужно сразу смочить обожженные места 5%-ным раствором танина в 40%-ном этиловом спирте, а еще лучше наложить компресс из ваты или марли, смоченный этим раствором.

20. При возникновении пожара не поддаваться панике, быстро выяснить причину пожара с тем, чтобы решить, чем нужно тушить. Если загорается органическое вещество — пользоваться песком, одеялом, углекислотным огнетушителем, но не водой.

21. Не выливать ядовитые, едкие вещества в раковину, пользоваться специальными сливами, стоящими под вытяжкой.

22. При разбавлении концентрированных кислот приливать кислоту в воду. Наиболее часто встречающиеся причины несчастных случаев следующие:

1.Выбрасывание жидкости из пробирки происходит при нагревании ее на голом огне, поэтому, нагревая пробирку, отверстие ее следует направлять в сторону от себя и от соседа, а саму пробирку вращать в ту или другую сторону, встряхивать, держа наклонно, чтобы не было перегрева. При нагревании нерастворимых в воде веществ (масло и т.д.) в плохо высушенной пробирке капли воды перегреваются и с треском вылетают из пробирки, увлекая за собой все содержимое пробирки, поэтому пробирки изначально должны быть сухими.

2.Засасывание жидкости через газоотводную трубку.

При работе с газоотводной трубкой нужно помнить, что убирать горелку из-под пробирки с реакционной смесью можно только после того, как нижний конец газоотводной трубки удален из жидкости во второй пробирке, в противном случае, при охлаждении пробирки с реакционной смесью произойдет уменьшение объема выделяющегося газа, жидкость по газоотводной трубке поднимется вверх, а затем попадет в пробирку. Опыт будет испорчен или пробирка может растрескаться, что приведет к разбрызгиванию реакционной смеси, следовательно, работа с газоотводной трубкой требует внимательного отношения. Заметив, что жидкость в газоотводной трубке начинает подниматься, надо немедленно опустить вниз вторую пробирку, чтобы уровень жидкости в ней стал ниже конца газоотводной трубки, и одновременно продолжать нагревание первой пробирки с реакционной смесью. Когда выделение газа возобновится и жидкость будет вытолкнута из газоотводной трубки, можно вернуться к исходному нормальному положению.

II. Классификация органических соединений. Номенклатура и изомерия.

Классифицируют органические соединения по нескольким признакам:

1 – по строению углеродной цепи они могут быть:

- а) ациклические
- б) циклические

2 – по природе С-С связей органические вещества делят на:

- а) предельные (в их молекулах только одинарные С-С –связи);
- б) непредельные (с двойными или тройными связями в молекулах);
- в) ароматические (циклические соединения с особым типом связей):

карбоциклические и гетероароматические.

3 – по наличию функциональных групп органические вещества относят к различным классам: спиртам, карбонильным соединениям (альдегидам и кетонам), карбоновым кислотам, нитросоединениям, аминам и т.д.

Изомерами называются вещества, имеющие одинаковый состав, но разное строение и свойства. Изомерия бывает двух типов – структурная и пространственная.

Структурными изомерами называются изомеры, различающиеся природой или последовательностью связей атомов в молекуле.

Пространственными изомерами (стереоизомерами) называются изомеры, различающиеся только расположением атомов в пространстве.

Структурная изомерия имеет четыре основные разновидности:

1. изомерия углеродной цепи
2. изомерия положения кратных связей
3. изомерия положения функциональных групп
4. межклассовая изомерия

Межклассовыми изомерами являются:

- а) алкены и циклоалканы
- б) алкины и алкадиены
- в) спирты и простые эфиры
- г) карбоновые кислоты и сложные эфиры.

Пространственная изомерия имеет две разновидности:

- а) геометрическая
- б) оптическая

Геометрическими изомерами (цис-, транс-изомерами) называют пространственные изомеры, различающиеся расположением заместителей по отношению к плоскости π -связи или цикла.

Оптическими изомерами называются пространственные изомеры, различающиеся расположением заместителей относительно хирального центра.

Хиральный центр (асимметрический атом) – это любой sp^3 -гибридный атом, связанный с четырьмя разными заместителями.

Хиральность – это свойство объекта быть несовместимым со своим зеркальным отражением.

Энантиомеры – это пространственные изомеры, молекулы которых являются зеркальным отражением друг друга.

Оптическая активность – это способность вещества вращать плоскость плоско-поляризованного света. Правое вращение обозначают символом (+), а левое – (-).

Рацемической смесью называется смесь равных количеств энантиомеров. Рацемическая смесь оптически не активна.

Номенклатура – это совокупность правил, позволяющих дать название химическому соединению. Наиболее современной является заместительная номенклатура, для производных углеводов помимо заместительной часто используют радикально-функциональную номенклатуру. Для некоторых соединений применяют тривиальные (исторически сложившиеся) названия.

Правила заместительной номенклатуры:

Чтобы дать название ациклическому углеводороду по заместительной номенклатуре:

- определяют старшую характеризующую группу, которая обуславливает выбор родоначальной структуры и ее нумерацию;
 - выбрать родоначальную структуру, включающую:
 - а) максимальное число старших групп;
 - б) максимальное число кратных (двойных и тройных) связей;
 - в) максимальную длину цепи
 - называют родоначальную структуру и старшую характеристическую группу;
 - определяют и называют заместители;
 - проводят нумерацию атомов родоначальной структуры так, чтобы старшая группа получила наименьший из возможных номеров (правило наименьших локантов – цепь нумеруют так, чтобы кратные связи и заместители получили наименьшие номера);
- Составить название согласно следующей схеме:

приставка	корень	окончание	
углеводородные заместители по алфавиту	главная углеводородная цепь (структура родоначальная)	-ан – алканы -ен – алкены -ин- алкины -диен - алкадиены	цифры, указывающие положения кратных связей

Чтобы дать **название функциональным производным углеводов**, надо:

1. Выбрать родоначальную структуру – углеводородную цепь, связанную:
 - а) с функциональной группой (для монофункциональных соединений);
 - б) с большим числом функциональных групп (для полифункциональных соединений);
 - в) со старшей функциональной группой (для гетерофункциональных соединений);
2. Пронумеровать родоначальную структуру так, чтобы наименьшие значения получили:
 - а) функциональная группа (для монофункциональных соединений);
 - б) максимальное число функциональных групп (для полифункциональных соединений);
 - в) старшей функциональная группа (для гетерофункциональных соединений);
3. Назвать все заместители
4. Составить название согласно следующей схеме:

Приставка	Корень	Суффикс	Окончание
Углеводородные заместители, характеристические группы 1 типа, 2 типа (по алфавиту)	Главная углеводородная цепь (родоначальная структура)	Степень ненасыщенности – ан, - ен, -ин (с указанием положения	Старшая характеристическая группа и цифра, указывающая ее положение

		кратной связи)	
--	--	----------------	--

Задания:

1. Написать структурные формулы пяти изомеров, общая формула которых C_6H_{14} . Существование какого вида структурной изомерии они подтверждают? К каким классам они относятся?
Определить природу всех атомов углерода (первичный, вторичный, третичный). Дать названия по заместительной номенклатуре.
2. Построить структурные формулы соединений с замкнутой углеродной цепью состава C_3H_6 , C_4H_8 . К каким классам они относятся?
3. Написать структурные формулы двух изомеров, общая формула которых C_3H_6 , трех изомеров состава C_5H_8 . К каким классам они относятся? Назвать. Существование каких видов структурной изомерии подтверждают эти примеры?
4. Написать структурные формулы двух изомеров, общая формула которых C_3H_4 , четырех изомеров состава C_4H_6 . Существование каких видов структурной изомерии подтверждают эти примеры?
5. Написать структурные формулы пяти изомеров, общая формула которых C_4H_8 . Существование каких видов структурной изомерии подтверждают эти примеры? Определить природу всех атомов углерода (первичный, вторичный, третичный). Дать названия по заместительной номенклатуре.
6. Написать структурные формулы четырех изомеров общей формулы C_4H_9Cl . Назвать их. Существование каких видов структурной изомерии подтверждают эти примеры?
7. Написать структурные формулы всех изомерных спиртов состава $C_4H_{10}O$. Назвать их по заместительной и радикально-функциональной (рациональной) номенклатурам.
8. Написать структурные формулы следующих соединений: а) бутанол-2; б) 4-изопропил-3-метилгептан; в) пентадиен-1,3; г) 2,2 диметилбутановая кислота; д) винилбензол; е) гексин-1; ж) орто-диметилбензол. К каким классам они относятся?
9. Дать определение понятиям «структурные изомеры», «пространственные изомеры»
10. Какие вещества называются оптическими изомерами и геометрическими изомерами? Написать формулы: цис-пентена-2; транс-пентена-2; D-2-аминопропановой кислоты; L-аминопропановой кислоты.

Литература:

1. Л.Б.Дзараева Руководство к проведению лабораторных занятий по органической химии. Владикавказ, 2016
2. Э.Т.Оганесян Органическая химия. М., «Академия», 2011.
3. Под ред. Н.А.Тюкавкиной. Органическая химия. Основной курс. – М.: Дрофа, 2006.

Тест к занятию № 1.

1. Из представленных соединений изомерами углеродного скелета являются:
а) пентен-1
б) гексен-2
в) 3-метилбутен-1
г) 2-метилбутен-1
2. Асимметрический атом углерода – это атом, который соединен с:
а) двумя парами одинаковых заместителей
б) четырьмя одинаковыми заместителями
в) четырьмя атомами водорода
г) четырьмя разными заместителями
3. Энантиомеры – это стереоизомеры, которые отличаются:
а) расположением заместителей относительно двойной связи
б) расположением заместителей у всех хиральных центров;
в) расположением заместителей у некоторых хиральных центров;
г) числом хиральных центров;
4. Межклассовыми изомерами одноатомных спиртов являются:
а) альдегиды;
б) простые эфиры;
в) кетоны.
г) сложные эфиры;
5. Межклассовыми изомерами алкенов являются:
а) алкины;
б) алканы
в) циклоалканы
г) алкадиены
6. Какие из изомерных алкенов обладают цис-, транс изомерией?
а) гексен-1
б) гексен-2
в) 3-метилпентен-2
г) гексен-3

7. Для изомеров одинаковы:
- а) значения молярных масс
 - б) физические свойства
 - в) структурные формулы молекул
 - г) все предыдущие ответы неверны
8. Сколько изомеров отвечает формуле C_3H_7Br
- а) 2
 - б) 3
 - в) 4
 - г) 5
9. Межклассовыми изомерами являются:
- а) гексан
 - б) пропен
 - в) бутин
 - г) бутadiен-1,3
10. Бутан имеет структурных изомеров
- а) 2
 - б) 3
 - в) 4
11. Пентан имеет структурных изомеров
- а) 3
 - б) 4
 - в) 5
12. Гексен имеет структурных изомеров
- г) 4
 - д) 5
 - е) 6

Ответы: 1-а и в; 2-а; 3-г; 4-б; 5-в; 6-б,в,г; 7-а; 8-а; 9-в,г; 10-а; 11-а; 12-е.

Занятие № 2
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1
ТЕМА: КАЧЕСТВЕННЫЙ ЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.

Вы выбрали профессию провизора и в своей деятельности должны не только уметь готовить лекарства, но и анализировать их. Анализ любого вещества и лекарственного в том числе, должен начинаться с определения его элементного состава. Знание данной темы потребуется также при изучении последующих курсов химии – фармацевтической, токсикологической и т.д.

Студент должен знать:

Реакции, лежащие в основе качественного анализа органических веществ, т.е. в основе открытия таких элементов, как углерод, водород, хлор, азот и т.д.

Студент должен уметь:

1. Отличать органические вещества от неорганических.
2. Переводить определяемые элементы из состава органических веществ в состав неорганических, например, углерод и водород - из сахарозы - в состав углекислого газа и воды; азот из мочевины - в состав цианида натрия или аммиака; серу из сульфаниловой кислоты - в состав сульфида натрия; хлор - из хлороформа или полихлорвинила - в состав хлорида натрия и т.д.
3. Открывать эти элементы качественными реакциями.
4. Уметь записывать соответствующие уравнения реакций.

Оборудование: пробирки, держалки, шпатели, газоотводные трубки, ступки с пестиками, вата, штативы, лакмусовая бумага, медная проволока.

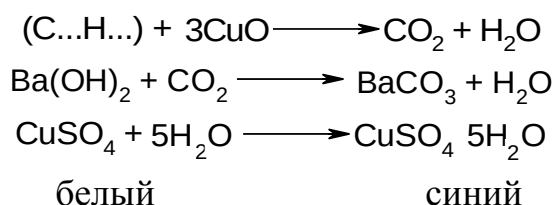
Реактивы: сахароза, оксид меди, безводный сульфат меди, натронная известь (оксид кальция и едкий натр), баритовая вода, мочевины, ацетат свинца, хлороформ, этанол, мет. натрий, спиртовой раствор фенолфталеина, белок яйца, 0,1 н р-р AgNO_3 , к. HNO_3 .

Опыт 1. Обугливание органических веществ. Поскольку большинство органических веществ горят и обугливаются (помимо тех, которые возгоняются или испаряются), а неорганические - не горят и не обугливаются, следовательно, сжигая вещество, мы можем отнести его к органическим или неорганическим веществам.

На кончик шпателя набрать несколько кристаллов исследуемого вещества и внести в пламя горелки. Наблюдения и выводы записать в тетрадь вместе с уравнениями реакций окисления углерода и водорода.

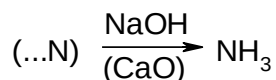
Внимание! Некоторые органические вещества не обугливаются, они либо испаряются, либо возгоняются поэтому данная проба является лишь ориентировочной и ее отрицательный результат еще не свидетельствует о том, что вещество не является органическим.

Опыт 2. Открытие углерода и водорода сожжением вещества с оксидом меди. В сухую пробирку поместить 0,5г. сахарозы, 1-2 г порошка оксида меди, все это тщательно перемешать. В верхнюю часть пробирки поместить рыхлый комочек ватки, на который насыпать немного безводного (белого) сульфата меди. Пробирку закрыть пробкой с газоотводной трубкой, второй конец которой опустить в пробирку с баритовой водой. Нагреть первую пробирку на пламени горелки. Посинение сульфата меди (образование $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) и появление капелек воды на стенках пробирки указывают на содержание водорода в исходном веществе, а помутнение баритовой воды (образование BaCO_3) – на присутствие углерода



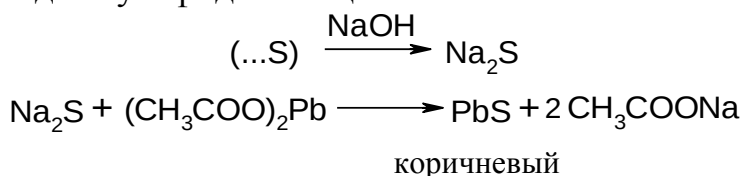
Этот метод используется и для количественного определения углерода и водорода.

Опыт 3. Открытие азота. В сухой пробирке смешать равные количества мочевины и натронной извести, смесь нагреть – выделяется аммиак с характерным запахом. Если к отверстию пробирки поднести розовую лакмусовую бумагу, то она посинеет, следовательно, исходное вещество мочевины содержит азот.

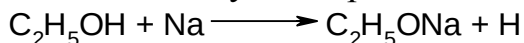


Опыт 4. Открытие серы. Органическое вещество, содержащее серу, сплавить с металлическим натрием, сера переходит в состав сульфида натрия. Сульфид ион открыть качественной реакцией с растворимой солью свинца в щелочном растворе.

В белке серу открывают, нагревая его с раствором едкого натра. К образовавшемуся раствору, содержащему сульфид натрия, добавляют раствор ацетата свинца. Раствор окрашивается в коричневый цвет: к 1 мл 1%-го раствора белка добавить столько же 35%-го раствора едкого натра и 0,5 мл раствора ацетата свинца, смесь нагреть на пламени горелки в течение 3 мин. Выпадает темно-коричневый осадок сульфида свинца.



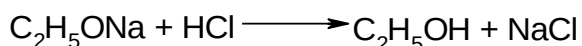
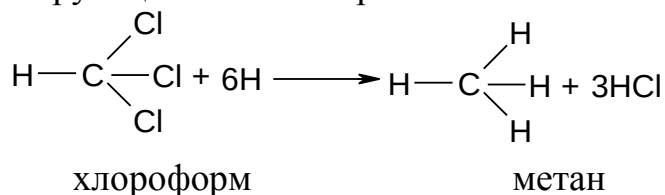
Опыт 5. Открытие хлора при действии водорода в момент выделения на органическое вещество. Поместить в пробирку 1 каплю хлороформа CHCl_3 . Добавить 5 капель этилового спирта и кусочек металлического натрия (столбик длиной 1 мм). При этом происходит следующая реакция:



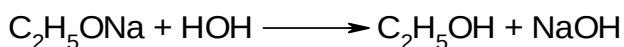
Обратить внимание на выделяющийся водород. Его можно зажечь у отверстия пробирки, если предварительно закрыть это отверстие пальцем, чтобы

накопить водород, а потом поднести отверстие к пламени горелки - водород горит с характерным хлопком.

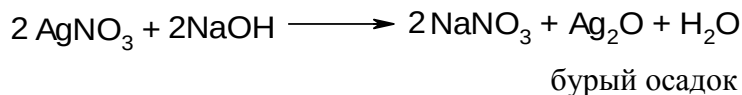
Водород в момент выделения отщепляет хлор от хлороформа и образует хлористый водород, реагирующий затем с образовавшимся алкоголем натрия:



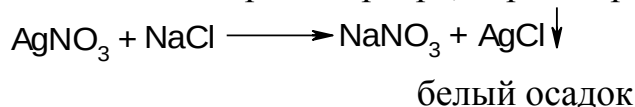
После того как прекращается выделение водорода, для растворения образующегося белого осадка NaCl, нерастворимого в этиловом спирте, добавить в пробирку 2-3 капли воды. При этом избыток алкоголята натрия реагирует с водой, образуя щёлочь:



В присутствии щёлочи нельзя открывать ион хлора, так как при добавлении раствора нитрата серебра немедленно выпадает коричневый осадок оксида серебра, маскирующий белый осадок хлорида серебра:



Поэтому следует добавить в раствор сначала 2-3 капли к. HNO₃ (в вытяжном шкафу) для нейтрализации щёлочи, т.е. чтобы предотвратить нежелательную реакцию, а затем уже 1 каплю 0,1н. AgNO₃. При наличии хлора немедленно выпадает белый творожистый осадок хлорида серебра, нерастворимый в HNO₃:



Опыт 6. Открытие хлора по зеленой окраске пламени. (Проба Бейльштейна)

Получить перед занятием медную проволоку длиной около 10 см, загнутую на одном конце петлей и вставленную другим концом в небольшую корковую пробку. Держа за пробку, прокалить петлю в пламени горелки до исчезновения посторонней окраски пламени (признак загрязнения медной петлей). Остывшую петлю, покрытую черным налётом оксида меди (II), опустить в пробирку, на дно которой поместить каплю испытуемого вещества, например, хлороформа. Смоченную веществом петлю вновь внести в пламя горелки. Немедленно появляется характерная ярко-зелёная окраска пламени вследствие образования летучего соединения меди с хлором. Подобную же окраску пламени дают помимо хлористых и другие галогеносодержащие органические соединения. Однако, этим методом нельзя обнаружить фториды, т.к. фторид меди не летуч.

Контрольные вопросы, вопросы для самостоятельной работы:

1. Что изучает органическая химия?

2. Наличие какого элемента является обязательным в органическом соединении.
3. Как отличить органическое вещество от неорганического?
4. Что такое качественный анализ органических соединений?
5. К определению каких неорганических веществ сводится качественное определение углерода и водорода в сахарозе?
6. Написать уравнения реакций качественного анализа органических соединений: углерода и водорода в сахарозе, серы в сульфаниловой кислоте, хлора в хлороформе, азота в мочеvine или в белке.
7. К открытию каких неорганических веществ сводится качественное определение перечисленных элементов?

Литература:

1. Л.Б. Дзараева Руководство к лабораторным занятиям по органической химии. Владикавказ, 2017.

Тестовые задания к работе 1:

1-ый вариант:

1. Углерод и водород мы открывали в:
 - а) мочеvine
 - б) сахарозе
 - в) хлороформе
 - г) белке
2. Азот мы открывали в:
 - а) мочеvine
 - б) сахарозе
 - в) хлороформе
 - г) белке
3. Если горит органическое вещество, пламя нужно тушить
 - а) пенным огнетушителем
 - б) углекислотным огнетушителем
 - в) сухим песком
 - г) асбестовым покрывалом
4. Ионы хлора в составе хлорида натрия можно открыть:
 - а) ацетатом свинца
 - б) нитратом серебра
 - в) по запаху
 - г) пробой Бельштейна
5. Серу в сульфиде натрия можно открыть:
 - а) ацетатом свинца
 - б) нитратом серебра
 - в) по запаху
 - г) сульфатом меди
6. Азот в составе аммиака можно открыть?
 - а) гидроксидом натрия
 - б) нитратом серебра

- в) по запаху
 - г) сульфатом меди
7. Углерод в составе CO_2 можно открыть:
- а) ацетатом свинца
 - б) нитратом серебра
 - в) гидроксидом бария
 - г) сульфатом меди
8. Число моноклорпроизводных пропана равно
- а) 2
 - б) 3
 - в) 4
 - г) 5
9. Если на кожу попал фенол, нужно растирать обожженное место кусочком ваты, смоченным:
- а) глицерином;
 - б) спиртом;
 - в) раствором мочевины ;
 - г) раствором карбоната натрия
10. При термическом ожоге обожженное место нужно протирать:
- а) раствором мочевины ;
 - б) раствором карбоната натрия;
 - в) раствором танина в спирте;
 - г) глицерином
11. Валентность углерода в органических соединениях
- а) 2
 - б) 3
 - в) 4
 - г) 5
12. Указать формулы гомологов метана
- а) C_3H_8
 - б) C_4H_8
 - в) C_4H_{10}
 - г) C_7H_8
13. Хлор мы открывали в:
- а) мочеvine
 - б) сахарозе
 - в) хлороформе
 - г) белке
14. Если на кожу попал бром, нужно растирать обожженное место кусочком ваты, смоченным:
- а) глицерином;
 - б) спиртом;
 - в) раствором мочевины ;
 - г) раствором карбоната натрия
15. Перекиси в эфире открывают раствором

- а) KI
- б) KBr
- в) FeSO₄
- г) NaCl

16. Качественной реакцией на ионы хлора является реакция с раствором

- а) ацетатом свинца
- б) нитратом серебра
- в) гидроксида натрия

17. Если на кожу попала щелочь, нужно растереть обожженное место кусочком ваты, смоченным:

- а) глицерином;
- б) 2%-ной уксусной кислотой;
- в) раствором карбоната натрия

Ответы: 1-ый вариант: 1 – б; 2 – а; 3 – б, в, г; 4 – б, г; 5 – а; 6 – в; 7 – в; 8 – а; 9 – а; 10 – в; 11 – в; 12 – а, в; 13 – в; 14 – б, г; 15 – в; 16 – б; 17 – в.

Занятие №3

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2.

ТЕМА: ПРЕДЕЛЬНЫЕ и НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ.

Углеводороды – это органические вещества, содержащие углерод и водород. Они делятся на предельные, общей формулы C_nH_{2n+2} и непредельные – алкены – C_nH_{2n} и алкины – C_nH_{2n-2} . Предельные углеводороды содержат одинарные связи между атомами углерода, а непредельные – еще и кратные связи – двойные и тройные. Одинарная связь атома углерода с другим атомом является σ – (сигма) связью, для нее характерно перекрывание электронных облаков вдоль линии, соединяющей центры атомов. В образовании σ – связей со стороны атома углерода всегда участвует гибридная sp^3 -, sp^2 - или sp - орбиталь.

Одна из кратных связей атома углерода в различных соединениях также является σ -связью, другие связи образованы не гибридными, а p -орбиталями – «гантелями» или объемными восьмерками и называются π -связями. Они образуются за счет перекрывания p -орбиталей по обе стороны линии, соединяющей центры атомов и являются менее прочными, чем σ – связи и более подвижными. π -Связь в этилене расположена в плоскости, перпендикулярной плоскости σ -связей. В ацетилене две π -связи расположены в двух взаимно перпендикулярных областях.

По международной номенклатуре International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), по которой за родоначальную структуру принимают алкан, соответствующий самой длинной цепи углеродных атомов. Цепь нумеруется с того конца, к которому ближе расположен заместитель: указывают цифрами

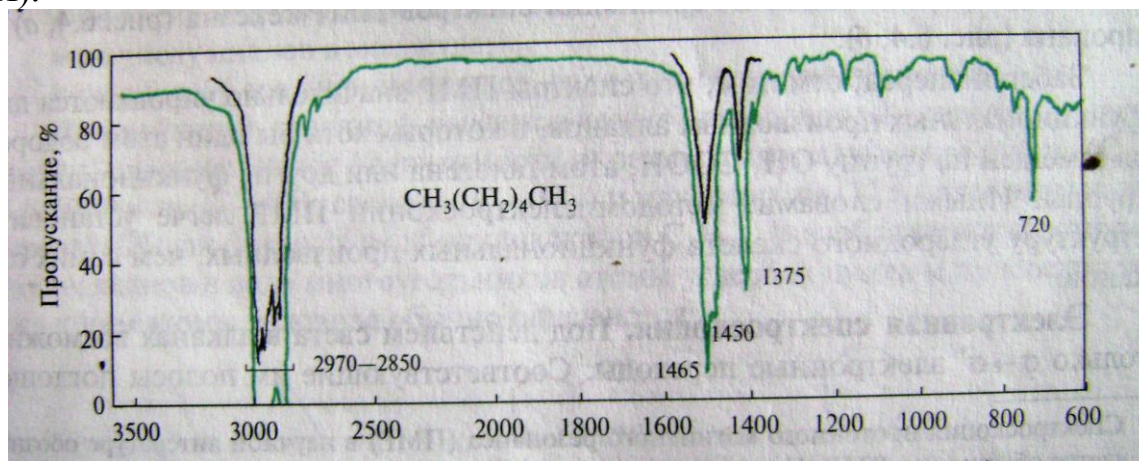
положение заместителей, их названия в алфавитном порядке, а затем название родоначальной молекулы.

В алкенах (олефинах), общая формула которых C_nH_{2n} также выбирают самую длинную цепь, содержащую двойную связь, а окончание –ан меняется на –ен.

В соединениях с тройной связью (ацетиленовых), общая формула которых совпадает с формулой алкадиенов C_nH_{2n-2} , окончание меняется на –ин.

У всех непредельных углеводородов имеется два вида изомерии: изомерия цепи и изомерия положения кратной связи. Этиленовые углеводороды, имеющие различные (не менее двух) радикалы у углеродов, связанных двойной связью, могут существовать в виде пространственных изомеров – цис-транс – изомерия. Цис-изомер тот, у которого одинаковые заместители расположены по одну сторону от плоскости двойной связи; транс- у которого одинаковые заместители расположены по разные стороны от плоскости двойных связей.

ИК-спектры алканов имеют полосы поглощения при $2850-3000\text{см}^{-1}$ (валентные колебания C-H), $1300-1500\text{см}^{-1}$ (деформационные колебания C-H в метильной и метиленовой группах); у алкенов 3100 , 1420 и 915см^{-1} ($=C-H$) и 1650см^{-1} (валентные колебания $C=C$, когда двойная связь расположена на конце цепи); ИК-спектры алкинов содержат полосу при $2300-2100\text{см}^{-1}$ ($C\equiv C-H$) и 3300см^{-1} ($=CH$).



Студент должен знать:

1. Углеводороды как наиболее простые вещества, с которых начинается изучение органической химии. Свойства этих соединений как алфавит, без знания которого нельзя познать другие разделы органической химии, а также других специальных дисциплин: фармацевтической, токсикологической химии, технологии лекарственных форм и т.д.

2. Лабораторные способы получения метана, этилена, ацетилена.

3. Свойства веществ, доказывающих их предельность, непредельность, ароматичность.

4. Механизмы реакций радикального замещения в алканах, электрофильного присоединения в алкенах.

Студент должен уметь:

1. Получать метан из ацетата натрия, этилен из этанола и серной кислоты, ацетилен из карбида кальция. Записывать соответствующие уравнения реакций.

2. Доказывать: инертность алканов; неопределенность алкенов и алкинов на примере этилена и ацетилена;

3. Сравнивать реакционную способность метана, этилена и ацетилена.

Оборудование: пробирки на 20 мл, газоотводные трубки с пробками, держалки, предметные стекла, спиртовки или сухое топливо.

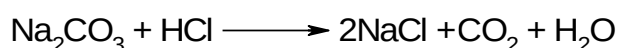
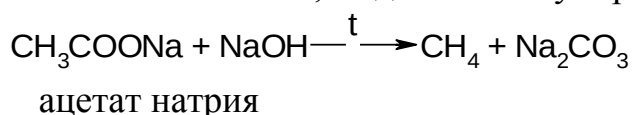
Реактивы: обезвоженный ацетат натрия, натронная известь (смесь негашенной извести и едкого натра), 2н. H_2SO_4 , 2н HCl , 2%- KMnO_4 , 2% р-р бромной воды, вазелиновое масло, этанол, конц. серная кислота, 10%-ный р-р карбоната натрия, Al_2O_3 , карбид кальция, бензол, толуол, к. HNO_3 , NH_4NO_3 .

1. Предельные углеводороды.

В лабораторных условиях алканы могут быть получены термическим разложением солей карбоновых кислот гидроксидом натрия или натронной известью.

Опыт 1. Получение метана из ацетата натрия и его свойства.

В пробирку поместить смесь примерно равных количеств ацетата натрия и натронной извести на высоту около 10 мм, заткнуть пробирку пробкой с газоотводной трубкой и нагреть ее на пламени горелки, выделяющийся метан поджечь (он горит несветящимся пламенем), пропустить в пробирку с раствором KMnO_4 , а затем в раствор бромной воды. К образовавшемуся в пробирке карбонату натрия добавить 3 капли 2н. HCl , выделяются пузырьки CO_2 .



Наблюдения и выводы записать в тетрадь.

Свойства алканов: в химическом отношении алканы – инертные вещества, которые не вступают в реакции присоединения, не окисляются на холоду даже такими сильными окислителями как перманганат калия или дихромат калия, не проявляют С-Н кислотности. Для них характерны реакции радикального замещения (S_R) и горения.

Опыт 2. На предметное стекло нанести на некотором расстоянии друг от друга по 1 капле раствора перманганата калия, бромной воды и конц. серной кислоты. Смешать каждую из капель с каплей вазелинового масла (вазелин – это смесь высших алканов).

Наблюдения и выводы записать в тетрадь.

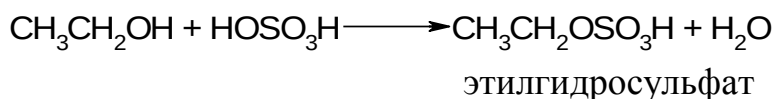
Опыт 3. Растворимость алканов: проверить растворимость пентана, вазелина, парафина в воде, этаноле, диэтиловом эфире, хлороформе, для чего к небольшому количеству исследуемых веществ добавить по 1 мл указанных растворителей, взболтать полученные смеси. Сделать выводы об их растворимости.

Знание растворимости вазелина и парафина необходимо знать будущему провизору при изучении технологии лекарственных средств, а именно, мазей.

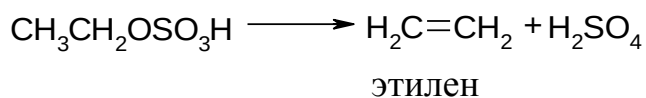
2. Непредельные углеводороды. Алкены чаще получают дегидратацией спиртов. Наличие двойной связи в алкенах предполагает реакции электрофильного присоединения и окисления. Реакции обесцвечивания бромной воды и раствора перманганата калия используются для обнаружения двойной связи.

Опыт 4. Получение и свойства этилена: К 8 каплям конц. H_2SO_4 добавить 4 капли этанола и несколько крупинок оксида алюминия в качестве катализатора. Закрыть пробирку пробкой с газоотводной трубкой, второй конец которой опустить в пробирку с бромной водой. Нагреть первую пробирку. После обесцвечивания бромной воды газоотводную трубку опустить в бледно-розовый раствор перманганата калия также до обесцвечивания, затем выделяющийся этилен поджечь на выходе из газоотводной трубки - он горит светящимся пламенем.

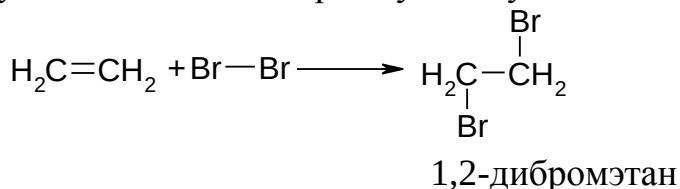
При взаимодействии этанола с серной кислотой образуется этилсерная кислота (этилгидросульфат):



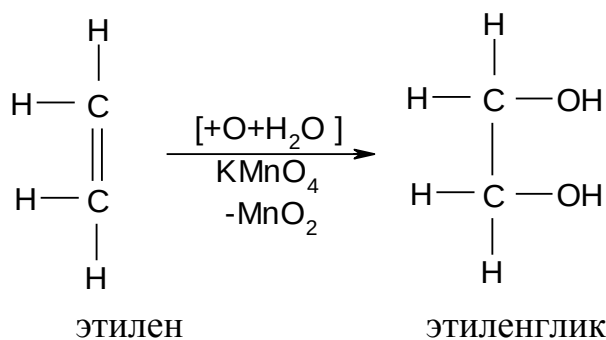
Затем этилсульфат теряет воду под действием избытка серной кислоты и образуется этилен:



Двойная связь в этилене состоит из σ и π связей, из которых π связь является непрочной, легко разрывается и по месту ее разрыва присоединяется молекула брома при пропускании этилена в бромную воду:



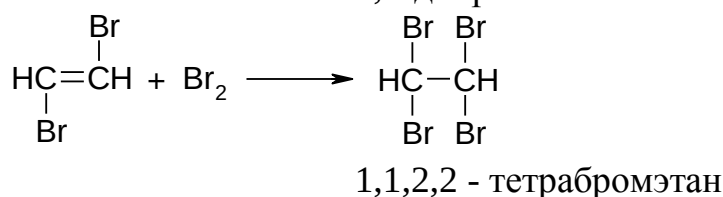
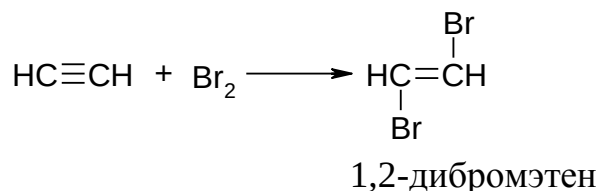
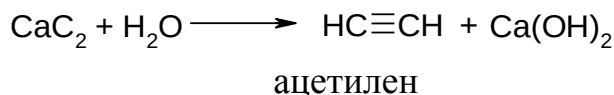
При пропускании этилена через раствор перманганата калия образуется этиленгликоль и двуокись марганца (реакция Вагнера):



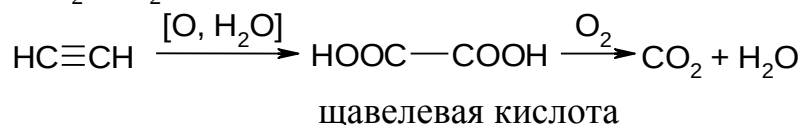
Опыт 5. Получение ацетилена и его свойства. Ацетилен получают из карбида кальция: к маленькому кусочку карбида кальция добавить 3 капли воды - начинает выделяться газ ацетилен с запахом примесей фосфина. Чистый ацетилен

не имеет запаха. Закрывать отверстие пробирки пробкой с газоотводной трубкой. Поджечь ацетилен на выходе из газоотводной трубки - он горит коптящим запахом. Почему?

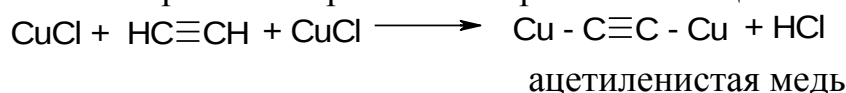
Затем ацетилен пропустить поочередно в заранее приготовленные пробирки с растворами бромной воды, а затем – перманганата калия. Оба раствора обесцвечиваются. Бром присоединяется по тройной связи к ацетилену:



Под действием перманганата калия ацетилен окисляется в щавелевую кислоту, а затем до CO_2 и H_2O :



Затем ввести в исходную пробирку с карбидом кальция полоску фильтровальной бумаги, смоченной бесцветным аммиачным раствором хлорида меди (I) CuCl . Появляется красно – коричневое окрашивание ацетиленистой меди:



Ацетиленистая медь образуется только в присутствии аммиака, поэтому используют аммиачный раствор хлорида меди (I).

Контрольные вопросы, вопросы для самостоятельной работы:

1. Типы гибридизации атомов углерода в алканах, алкенах, алкинах.
2. Что такое гомологи? Общие формулы алканов, алкенов, алкинов.
3. Способы получения метана, этилена, ацетилена.
4. Присоединение галогеноводорода к несимметричным алкенам
а) по правилу Марковникова; б) против правила Марковникова.

Литература:

1. Л.Б.Дзараева Руководство к лабораторным занятиям по органической химии. Владикавказ, 2016.
2. Э.Т.Оганесян Органическая химия.М. «Академия», 2011.
3. В.Л.Белобородов, С.Э.Зурабян, А.П.Лузин, Н.А.Тюкавкина. Органическая химия. Основной курс. М.: Дрофа, 2006

Тестовые задания к работе 2:

1. Для метана характерны:
 - а) реакция гидрирования
 - б) наличие π -связи в молекуле
 - в) sp^3 -гибридизация атомов углерода
 - г) реакция гидрогалогенирования
 - д) горение на воздухе
2. Для этилена характерны:
 - а) реакция гидрирования
 - б) наличие π -связи в молекуле
 - в) sp^2 -гибридизация атомов углерода
 - г) реакция гидрогалогенирования
 - д) горение на воздухе
3. Для ацетиленов характерны:
 - а) реакции галогенирования
 - б) наличие π -связей в молекуле
 - в) sp -гибридизация атомов углерода
 - г) реакция замещения
 - д) горение на воздухе
4. Превращение бутана в бутен относится к реакции:
 - а) дегидрирования
 - б) дегидратации
 - в) полимеризации
 - г) изомеризации
5. Органическое вещество, эмпирическая формула которой C_6H_{12} , относится к гомологическому ряду:
 - а) этана
 - б) этилена
 - в) ацетиленов
6. Гексан имеет структурных изомеров:
 - а) 4
 - б) 5
 - в) 6
7. Гексен имеет структурных изомеров:
 - а) 4
 - б) 5
 - в) 6
8. Какие из изомерных алкенов обладают цис-, транс изомерией?
 - а) гексен-1
 - б) гексен-2
 - в) 3-метилпентен-2
 - г) гексен-3
9. Превращение бутана в изобутан относится к реакции:

- а) дегидрирования
- б) дегидратации
- в) полимеризации
- г) изомеризации

10. Изомеры отличаются между собой:

- а) физическими свойствами
- б) строением молекул
- в) значением молекулярных масс
- г) химическими свойствами

11. Какие утверждения для гомологов справедливы?

- а) различаются по составу на одну или несколько групп CH_2
- б) различаются строением молекул
- в) различаются по химическим свойствам
- г) имеют одинаковую общую формулу.

12. В отличие от неорганических веществ большинство органических соединений:

- а) тугоплавки
- б) горючи
- в) легкоплавки
- г) негорючи

13. Указать формулу гомолога вещества состава C_2H_4

- а) C_6H_{12}
- б) C_7H_{14}
- в) C_7H_{16}
- г) C_7H_8

14. Число π – связей в молекуле этина равно;

- а) 1
- б) 2
- в) 3
- г) 4

15. При симметричном разрыве ковалентной связи образуются:

- а) радикал и катион
- б) катион и анион
- в) два радикала
- г) две нейтральные частицы

16. Большинство органических веществ легкоплавки, так как имеют кристаллическую решетку:

- а) ионную
- б) металлическую
- в) атомную
- г) молекулярную

17. К соединениям, имеющим общую формулу $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ относится:

- а) бензол
- б) гексан
- в) пропен

г) пропин

д) бутадиен-1,3

18. К соединениям, имеющим общую формулу C_nH_{2n} относится:

а) циклогексан

б) гексан

в) пропен

г) пропин

д) бутадиен-1,3

19. При несимметричном разрыве ковалентной связи образуются:

а) радикал и катион

б) катион и анион

в) два радикала

г) две нейтральные частицы

20. Межклассовыми изомерами являются:

а) гексан

б) пропен

в) пропин

г) бутадиен-1,3

Ответы: 1-а,в,д; 2-а-д; 3-а-д; 4-а; 5-б; 6-б; 7-; 8-б,в,г; 9-г; 10-а,б,г; 11-а,г; 12-б,в; 13-а,б; 14-б; 15-в; 16-г; 17-г,д; 18-а,в; 19-б; 20-в, г.

Занятие № 4

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3.

ТЕМА: АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ.

Ароматическими углеводородами (аренами) называются циклические (замкнутые), сопряженные (в которых чередуются двойные и одинарные связи), плоские системы, содержащие в циклах $4n+2$ π -электронов (где $n=0,1,2$ и т.д.) по правилу Хюккеля. Общая формула аренов C_nH_{2n-6} . Простейший арен – бензол C_6H_6 . Арены- это жидкости или твердые вещества с характерным запахом, слабо растворимы в воде. Арены инертны к реакциям присоединения и более склонны к реакциям электрофильного замещения (алкилирования, галогенирования, нитрования, суфирования и т.д.), стойки к окислению, окисляются лишь боковые цепи их с образованием карбоновых кислот.

Многие биологически активные соединения являются производными аренов, поэтому без знания этой темы невозможно прогнозировать синтезы лекарственных препаратов ароматического ряда, пути превращения их в организме, способы выделения их из растительного сырья. Знание этой темы заложит основу для понимания гетероциклов.

ИК-спектры аренв; $1600-1500\text{см}^{-1}$ $\nu_{(\text{с-н})}$ 3030 см^{-1} $\nu_{(\text{с-н})}$. В УФ-спектрах присутствуют две полосы 200 и 260 нм (полоса поглощения ароматического кольца).

Студент должен знать:

1. Способы получения аренов (бензола и толуола).
2. Свойства веществ, доказывающих ароматичность бензола и толуола.
3. Механизмы реакций электрофильного замещения в аренах.
4. Свойства бензола, в которых он теряет ароматичность.

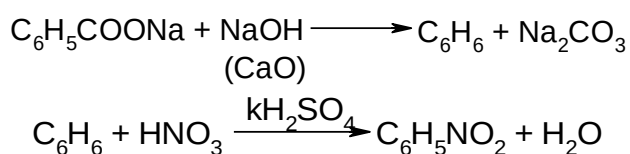
Студент должен уметь:

1. Получить бензол из бензоата натрия и натронной извести, прони́тровать его. Записать соответствующие уравнения реакций.
2. Доказать ароматичность (бензола) толуола.
3. Окислять толуол.
4. Записывать уравнения реакции электрофильного замещения в бензоле: бромирование, алкилирование, нитрование и т.д. с механизмами реакций
5. Сравнивать реакционную способность метана, этилена и ацетилена и бензола.

Оборудование: пробирки на 20 мл, газоотводные трубки с пробками, держалки, спиртовки или сухое топливо.

Реактивы: обезвоженный бензоат натрия, натронная известь (смесь негашенной извести и едкого натра), 2н. H_2SO_4 , 2н HCl , 2%- KMnO_4 , 2% р-р бромной воды, конц. серная кислота, бензол, толуол, к. HNO_3 , нафталин, α – нафтол, β -нафтол.

Опыт 1 Получение бензола из бензоата натрия и превращение бензола в нитробензол: в сухую пробирку а поместить смесь из 0,5г бензоата натрия и 0,5г натронной извести (эту смесь предварительно растереть в ступке), закрыть пробирку пробкой с газоотводной трубкой. Конец трубки опустить в пробирку б с 3 каплями конц. серной кислоты и 2 каплями конц. азотной кислоты. Держа пробирку б так, чтобы пробирка а находилась в горизонтальном положении, нагреть ее в пламени горелки. Через несколько минут в пробирке б над слоем кислот появляется темная капля нитробензола. Прекратить нагревание, предварительно удалив газоотводную трубку из пробирки б. Влить в пробирку б 10 капель воды для разбавления концентрированных кислот, взболтать. Наличие нитробензола определить по запаху горького миндаля, характерный для мононитросоединений.

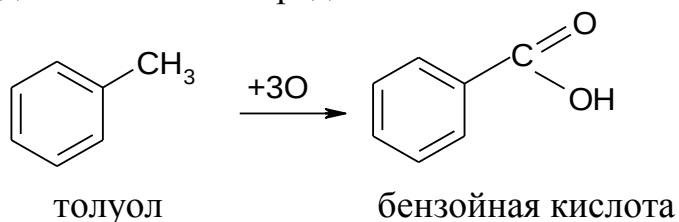


Опыт 2. Свойства бензола:

а) Бензол не присоединяет бром из бромной воды: в пробирку с 3 каплями бромной воды добавить 3 капли бензола, встряхнуть смесь – бензол окрашивается в желтый цвет и всплывает наверх, т.к. он легче воды и бром в нем лучше растворяется, чем в воде. Это пример экстракции: пользуясь лучшей растворимостью брома в бензоле, чем в воде, мы извлекли его из водного раствора. Обесцвечивания же бромной воды не происходит, т.к. не происходит присоединения брома по двойным связям в бензоле.

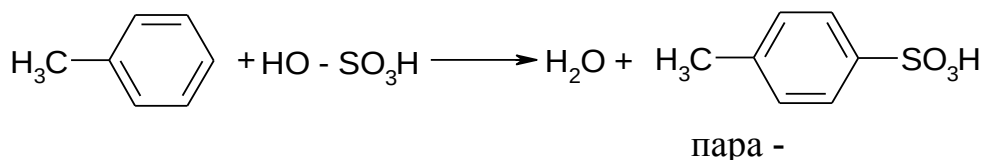
б) Бензол, являясь ароматической системой, не окисляется раствором перманганата калия: в пробирку с 5 каплями воды поместить 1 каплю 0,1н KMnO_4 и 1 каплю 2н H_2SO_4 . К полученному розовому раствору добавить 1 каплю бензола, встряхнуть. Обесцвечивания нет.

Опыт 3. Окисление боковых цепей гомологов бензола. В пробирку с 5 каплями воды поместить 1 каплю 0,1н KMnO_4 и 1 каплю 2н H_2SO_4 , добавить 1 каплю толуола и, энергично встряхивая, нагреть над пламенем горелки. Наблюдения и выводы записать в тетрадь.



Опыт 4. Сульфирование аренов. В сухую пробирку поместить 2 капли толуола и 10 капель конц. H_2SO_4 , закрыть пробирку пробкой с воздушным холодильником и нагреть на водяной бане при частом встряхивании. Образуется эмульсия, которая постепенно растворяется.

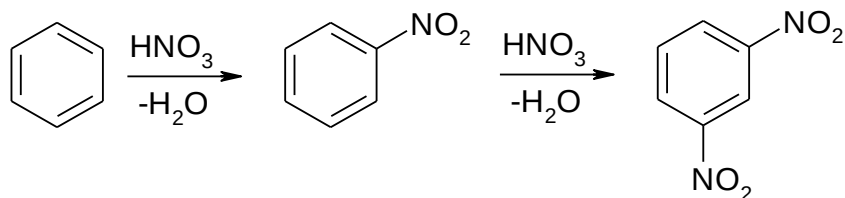
Пробирку охладить, затем содержимое ее вылить в стакан с водой – исходный толуол не выделяется. Образовавшаяся толуолсульфоокислота хорошо растворяется в воде.



толуолсульфоокислота

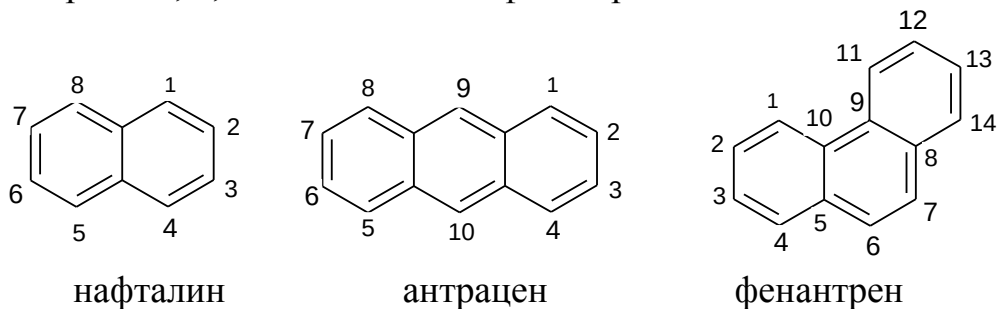
Внимание! Введение сульфогруппы в молекулы ароматических соединений увеличивает их растворимость, этим часто пользуются для повышения растворимости лекарственных препаратов ароматического ряда.

Опыт 5. Нитрование бензола. В сухую пробирку поместить 1 лопаточку нитрата аммония, 1мл конц. серной кислоты и к охлажденному раствору добавить 1-2 капли бензола. При хорошем перемешивании бензол растворяется. Жидкость вылить в пробирку с холодной водой – образовавшийся мета-динитробензол выделяется в виде белого осадка.



мета-динитробензол

II. Арены с конденсированными ядрами – это соединения, содержащие несколько ароматических колец, которые имеют больше одного общего углеродного атома: нафталин, антрацен, фенантрен. Все они критериям ароматичности удовлетворяют. Наиболее активны α положения в нафталине, γ – положения в антрацене, 9,10 –положения в фенантрене.



Опыт 6. Свойства нафталина. Возгонка: несколько кристаллов нафталина поместить в сухую пробирку и, держа ее горизонтально, нагреть над пламенем горелки – нафталин быстро плавится, расплавленный нафталин образует кольцо, которое постепенно передвигается к отверстию пробирки. Когда кольцо отодвинется на 20 см, нагревание прекратить, расплавленный нафталин застывает в кристаллы. Нафталин возгоняется, минуя жидкое состояние.

Опыт 7. Получение α -нитронафталина: 1 лопаточку нафталина поместить в пробирку, добавить 10 капель конц. HNO_3 (в вытяжном шкафу), нагреть смесь на кипящей водяной бане 5 мин. при частом встряхивании, затем добавить 10 капель воды. Альфа-нитронафталин выделяется в виде оранжевого, быстро твердеющего масла.

Опыт 8. Получение β -сульфонафталина (β нафталинсульфокислоты): 1 лопаточку нафталина поместить в пробирку, нагреть до расплавления, остудить и к затвердевшей массе добавить 10 капель конц. серной кислоты (в вытяжном шкафу), осторожно нагреть смесь при встряхивании до достижения однородной массы 1-2 минуты, остудить, добавить 10 капель воды, снова слегка нагреть смесь. При охлаждении выделяются кристаллы (β -нафталинсульфокислоты).

Опыт 9. Доказательство кислотного характера нафтолов: в две пробирки поместить небольшое количество α - и β - нафтолов, добавить по 5 капель воды, встряхнуть, затем добавить в каждую пробирку по 2 капли 2н. NaOH , происходит растворение нафтолов.

Контрольные вопросы, вопросы для самостоятельной работы:

1. Типы гибридизации атомов углерода в изученных классах.

2. Что такое гомологи? Общие формулы алканов, алкенов, алкинов, аренов.
3. Способы получения метана, этилена, ацетилен, аренов.
4. Когда система ароматична?
5. Реакции электрофильного замещения в бензоле. Механизмы реакций.
6. Реакции присоединения к аренам.
7. Окисление аренов.
8. Написать формулы нафталина, антрацена, фенантрена, пронумеровать атомы углерода в них, доказать ароматичность.
9. В какое положение нитруется нафталин?
10. В какое положение сульфировается нафталин?
11. Что такое возгонка?

Литература:

1. Л.Б.Дзараева Руководство к проведению лабораторных занятий по органической химии. Владикавказ, 2016
2. Э.Т.Оганесян Органическая химия. М. «Академия», 2011
3. В.Л.Белобородов, С.Э.Зурабян, А.П.Лузин, Н.А.Тюкавкина Органическая химия. Основной курс.– М.:Дрофа, 2006.

Тестовые задания к работе 3:

1. Для атома углерода в sp^2 -гибридизации характерны:
 - а) 3-гибридные орбитали
 - б) 1 негибридная орбиталь
 - в) валентный угол 120°
 - г) способность к образованию 3-х σ -связей.
2. Действием какого реагента можно отличить бензол от толуола:
 - а) H_2
 - б) $KMnO_4$
 - в) H_2SO_4
 - г) Br_2
3. Для бензола характерны:
 - а) sp^2 -гибридизация атомов углерода в молекуле
 - б) наличие в молекуле 18σ - и 2π -связи
 - в) наличие в молекуле 6π -электронов
 - г) реакции электрофильного замещения
4. Органическое вещество, молекулярная формула которого C_7H_8 , относится к гомологическому ряду:
 - а) метана
 - б) этилена
 - в) бензола
 - г) ацетилен
5. Бензол вступает в реакцию замещения с:
 - а) бромом и азотной кислотой
 - б) хлором и водородом
 - в) азотной кислотой и водородом

6. Орто- и пара-ориентанты являются:
- а) электронодонорными
 - б) электроноакцепторными
7. Ориентанты 1 рода направляют новые заместители в:
- а) орто- и пара- положения
 - б) мета-положения
8. Катализаторами реакций электрофильного замещения могут быть:
- а) основания Льюиса
 - б) кислоты Льюиса
9. Бензол теряет ароматичность в реакциях:
- а) замещения
 - б) присоединения
 - в) окисления
10. Общей формулой аренов является формула:
- а) C_nH_{2n+2}
 - б) C_nH_{2n-2}
 - в) C_nH_{2n}
 - г) C_nH_{2n-6}
11. Ориентанты 2 рода направляют новые заместители в:
- в) орто- и пара- положения
 - г) мета-положения
12. Бензол
- а) обесцвечивает бромную воду
 - б) обесцвечивает раствор перманганата калия
 - в) не содержит π -связей
 - г) содержит 3 π -связи
13. Результат реакции электрофильного замещения в аренах зависит от стабильности:
- а) π -комплекса
 - б) σ -компоекса
14. Ориентанты I рода:
- а) облегчают реакции электрофильного замещения
 - б) затрудняют реакции электрофильного замещения.
15. Число n в правиле Хюккеля для нафталина равно:
- а) 1
 - б) 2
 - в) 3

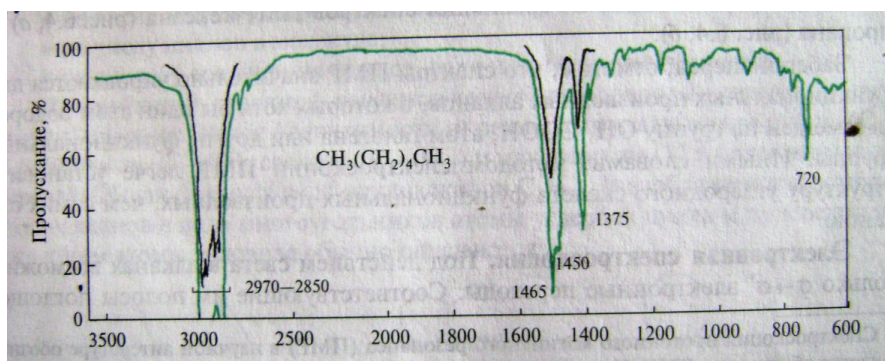
Ответы: 1-а-г; 2-б,г; 3- а,в,г; 4-в; 5-а; 6-а; 7-а; 8-б; 9-б; 10-г; 11-г; 12-г; 13-б; 14-а; 15-б.

Занятие № 5

Тема: Спектральная идентификация

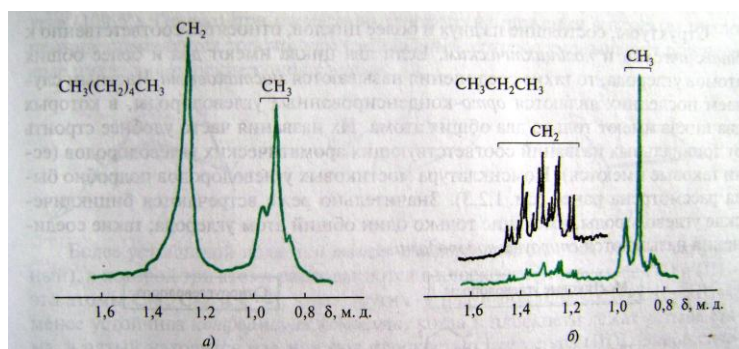
1. Насыщенных углеводородов

а) ИК-спектроскопия: для **алканов** характеристическими являются полосы валентных и деформационных колебаний связей С-Н, валентные колебания этих связей наблюдаются в виде комплексной полосы в области $2970\text{--}2850\text{ см}^{-1}$, а полосы деформационных колебаний связей С-Н в метильных, метиленовых и метиновых группах проявляются в области $1470\text{--}1350\text{ см}^{-1}$.



Незамещенные **циклоалканы** не содержат полос деформационных колебаний связей С-Н метильной группы в области 1380 см^{-1} , типичных для алканов. Присутствует полоса поглощения валентных колебаний связей С-Н трехчленного цикла в области 3050 см^{-1} , не встречающейся в спектрах алканов, но характерной для алкенов.

б) ПМР-спектроскопия: протоны алканов резонируют в сильном поле в области $0,8\text{--}1,8\text{ м.д.}$ (относительно ТМС). Близость хим. сдвигов сигналов протонов групп CH_3 ($0,8\text{--}1,0\text{ м.д.}$), CH_2 ($1,1\text{--}1,6\text{ м.д.}$) и CH ($1,4\text{--}1,8\text{ м.д.}$), а также спин-спиновое расщепление этих сигналов приводит к появлению сложных мультиплетов, которые с трудом расшифровываются. И лишь у линейных алканов с длинной цепью (>6), где группа CH_2 становятся почти эквивалентными, спектр упрощается.



Спектры незамещенных циклоалканов — один узкий синглет группы CH_2 , хим. сдвиг протонов циклопропана в очень сильном поле ($0,22\text{ м.д.}$), а у других циклоалканов протоны сигнализируют в обычной области ($1,4\text{--}1,9\text{ м.д.}$).

в) Электронная спектроскопия: под действием света в алканах возможны $\sigma \rightarrow \sigma^*$ электронные переходы. Соответствующие им полосы поглощения находятся в дальней УФ области ($< 200\text{ нм}$) и не могут быть обнаружены при помощи серийных УФ -спектрофотометров. Поэтому алканы в этом способе используются в качестве растворителей.

2. Ненасыщенных углеводородов

а) ИК-спектроскопия: в ИК-спектрах **алкенов** проявляются полосы поглощения, обусловленные валентными колебаниями связей =C-H и C=C . Для группы =CH_2 валентное колебание $\nu_{\text{C-H}}$ проявляется в области $3060\text{--}3095\text{ см}^{-1}$; для $\nu_{\text{C-HR}}$ – в области $3010\text{--}3040\text{ см}^{-1}$. Валентные колебания C=C в алкенах дают полосы средней или малой интенсивности в области $1640\text{--}1680\text{ см}^{-1}$. Увеличение числа заместителей повышает частоту $\nu_{\text{C=C}}$ до $1660\text{--}1680\text{ см}^{-1}$, для транс-изомера частота этой связи выше ($1670\text{--}1650\text{ см}^{-1}$), чем для цис – изомера ($1660\text{--}1650\text{ см}^{-1}$). В симметрично дизамещенных алкенах колебание $\nu_{\text{C=C}}$ не проявляется вследствие запрета по симметрии. Полосы внеплоскостных деформационных колебаний в области $1000\text{--}650\text{ см}^{-1}$ являются характеристичными и интенсивными. Поглощение при $970\text{--}950\text{ см}^{-1}$ типично для Е-диастереоизомеров, около 890 см^{-1} – для концевой винильной группы $\text{R}_2\text{C=CH}_2$, $730\text{--}650\text{ см}^{-1}$ – для Z-стереомеров.

ию полос в области $1600\text{--}1650\text{ см}^{-1}$ и полос поглощения $\nu_{\text{C-H}}$ в области $3200\text{--}3300\text{ см}^{-1}$. В ацетилене и его симметричных гомологах колебание тройной связи в ИК-спектре не проявляется. Интенсивность полосы тройной связи наибольшая при ее концевом расположении и слабая в дизамещенных алкинах.

В ИК-спектрах **сопряженных диенов** и полиенов наблюдается несколько полос поглощения в области $1600\text{--}1650\text{ см}^{-1}$, число полос может быть равно числу сопряженных двойных связей, но эти полосы могут сливаться в одну широкую.

В ИК-спектрах **аренов** наблюдаются полосы в 4-х спектральных областях: валентные колебания C-H связей $\nu_{\text{Cар-H}}$ проявляются в виде двух-трех полос средней интенсивности в области $3100\text{--}3000\text{ см}^{-1}$, колебаниям связей Cар-Cар соответствуют 4 полосы поглощения при 1600 , 1580 , 1500 и 1450 см^{-1} . Внеплоскостные деформационные колебания в области $99\text{--}670\text{ см}^{-1}$ – это наиболее интенсивные полосы, по числу и положению полос которых можно определить тип замещения в аренах а также на основе анализа полос в области $2000\text{--}1650\text{ см}^{-1}$.

б) ПМР-спектроскопия: хим. сдвиги **винильных** протонов попадают в область $4,5\text{--}6,5$ м.д.

Протоны, связанные с **ароматическим кольцом**, проявляются в виде узкого синглета при $7,27$ м.д.

в) Электронная спектроскопия: изолированные хромофоры C=C и $\text{C}\equiv\text{C}$ связи имеют полосы поглощения ниже 200 нм . При сопряжении происходит смещение полос в сторону больших длин волн с увеличением их интенсивности.

Бензол и др. арены имеют в УФ-спектрах три серии полос $\pi \rightarrow \pi^*$ переходами при 183 нм и 204 нм , а третья в области $230\text{--}260\text{ нм}$ – малоинтенсивная полоса.

Самостоятельная работа

Вариант №1

1. Установить структуру соединения состава C_3H_6O , если известно, что водный раствор этого вещества не обесцвечивает раствор бромной воды и перманганата калия. ИК- спектр этого вещества приведен на рисунке 1. Назвать вещество.

2. Предложить три способа его получения.

3. Выбрать, с какими реагентами будет взаимодействовать это соединение:

а) с хлор при облучении; б) с разбавленной азотной кислотой при $t. 110-140^{\circ}C$;
Написать уравнения реакций, назвать продукты

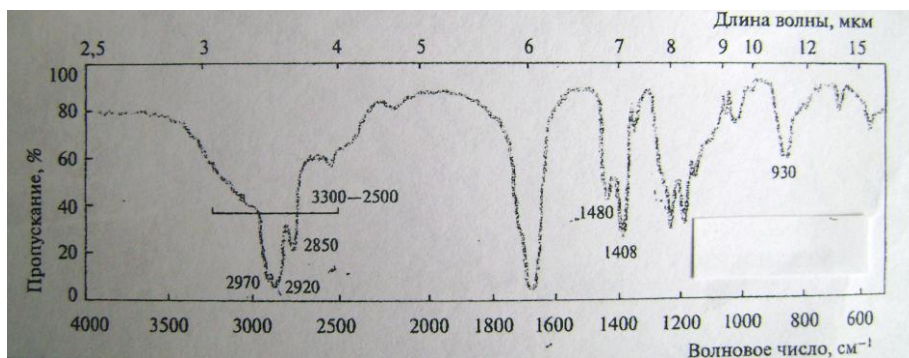
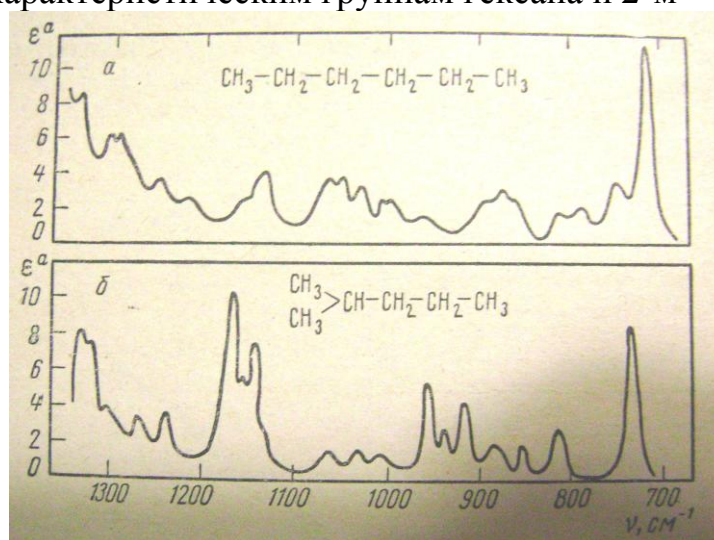


Рис.1

4. Осуществить превращения, назвать продукты каждой реакции

Бутан → бутен → хлорбутан → октан → бутановая кислота

Вариант №2 1. Отнести пики ниже приведенных спектров к тем или иным характеристическим группам гексана и 2-м



2. Записать молекулярный вид, а также механизм свободно-радикального замещения в алканах на примере метана.

3. Предложить три способа получения гексана.

4. Осуществить превращения:

Карбид алюминия → метан → ацетилен → этилен → хлорэтан → бутан

Вариант 3.

1. Установить строение соединения, спектр которого приведен ниже на рисунке 2,

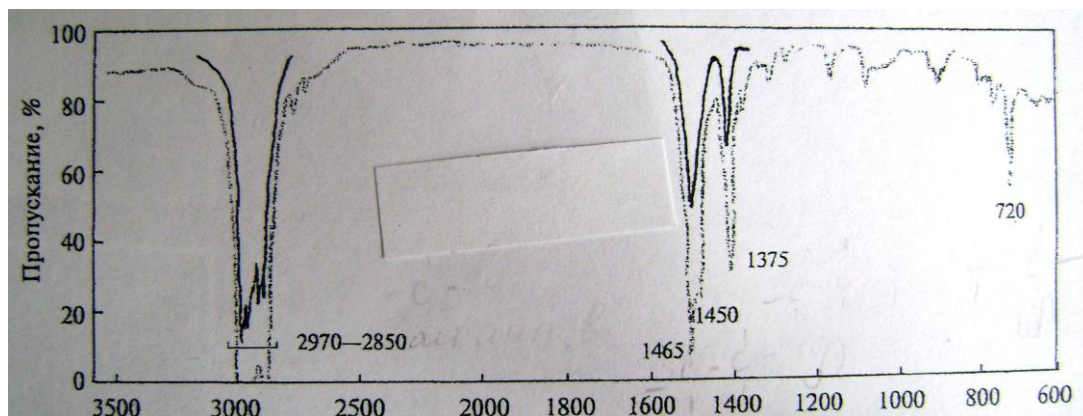


Рис.2.

если известно, что оно дает реакции электрофильного замещения и вместе с тем обесцвечивает бромную воду и раствор перманганата калия.

2. Предложить три способа получения толуола, реакцию его окисления.

3. Записать механизм реакции Фриделя-Крафтса.

4. Осуществить превращения:

Карбид кальция → ацетилен → бензол → нитробензол → анилин

Вопросы к модулю №1 Тема: Углеводороды

1. Написать структурные формулы изомеров состава C_5H_{12} , назвать их.

2. Написать структурные формулы изомеров состава C_6H_{14} , назвать их.

3. Написать структурные формулы всех возможных изомеров состава C_4H_8 , назвать их.

4. Написать структурные формулы всех возможных изомеров состава C_5H_{10} , назвать их.

5. Написать структурные формулы всех возможных изомеров состава C_6H_{12} , назвать их.

6. Написать структурные формулы всех возможных изомеров состава C_4H_9Cl , назвать их.

7. Написать структурные формулы трех изомеров состава C_5H_8 , содержащих тройную связь, назвать их.

8. Написать формулы следующих соединений:

а) 2-метил-3-этилпентан

б) 2-бром-2-метилпропан

в) бутин-1

г) бутен-2

д) 2-метил-бутен-2

е) циклобутан

ж) 3-метил-4-изопропилгексан

9. Обнаружение углерода и водорода в органическом веществе.

10. Обнаружение азота и серы в органическом веществе.
11. Обнаружение хлора в органическом веществе.
12. Обнаружение хлора в органическом веществе по методу Бельштейна.
13. Строение метана, тип гибридизации.
14. Строение этилена, тип гибридизации атомов углерода.
15. Строение ацетиленов, тип гибридизации атомов углерода.
16. Строение бензола, тип гибридизации атомов углерода.
17. Два типа разрыва ковалентной связи: гомо- и гетеролитический.
18. σ - Связь: определение, графическое изображение возможных способов образования.
19. π – Связь: определение, графическое изображение возможных способов образования.
20. τ -Связь: определение, графическое изображение возможных способов образования на примере циклопропана.
21. Способы получения алканов: гидрирование непредельных углеводородов, восстановление галогеналканов, разложение солей карбоновых кислот, получение реакцией Вюрца.
22. Химические свойства алканов: реакции радикального замещения, механизм реакции S_R ; реакции дегидрирования, дегидроциклизации, окисления.
23. Способы получения циклоалканов: гидрирование ароматических углеводородов, дегалогенирование дигалогеналканов, дегидроциклизация алканов.
24. Химические свойства циклоалканов. Особенности химического поведения малых циклов.
25. Способы получения алкенов: дегидратация спиртов, дегидрирование алканов, дегидрогалогенирование галогеналканов и дегалогенирование галогеналканов.
26. Химические свойства алкенов, механизм реакции A_{E_1} электрофильного присоединения; реакции окисления, озонирования, полимеризации.
27. Способы получения алкинов: дегидрогалогенирование дигалогеналканов, взаимодействие ацетиленидов с галогеналканами, карбидный способ получения ацетилена.
28. Реакции замещения в алкинах с CN -кислотным центром, особенности гидратации алкинов (реакция Кучерова).
29. Особенности реакций присоединения в ряду несимметричных алкенов, понятие об индуктивном эффекте, правило Марковникова.
30. Понятие о сопряжении. Критерии ароматичности.
31. Способы получения аренов: дегидроциклизация алканов, тримеризация алкинов, разложение солей ароматических кислот, алкилирование по Фриделю-Крафтсу, алкилирование по Вюрцу-Фиттигу
32. Написать формулы аренов состава C_8H_{10} , назвать их.
33. Химические свойства аренов. Реакции электрофильного замещения (алкилирование, галогенирование, нитрование, сульфирование, ацилирование). Механизм реакции S_E электрофильного замещения.
34. Правила замещения в аренах, заместители I и II рода.

35. Реакции присоединения и окисления, приводящие к нарушению ароматичности.

Литература:

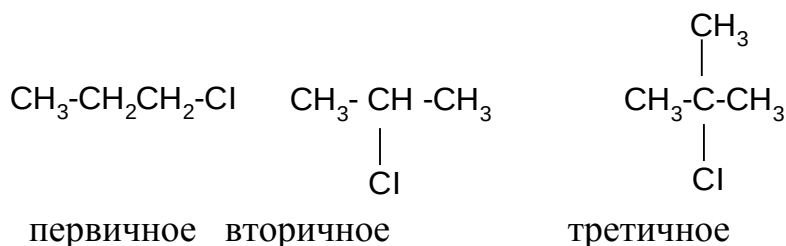
1. Л.Б.Дзараева Руководство к проведению лабораторных занятий по органической химии. Владикавказ, 2017.
2. Э.Т.Оганесян Органическая химия. М. «Академия» 2011 .
3. В.Л.Белобородов, С.Э.Зурабян, А.П.Лузин, Н.А.Тюкавкина Органическая химия. Основной курс.– М.:Дрофа, 2006.

Занятие 6

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №4

ТЕМА: ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

Галогенпроизводные – это продукты замещения атомов водорода в углеводородах на атомы галогена (один или несколько). По количеству атомов галогена они делятся на моно-, ди-, три- и т.д. галогенпроизводные. По положению атома галогена в углеродной цепи они делятся на первичные, вторичные, третичные. Если атом галогена присоединен к первичному углеродному атому (атому, соединенному только с одним другим атомом углерода) – это первичное галогенпроизводное; если галоген присоединен к углероду, связанному с двумя другими атомами углерода, т.е. вторичному- это вторичное галогенпроизводное, если же галоген у третичного атома углерода – третичное:



Галогенпроизводные углеводородов – полярные соединения, галоген в них подвижен, легко замещается на другие атомы. Заменяя галогены на другие функциональные группы, можно получить практически все другие классы органических соединений. Знание этой темы поможет прогнозировать синтезы различных органических соединений, в том числе лекарственных препаратов. Некоторые из них включены в Государственную фармакопею (ГФ), т.к. они являются биологически активными веществами (хлороформ, иодоформ, хлористый этил). В ИК-спектре полоса поглощения при $600\text{-}500\text{ см}^{-1}$ соответствующая связи C-Hal характерна для бром и иодпроизводных.

Студент должен знать:

1. Способы получения галогенпроизводных;
2. Реакционную способность галогенпроизводных.
3. Зависимость реакционной способности от природы радикала.

4. Способы определения доброкачественности хлороформа или подлинности иодоформа.

5. Реакции нуклеофильного замещения в галогенпроизводных и их механизмы.

Студент должен уметь:

1. Записывать уравнения реакций способов получения галогенпроизводных;
2. Записывать уравнения реакций, характеризующих химические свойства галогенпроизводных углеводородов.

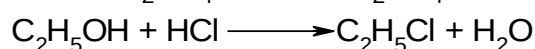
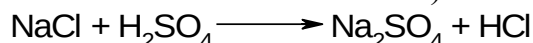
3. Объяснять зависимость реакционной способности от природы радикала.

4. Определять доброкачественность хлороформа или подлинность иодоформа.

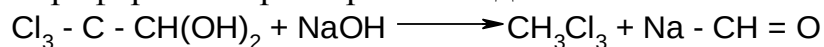
5. Записывать реакции нуклеофильного замещения в галогенпроизводных и их механизмы.

Опыт 1. Получение хлористого этила из этанола: к 1г мелких кристаллов хлорида натрия добавить 4-5 капель этанола, добавить 3-4 капли конц. серной кислоты и нагревать в вытяжном шкафу на слабом пламени горелки. Выделяющийся хлористый водород поджечь – он горит, образуя колечко зеленого цвета (образование хлористого этила происходит не сразу).

Хлористый этил – это газ, при небольшом охлаждении сгущающийся в жидкость с т. кип. 12°C , используется в медицине для местного обезболивания (при испарении поглощает большое количество тепла).

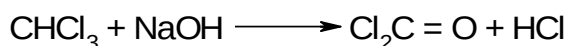


Опыт 2. Получение хлороформа из хлоралгидрата: Хлороформ – один из распространенных химических препаратов, применялся до недавнего времени в качестве для наркоза при хирургических операциях, для приготовления ряда лекарств, в качестве растворителей для жиров, масел и т.д. Хлороформ легко получить из хлоралгидрата: к нескольким кристаллам хлоралгидрата в пробирке добавить 6-8 капель 2н. NaOH, слегка подогреть образовавшуюся муть – начинают выделяться пары хлороформа с характерным сладковатым запахом:



Хлоралгидрат – это гидратная форма трихлоруксусного альдегида, который при нагревании легко теряет воду и превращается в трихлоруксусный альдегид.

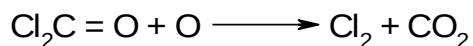
Опыт 3. Определение доброкачественности хлороформа: Хлороформ под влиянием света и кислорода воздуха постепенно разлагается, и, отщепляя HCl, образует фосген:



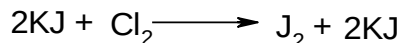
фосген

а) Открытие хлористого водорода: поместить в пробирку 2 капли хлороформа с примесями, прибавить 3 капли дистиллированной воды и 1 каплю 0,2н. AgNO_3 . Положительная проба на примеси HCl говорит о присутствии в нем и фосгена. Такой хлороформ нельзя применять в медицинских целях.

При дальнейшем окислении фосген разлагается на хлор и CO_2 .

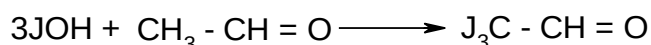
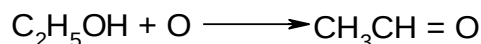
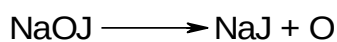
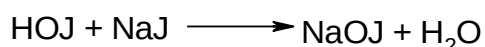
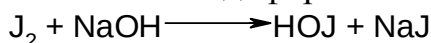


б) Открытие свободного хлора: в пробирку поместить 3 капли испытуемого хлороформа, добавить 5 капель дистиллированной воды, 1 каплю 0,5 н. KI и взболтать. Если хлороформ испорчен (содержит свободный хлор), то из иодида калия выделяется свободный йод, который окрасит нижний слой хлороформа в розовый цвет:

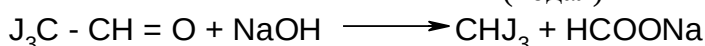


Этим реакциями пользуются для определения доброкачественности хлороформа в практической деятельности.

Опыт 4. Получение йодоформа из этанола: 3 капли этанола поместить в пробирку, добавить 3 капли раствора йода в иодида калия и при встряхивании 1-2 капли 2н. NaOH до обесцвечивания раствора. При слабом нагревании появляется желтоватая муть с характерным запахом йодоформа:

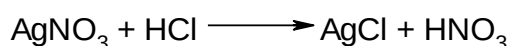
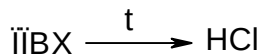


(йодал)



Нагревать смесь сильно нельзя, т.к. йодоформ может разложиться. К теплomu раствору добавить еще 3-5 капель раствора йода, кристаллы йодоформа имеют под микроскопом форму правильных шестиугольников или шестиконечных звездочек в виде снежинок.

Опыт 5. Выделение хлористого водорода при термическом разложении поливинилхлорида: такие полимеры при нагревании выше 140°C разлагаются с выделением хлористого водорода. Кусочек испытуемой пластмассы поместить в средней части горизонтально расположенной пробирки. У отверстия пробирки поместить 1 каплю раствора нитрата серебра. Держа пробирку горизонтально за доньшко, осторожно нагреть ее над пламенем горелки. Через несколько секунд вещество размягчается, темнеет и начинает выделять газообразные продукты, которые вызывают побеление капли раствора нитрата серебра, т.к. образуется белый осадок хлорида серебра:

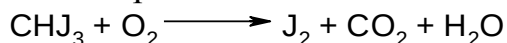


Опыт 6. Гидролиз гем-дигалогеналканов: налить в пробирку 0,5 мл 1,1-дихлорэтана и 0,5 мл 2н. NaOH, закрыть пробирку пробкой с обратным холодильником и осторожно покипятить смесь 3-4 минуты (т.кип. 57°C). Смесь охладить и добавить 0,5 мл фуксинсернистой кислоты. В присутствии альдегида появляется розово-сиреневая окраска. Записать уравнение реакции.

Опыт 7. Гидролиз гем-тригалогеналканов: смешать в пробирке по 0,5 мл хлороформа и 2н. раствора NaOH. Закрывать пробирку пробкой с обратным холодильником и осторожно покипятить 3-4 минуты (т.кип. хлороформа 61°C).

Смесь охладить и добавить 0,5 мл аммиачного раствора оксида серебра (готовится смешением равных объемов 1% раствора нитрата серебра и 20%-го раствора гидроксида аммония). Образование осадка металлического серебра свидетельствует об окислении получающейся при гидролизе муравьиной кислоты. Записать уравнения реакций.

Опыт 8. Определение подлинности йодоформа: в пробирку поместить лопаточку кристаллов йодоформа, осторожно нагреть вещество в пламени горелки. Наблюдения записать в тетрадь:



Этой реакцией пользуются для определения подлинности йодоформа в практической деятельности.

Контрольные вопросы, вопросы для самостоятельной работы:

1. Написать формулы следующих галогенпроизводных углеводородов: йодистый пропил, изопропилбромид, йодистый аллил, хлористый винил, 1-хлор-3-иод-3-метилпентан.

2. Какими способами спирты превратить в галогенпроизводные?

3. Написать схемы реакций хлористого пропила с: а) металлическим натрием; б) аммиаком; в) с водным раствором щелочи; г) со спиртовым раствором щелочи; д) ацетатом натрия; е) этилатом натрия.

4. Какие изменения происходят с хлороформом при стоянии? Привести схемы реакций.

5. Написать схему получения 2,2-дихлорпропана из:

а) соответствующего непредельного углеводорода; б) из ацетона.

Литература:

1. Л.Б.Дзараева Руководство к проведению лабораторных занятий по органической химии. Владикавказ, 2017

2. Э.Т.Оганесян Органическая химия.М. «Академия», 2011.

3. В.Л.Белобородов, С.Э.Зурабян, А.П.Лузин, Н.А.Тюкавкина.

Органическая химия. Основной курс. – М.:Дрофа, 2006.

Тестовые задания к работе №4.

1. Бромную воду обесцвечивают каждое из двух веществ?

- а) этан и этилен
- б) этилен и ацетилен
- в) бензол и гексан
- г) бензол и этилен

2. На 2-бромэтан действовали металлическим натрием, указать название полученного соединения по систематической номенклатуре:

- а) бутан
- б) 2,3 – диметилбутан
- в) изогексан
- г) гексан

3. На смесь хлорэтана и хлорбензола действовали металлическим натрием, какой продукт получится:

- а) бензол
- б) этилбензол
- в) толуол
- г) крезол

4. Галогеналкан состава C_4H_9Br имеет:

- а) 2 изомера
- б) 3 изомера
- в) 4 изомера
- г) 5 изомеров

5. Какое дигалогенпроизводное нужно взять, чтобы из него получить 1,2-диметилацетилен

- а) 1,1-дихлорбутан
- б) 1,2-дихлорбутан
- в) 2,2-дихлорбутан
- г) 2,3-дихлорбутан

6. Гидролиз галогеналканов осуществляется:

- а) водной щелочью
- б) спиртовой щелочью
- в) серной кислотой
- г) фосфорной кислотой

7. Наиболее прочной связью является связь:

- а) C-F
- б) C-Cl
- в) C-Br
- г) C-I

8. Реакции нуклеофильного замещения в первичных галогеналканах идут по:

- а) S_N-1 –механизму
- б) S_N-2 –механизму

9. При взаимодействии пропена с хлороводородом преимущественно образуется:

- а) 2-хлорпропан
- б) 1-хлорпропан
- в) 1,2- дихлорпропан
- г) 1,3-дихлорпропан

10. Быстрее идет в реакции хлорирования метана стадия получения:

- а) хлорметана
- б) дихлорметана
- в) трихлорметана
- г) тетрахлорметан

11. Полярные растворители способствуют реакции нуклеофильного замещения по механизму:

- а) S_N-1 –механизму
- б) S_N-2 –механизму

12. Объемные радикалы в галогенпроизводных алканов способствуют реакции нуклеофильного замещения по механизму:

а) S_N-1 –механизму

б) S_N-2 –механизму

Ответы: 1- б; 2-б; 3-б; 4-б; 5-в; 6-а; 7-а; 8-а; 9-а; 10-г; 11-а; 12-а

Литература:

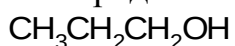
1. Л.Б.Дзараева Руководство к проведению лабораторных занятий по органической химии. Владикавказ, 2017
2. Э.Т.Оганесян Органическая химия. М. «Академия» 2011 .
3. В.Л.Белобородов, С.Э.Зурабян, А.П.Лузин, Н.А.Тюкавкина Органическая химия. Основной курс.– М.:Дрофа, 2006.

Занятие 7

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5

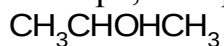
Тема: СПИРТЫ И ПРОСТЫЕ ЭФИРЫ

Спирты – это органические вещества, содержащие одну или несколько гидроксогрупп. Это продукты первой стадии окисления углеводородов. По числу –ОН групп они делятся на одно-, двух- и многоатомные, а по положению гидроксогруппы – на первичные, вторичные и третичные – в зависимости от того, с каким (первичным, вторичным или третичным) атомом углерода связана ОН-группа. Общая формула одноатомных спиртов ROH или $C_nH_{2n+1}OH$. Изомерия спиртов зависит от изомерии углеродной цепи и от положения ОН-группы. По заместительной номенклатуре к названию основного углеводорода присоединяют окончание – ол, указывая затем цифрой положение ОН-группы в цепи. Для двухатомных спиртов используется окончание – диол, трехатомных – триол. По рациональной номенклатуре за основу принимают простейший член гомологического ряда – метиловый спирт, который называют карбинолом



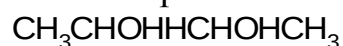
н-пропиловый
спирт,

пропанол-1



изопропиловый спирт,
пропанол-2,

диметилкарбинол



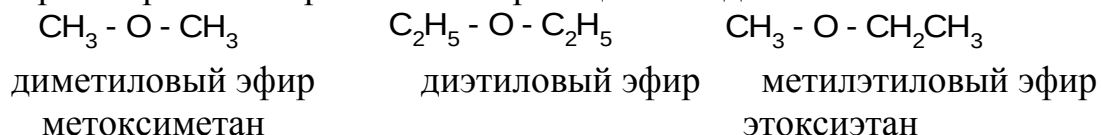
пентандиол-2,3

этилкарбинол

Спирты – весьма реакционноспособные соединения, позволяющие перейти к другим классам органических соединений – альдегидам и кетонам, простым и сложным эфирам и т.д. Вместе с тем, спирты и многие их производные являются важными лекарственными средствами, поэтому знание их свойств необходимо при изучении таких дисциплин, как фармацевтическая и токсикологическая химии, фармакология, технология лекарств и в практической деятельности провизора.

Простые эфиры – это продукты замещения водорода в ОН-группе спирта на радикал. Общая формула эфиров $R-O-R'$, т.е. это алкил- или арилпроизводные спиртов. Диметиловый и метилэтиловый эфиры при комнатной температуре – газы, остальные эфиры – жидкости, которые кипят при температурах, значительно более низких, чем соответствующие спирты, что связано с отсутствием

водородных связей между молекулами простых эфиров. Эфиры плохо растворимы в воде, они в отличие от сложных эфиров не гидролизуются ни водными растворами щелочей, ни разбавленными кислотами. Хранящиеся при доступе воздуха эфиры медленно окисляются, образуя взрывчатые гидроперекиси. Диэтиловый эфир – это бесцветная, подвижная, летучая, легко воспламеняющаяся жидкость со своеобразным запахом, $t_{\text{кип.}} +35^{\circ}\text{C}$, плотность 0,713-0,714. Пары эфира образуют с воздухом взрывоопасные смеси. Применяется диэтиловый эфир как прекрасный растворитель для экстракции веществ из их водных растворов, в медицине – для общей анестезии, как составная часть некоторых лекарств; как растворитель в органических реакциях и т.д.



метоксиэтан

Для ИК-спектров спиртов особенно характерна полоса поглощения в области $3300-2700\text{см}^{-1}$ (валентные колебания OH); $1400-1250^{-1}$ (деформационные колебания OH) и $1200-1000\text{см}^{-1}$ (валентные колебания C-O), последняя характерна и для простых эфиров.

Студент должен знать:

1. Что гидроксильная группа и связанный с ней радикал взаимно влияют друг на друга и это влияние определяет их реакционную способность.
2. От чего зависит растворимость спиртов.
3. Как открыть воду в спирте и избавиться от нее.
4. Реакции окисления и дегидрирования спиртов.
5. Способы получения простых и сложных эфиров.
6. Качественные реакции на этанол, глицерин и реакцию на доброкачественность диэтилового эфира.

Студент должен уметь:

1. Открывать воду в спирте.
2. Окислять спирт.
3. Открывать в спирте сивушные масла.
4. Получать сложные эфиры.
5. Получать простые эфиры.
6. Получать акролеин из глицерина.
7. Проводить качественные реакции на этанол, многоатомные спирты.
8. Проводить реакцию на доброкачественность диэтилового эфира.

Оборудование: пробирки, пробки с газоотводными трубками, медная проволока, корковые пробки.

Реактивы: этанол, глицерин, изоамиловый спирт, маннит, мет. натрий, фенол, FeCl_3 , NH_4OH , 2н. NaOH , 2н HCl , конц. HCl , 1%-ные растворы пирокатехина, резорцина, гидрохинона, пирогаллола, 40%-ный р-р формалина, насыщ. р-р пикриновой к-ты, р-р белка, безводный CuSO_4 , фуксинсернистая кислота, конц. H_2SO_4 , KHSO_4 , 0,5%- ный р-р KI , 0,5% р-р крахмального

клейстера, конц. p-p FeSO₄, этиловый эфир, хлоргидрат метилового фиолетового, 0,2н p-p CuSO₄, ацетат натрия.

Опыт 1. Влияние радикала и количества гидроксильных групп на растворимость спиртов. В разные пробирки внести по 2 капли этанола, изоамилового спирта, глицерина, немного маннита. Затем в каждую пробирку добавить по 5 капель воды, взболтать.

Наблюдения и выводы внести в тетрадь.

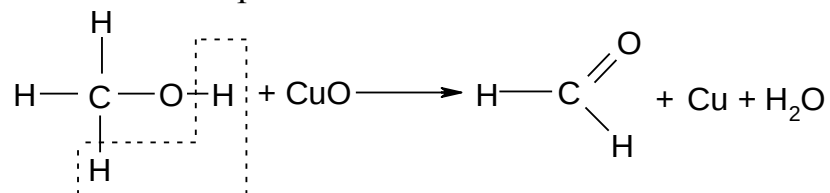
Опыт 2. Обнаружение воды в этаноле и его обезвоживание: к 10 каплям этанола добавить 3 лопаточки обезвоженного сульфата меди, взболтать. Наблюдения и выводы внести в тетрадь. Обезвоженный спирт сохранить для следующего опыта. Записать уравнение реакции.

Опыт 4. Образование этилата натрия. К маленькому кусочку мет. натрия добавить 3 капли обезвоженного в предыдущем опыте этанола, закрыть отверстие пробирки пальцем. Начинается бурное выделение водорода. Через 1-2 минуты поджечь водород на выходе из пробирки-

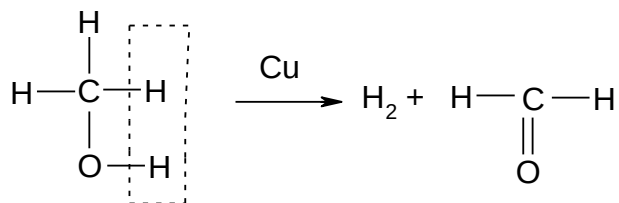
-он горит с характерным хлопком голубоватым пламенем. Образовавшийся в пробирке этилат натрия растворить 3 мл воды и добавить 1 каплю спиртового раствора фенолфталеина – появляется красное окрашивание. Наблюдения, выводы и уравнения реакций записать в тетрадь.

Опыт 5. Окисление метанола. (Метанол – сильный яд, смертельная доза 30 мл!) Небольшую спираль из медной проволоки, вдетую в корковую пробку с другого конца, держа за пробку, нагреть в пламени горелки докрасна и опустить в пробирку с 2 каплями метанола. Черная поверхность проволоки превращается в золотистую (медь восстанавливается). Чувствуется запах формальдегида. Доказательством образования формальдегида служит также цветная реакция с фуксинсернистой кислотой – в присутствии формальдегида появляется малиново-красное окрашивание. Для проведения реакции удалить из пробирки медную спираль и ввести в пробирку 2 капли раствора фуксинсернистой кислоты. В присутствии формальдегида появляется малиново-красное окрашивание, интенсивность которого постепенно усиливается.

Ход реакции окисления спирта:



Металлическая медь далее может действовать как катализатор дегидрирования:



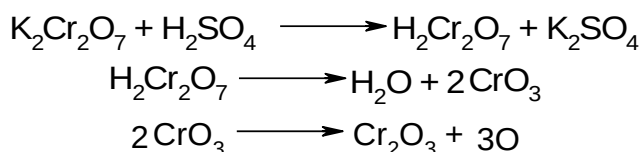
Эта реакция идет при 300 – 350⁰С.

Опыт 6. Окисление этанола хромовой смесью.

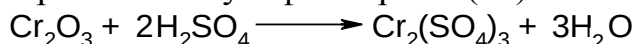
Спирты можно также окислять хромовой смесью. Для этого ввести в пробирку 2 капли этилового спирта, добавить 1 каплю 2н. H₂SO₄ и 2 капли 0,5 н. K₂Cr₂O₇.

Полученный оранжевый раствор нагреть над пламенем горелки до начала изменения цвета. Цвет раствора становится синевато-зелёным. Одновременно ощущается характерный запах уксусного альдегида, напоминающий запах антоновских яблок. К одной капле полученного раствора добавить 3 капли раствора фуксинсернистой кислоты. Появляется розово-фиолетовая окраска.

Ход реакции:



Также происходит образование сульфата хрома (III) сине - зелёного цвета:

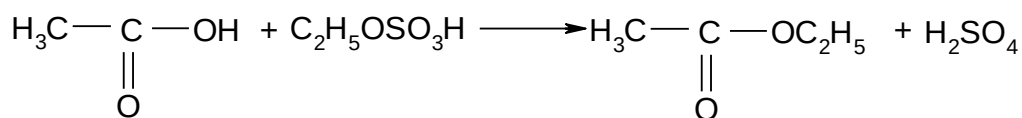
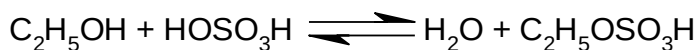
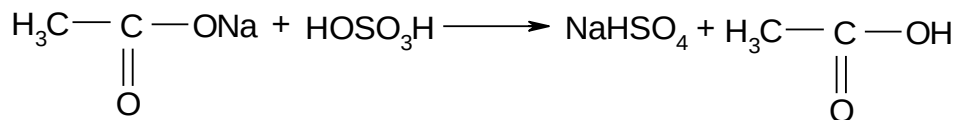


Написать схему реакции окисления этилового спирта кислородом до уксусного альдегида.

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

Опыт 7. Получение этилацетата.

В сухую пробирку поместить немного порошка обезвоженного ацетата натрия и 3 капли этилового спирта. Добавить 2 капли конц. серной кислоты (в вытяжном шкафу) и нагреть осторожно над пламенем горелки. Через несколько секунд появляется характерный приятный освежающий запах уксусноэтилового эфира. Ход реакции:

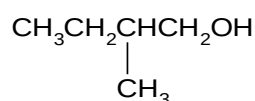
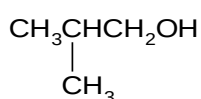
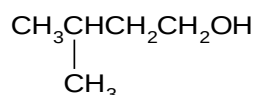
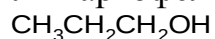


Уксусноэтиловый эфир, или этилацетат, туалетный уксус, употребляется в качестве растворителя. Реакция используется для открытия этилового спирта.

Опыт 8. Получение изоамилацетата: В пробирку поместить 2 лопаточки сухого ацетата натрия, добавить 3 капли изоамилового спирта и 2 капли конц.

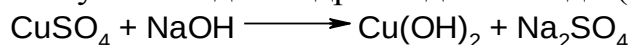
серной кислоты, осторожно нагреть, встряхивая пробирку. Жидкость бурет и появляется запах уксусноизоамилового эфира (изоамилацетата) – грушевой эссенции. Чтобы освободиться от примесей, маскирующих запах эфира, добавить в пробирку 10 капель воды, взболтать и вылить в фарфоровую чашку с водой. Примеси растворяются в воде, эфир распределяется по поверхности воды и запах ощущается более отчетливо. Написать уравнения реакций.

Опыт 9. Открытие сивушного масла: Сивушное масло – это смесь первичных спиртов (C_3-C_5), остающаяся при перегонке спирта-сырца, полученного брожением глюкозы (которая образуется при гидролизе крахмала, зёрен хлебных злаков или картофеля):

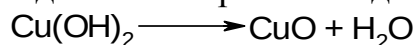


В смеси преобладают два изомерных амилового спирта; их плохая растворимость в воде и хорошая растворяющая способность и делают возможным проведение качественной реакции на сивушное масло. Внести в пробирку 2 капли сивушного масла и амилового спирта, добавить 2 капли зелёного раствора хлоргидрата метилового фиолетового, хорошо взболтать. Верхний слой, состоящий из сивушного масла, окрасится в фиолетовый цвет, так как сивушное масло извлекает из водного раствора основание метилового фиолетового, образующееся при гидролизе хлоргидрата.

Опыт 10. Реакция глицерина с гидроксидом меди (II) в щелочной среде. Поместить в пробирку 3 капли 0,2 н. $CuSO_4$, 3 капли 2н. $NaOH$ и взболтать. Появляется студенистый голубой осадок гидроксида меди (II) по реакции

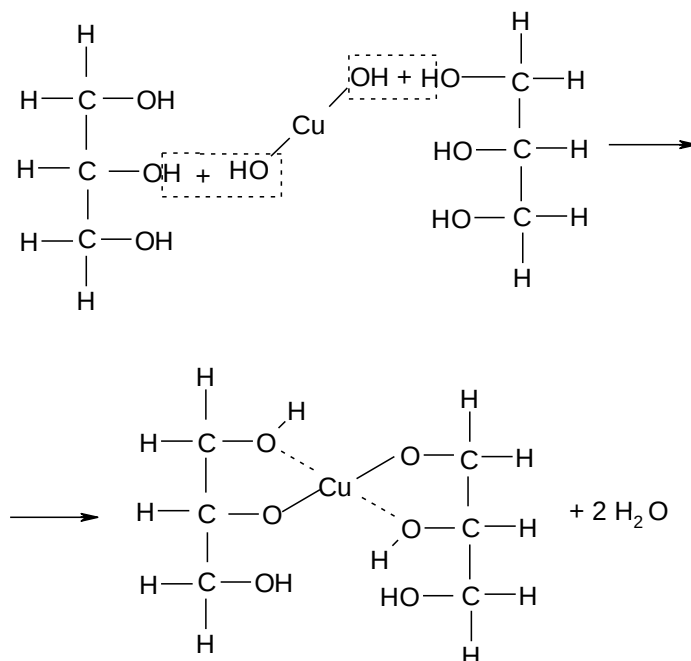


При нагревании в щелочной среде до кипения полученный гидроксид меди (II) разлагается. Это видно по выделению чёрного осадка оксида меди (II):



Повторить опыт, но перед кипячением гидроксида меди (II) добавить в пробирку 1 каплю глицерина. Что происходит с осадком при взбалтывании? Как меняется цвет раствора?

Образуется хелатное соединение- глицерат меди



Нагреть до кипения полученный раствор и убедиться в том, что раствор глицерата меди при кипячении не разлагается. Эта реакция является характерной для многоатомных спиртов и используется в качественном анализе

Можно предполагать, что реакция идёт ещё сложнее, так как отмытый от щёлочи осадок $\text{Cu}(\text{OH})_2$ в глицерине не растворяется. Растворение наблюдается только в щелочной среде. Щелочной раствор глицерата меди под названием реактива Гайнеса применяется в клинических лабораториях для открытия глюкозы в моче. Ниже увидим, что в ряде других соединений, где, подобно глицерину, имеется несколько гидроксильных групп, также наблюдается образование хелатных соединений меди.

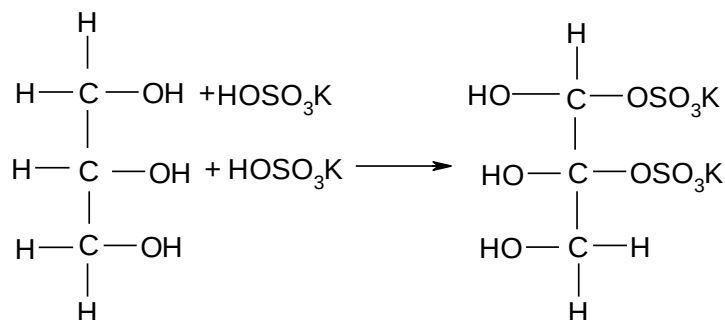
Опыт 11. Образование акролеина из глицерина.

Поместить в пробирку 3-4 кристалла бисульфата калия KHSO_4 и 1 каплю глицерина. Нагреть на пламени горелки.

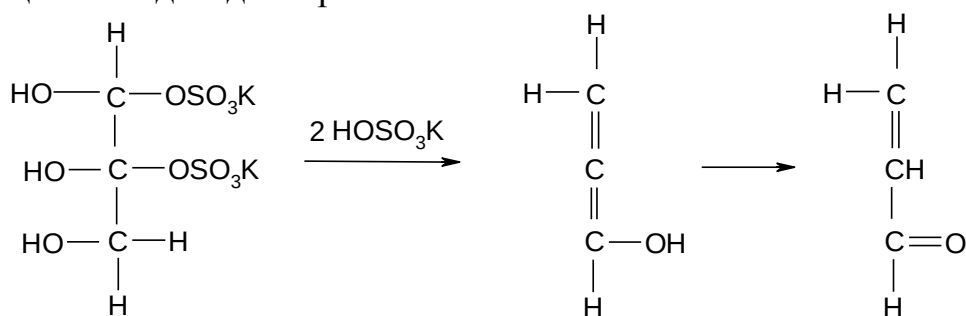
Безводный бисульфат плавится при температуре около 205°C . Сырой бисульфат плавится значительно ниже. Поэтому, пока вся вода из него не удалится, разложения глицерина не происходит. Признаком начавшегося разложения глицерина служит побурение жидкости в пробирке и появление тяжёлых паров.

Опустить в пробирку узкую полоску фильтровальной бумаги, смоченной раствором фуксинсернистой кислоты. Как только пары достигнут бумаги, она покраснеет. На что это указывает? Образование акролеина можно обнаружить по резкому, острому запаху, отчего акролеин и получил своё название.

Глицерин является трёхатомным спиртом, образует вначале с двумя молекулами гидросульфата калия калиевую соль дисернокислого эфира глицерина:



При дальнейшем нагревании дисернокислого эфира происходит регенерация гидросульфата калия. Так как атом водорода и остаток гидросульфата калия отщепляются от двух соседних атомов углерода, в результате должен был бы образоваться непредельный спирт – пропандиенол с двумя двойными связями. Однако практически, как показывает реакция с фуксинсернистой кислотой, вместо спирта получается альдегид. Очевидно, в момент образования спирта происходит его изомеризация в альдегид – акролеин:



калиевая соль дисернокислого
эфира глицерина

пропандиенол

акролеин

Енолами называют соединения, у которых гидроксил стоит при двойной связи. Название это происходит от частицы – *ен*, указывающей на двойную связь, и частицы – *ол*, которой оканчивается название спирта по международной номенклатуре.

Акролеин можно рассматривать как этилен, в котором атом водорода замещён на альдегидную группу. Таким образом, акролеин – простейший непредельный альдегид.

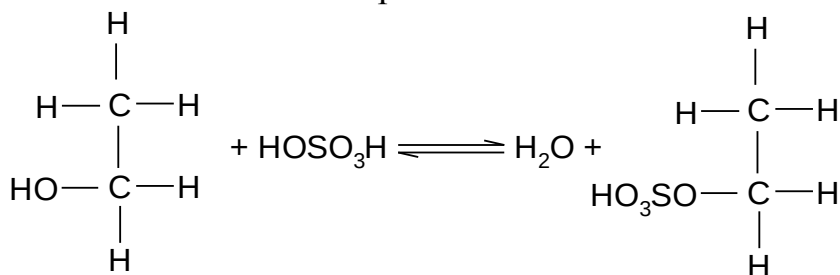
Реакцией образования акролеина пользуются для открытия глицерина и жиров.

Опыт 12. Получение этилового эфира.

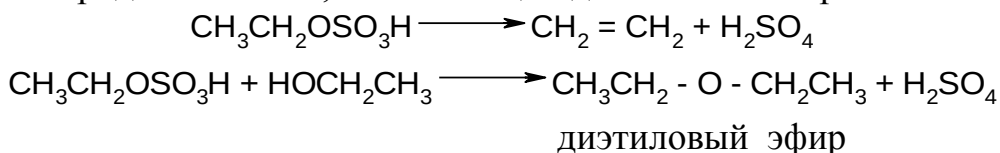
В сухую пробирку поместить 2 капли этилового спирта и 2 капли конц. серной кислоты. Нагреть осторожно над пламенем горелки до начала побурения раствора, что обусловлено частичным обугливанием спирта при нагревании с конц. серной кислотой. При этом может происходить частичное восстановление серной кислоты в сернистую. Образование этилового эфира можно обнаружить по характерному запаху.

К горячей смеси добавить ещё 2 капли этилового спирта. Без дополнительного нагревания образуется новая порция этилового эфира, запах его становится более заметным. Сравнить его с запахом готового этилового эфира.

Реакция протекает в две фазы. В начале нагревания спирт постепенно реагирует с серной кислотой, образуя сложный эфир серной кислоты, или этилсульфат. Называют его также этилсерной кислотой:



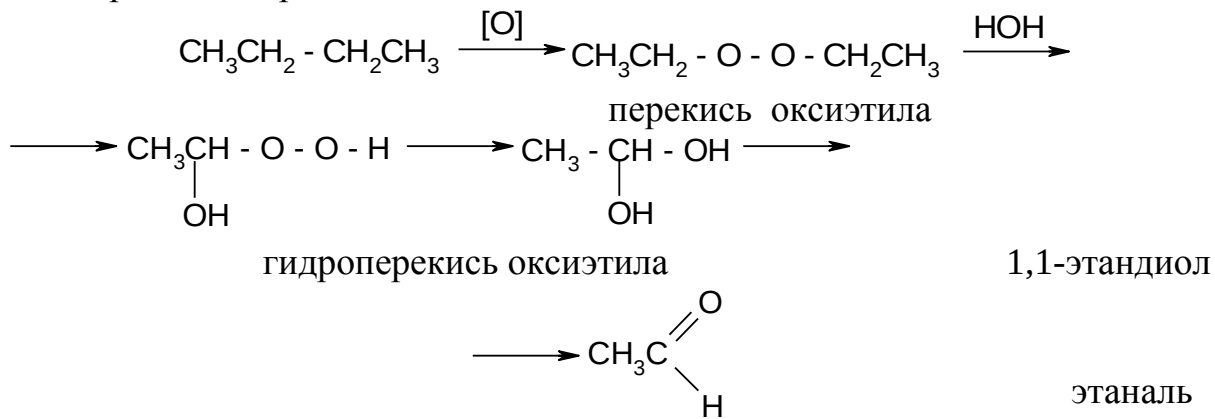
Если в реакцию вступает относительно много серной кислоты и мало спирта, то при дальнейшем нагревании этилсульфата образуется этилен. При обратном соотношении, когда имеется мало серной кислоты и относительно много спирта, образуется простой эфир. Очевидно, регенерация серной кислоты в этих условиях протекает за счёт отщепления атома водорода от новой молекулы спирта, ибо только в этом случае можно ожидать образования простого эфира, для которого характерен кислородный мостик, связывающий два остатка спирта.

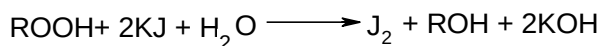


Опыт 13. Определение доброкачественности этилового эфира. Этиловый

эфир под влиянием света и воздуха окисляется с образованием взрывоопасных перекисей. Для открытия перекисей к 3-4 каплям исследуемого эфира добавить 1 каплю 0,5 н KI, взболтать содержимое пробирки. При наличии перекисей иодид калия окисляется с выделением свободного иода, который в эфире растворяется лучше, чем в воде, поэтому эфир желтеет (признак наличия перекисей в эфире). Если окраска трудно различима, в пробирку следует добавить 2 капли 0,5%-го раствора крахмального клейстера, при этом появляется синее окрашивание. Обнаружив в эфире перекиси, их нужно удалить, для чего эфир взбалтывают с конц. раствором FeSO_4 до исчезновения реакции с KI.

При окислении эфира возможно также образование уксусного альдегида, для открытия которого необходимо к 3-4 каплям эфира добавить 3 капли фуксинсернистой кислоты. При наличии уксусного альдегида постепенно появляется розовое окрашивание.





Контрольные вопросы, вопросы для самостоятельной работы:

1. Что такое спирты?
2. Названия спиртов по заместительной номенклатуре ИЮПАК. Написать формулы спиртов и простых эфиров по названиям: изопропилкарбинол; первичный изоамиловый спирт; пропандиол-1,3; этиленгликоль; аллиловый спирт; 2-метоксипропан;
3. Как распознать этанол и этиловый эфир?
4. Способы получения спиртов, простых и сложных эфиров. Получить этиленгликоль реакцией Вагнера.
5. Как отличить одноатомные спирты от многоатомных?
6. Как окисляются первичные, вторичные и третичные спирты?
7. Написать уравнения реакций внутри- и межмолекулярной дегидратации спиртов.
8. Химические свойства спиртов:
 - а) кислотно-основные свойства;
 - б) реакции с участием нуклеофильного центра (О-алкилирование – образование простых эфиров; О-ацилирование – образование сложных эфиров);
 - в) реакции с участием электрофильного центра (замещение ОН-группы, пути превращения ОН в хорошо уходящую группу): взаимодействие с галогеноводородами-реакции нуклеофильного замещения;
 - г) реакции с участием СН-кислотного центра – элиминирование.
9. Как метоксиэтан взаимодействует с: а) металлическим натрием при нагревании; б) с HI при нагревании и на холоду; в) с конц. H_2SO_4

Литература:

1. Л.Б.Дзараева Руководство к проведению лабораторных занятий по органической химии. Владикавказ, 2017
2. Э.Т.Оганесян Органическая химия. М. «Академия», 2011.
3. В.Л.Белобородов, С.Э.Зурабян, А.П.Лузин, Н.А.Тюкавкина. Органическая химия. Основной курс. – М.:Дрофа, 2002.

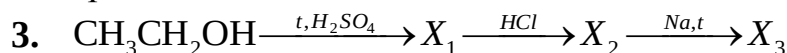
Тестовые задания к работе №5.

1. В веществе $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ связь между атомами углерода и кислорода
 - а) ковалентная неполярная
 - б) ковалентная полярная
 - в) ионная
 - г) водородная
2. Установить соответствие между названием органического вещества и общей формулой гомологического ряда:

1. ацетилен	а) $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{OH}$
2. циклопентан	в) $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$
3. гексан	с) C_nH_{2n}

4. пропен д) C_nH_{2n-2}

5. пропанол



Конечный продукт (X_3) в цепочке превращений — это:

а) ацетилен; б) этан; в) бутан; г) 2-бутен.

4. Укажите способы получения пропанола – 2:

- а) гидратация пропена
- б) гидролиз 1-хлорпропана
- в) восстановление пропаналя
- г) восстановление пропанона

5. Расположить вещества в порядке усиления кислотности:

- а) Н-ОН
- б) C_2H_5OH
- в) CH_3COOH
- г) C_6H_5OH

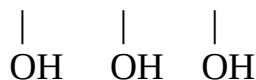
6. В результате реакции пропена с водой образуется

- а) пропаналь
- б) пропанол – 1
- в) пропанол – 2
- г) ацетон.

7. Многоатомными называют спирты, в молекуле которых

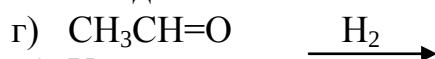
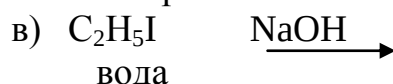
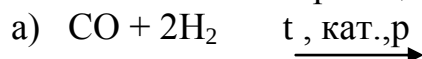
- а) много атомов кислорода
- б) много атомов углерода
- в) две и более гидроксильных группы
- г) две и более карбоксильных группы

8. Вещество $CH_2-CH-CH_2$ относится к классу



- а) спиртов
- б) многоатомных спиртов
- в) альдегидов

9. Указать схемы реакций, в результате которых образуется спирт:



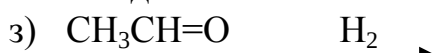
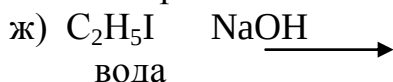
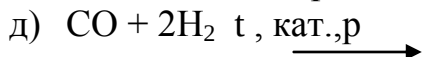
10. Установить соответствие между карбонильным соединением и продуктом его восстановления:

- | | |
|-----------------|---------------------------------------|
| а) ацетон | 1) пропанол-1 |
| б) метилбензоат | 2) бутанол-2 |
| в) бутанон | 3) пропанол-2 |
| г) пропаналь | 4) бензиловый спирт и метиловый спирт |

11. Для осуществления превращения $\text{CH}_3\text{CHO} \longrightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ необходимо:

- а) растворить альдегид в воде
- б) окислить альдегид
- в) восстановить альдегид
- г) провести реакцию дегидрирования

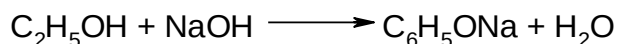
12. Указать схемы реакций, в результате которых образуется алкен:



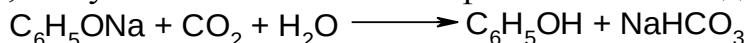
Ответы: 1-б; 2-(1-д, 2-с, 3-в, 4-с, 5-а); 3-в; 4-а; 5- б,а,г,в; 6-в; 7-в; 8-б; 9-в,г; 10-(а-3, б-4, в-2,г-1); 11-в; 12-е.

Занятие 8 ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 6 ТЕМА: ФЕНОЛЫ.

Фенолы – это окси - (гидрокси) соединения ароматического ряда, содержащие гидроксильную (окси) группу у углерода ароматического ядра. По числу гидроксильных групп они делятся на одно- и многоатомные. Фенолы «кислее» воды и спиртов, т.е. водород в них подвижнее вследствие р-π - сопряжения неподеленной пары электронов кислорода с π – электронами бензольного кольца, поэтому фенолы дают феноляты при действии водных растворов щелочей:



Фенолы - слабые кислоты, они не окрашивают лакмус в красный цвет, и даже такая слабая кислота, как угольная вытесняет из фенолятов свободные фенолы:



Так влияет ароматическое ядро на гидроксогруппу.

Электронная плотность бензольного ядра увеличивается под влиянием гидроксогруппы и концентрируется в орто- и пара- положениях, поэтому реакции электрофильного замещения облегчаются и идут в орто- и пара- положения.

Студент должен знать:

1. Чем объясняются кислые свойства фенолов.
2. Цветные реакции на фенолы.
3. Взаимное влияние атомов в молекуле фенола.
4. Получение фенол-формальдегидных смол.

Студент должен уметь:

1. Проводить цветные реакции на фенолы с хлорным железом, с азотной кислотой.
2. Доказывать кислый характер фенола в отличие от спиртов.
3. Получать фенол-формальдегидные смолы.
4. Уметь объяснять, почему фенол легче дает реакции электрофильного замещения, чем бензол.

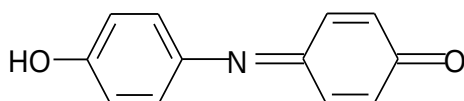
Оборудование: пробирки, пробки с газоотводными трубками

Реактивы: фенол, 0,1% FeCl_3 , NH_4OH , 2н. NaOH , 2н HCl , конц. HCl , 1%-ные растворы пирокатехина, резорцина, гидрохинона, пирогаллола, 40%-ный р-р формалина, насыщ. р-р пикриновой к-ты, р-р белка.

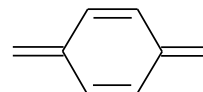
Опыт 14. Растворимость фенола в воде. (Внимание! Фенол не должен попадать на кожу, т.к. он вызывает ожоги, в случае же попадания его на кожу необходимо обожженное место протирать ватным тампоном, смоченным глицерином до восстановления цвета кожи). Поместить в пробирку каплю жидкого фенола, добавить 3 капли воды, взболтать – получается мутная эмульсия, которая расслаивается на раствор воды в феноле внизу и раствор фенола в воде сверху (карболовая вода). Прибавить по каплям воду, встряхивая пробирку, пока не получится прозрачный раствор фенола в воде, который сохранить для последующих опытов.

Опыт 15. Цветные реакции на фенольную группу. К 3 каплям карболовой воды добавить 1 каплю 0,1н. FeCl_3 – появляется фиолетовое окрашивание. Это качественная реакция на фенолы.

Индофеноловая проба на фенол: к 1 капле карболовой воды добавить 3 капли 2н NH_4OH , а затем 3 капли раствора бромной воды. Появляется синее окрашивание индофенола.



индофенол



хиноидная группировка

Опыт 16. Образование трибромфенола. К 3 каплям бромной воды добавить 1 каплю карболовой воды. Наблюдения и выводы записать в тетрадь. Записать схему взаимодействия фенола с бромной водой.

Опыт 17. Доказательство кислотного характера фенола.

К остатку карболовой воды добавить еще 1 каплю фенола, взболтать. К вновь полученной мутной эмульсии добавить 1 каплю 2н. NaOH – образуется прозрачный раствор фенолята натрия. Записать уравнение реакции.

Опыт 18. Разложение фенолята натрия кислотой: К прозрачному раствору фенолята натрия добавить 1-2 капли 2н HCl – жидкость мутнеет вследствие выделения свободного фенола. Записать схему реакции.

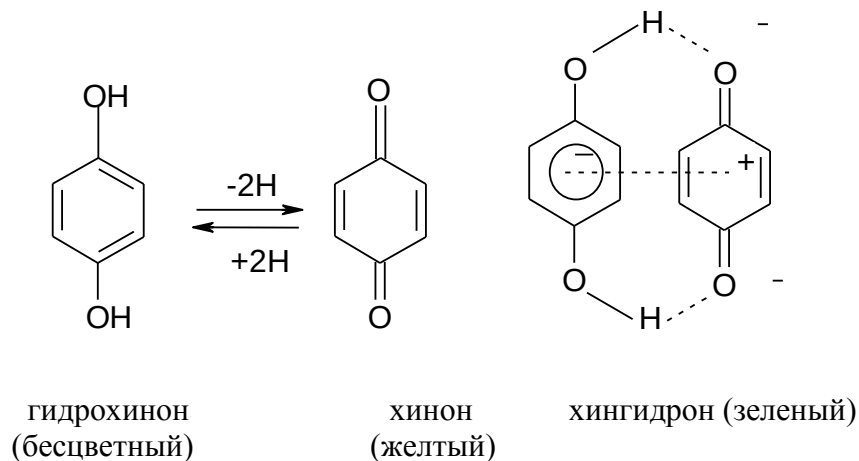
Опыт 19. Цветные реакции фенолов с хлоридом железа (III).

Взять 4 пробирки, в одну из которых поместить 3 капли 1%-го пирокатехина, во вторую – 3 капли 1%-го раствора резорцина, в третью – 3 капли 1%-го р-ра

гидрохинона и в четвертую – 3 капли 1%-го раствора пирогаллола. В каждую из пробирок прибавить по 1 капле 0,1н. FeCl_3

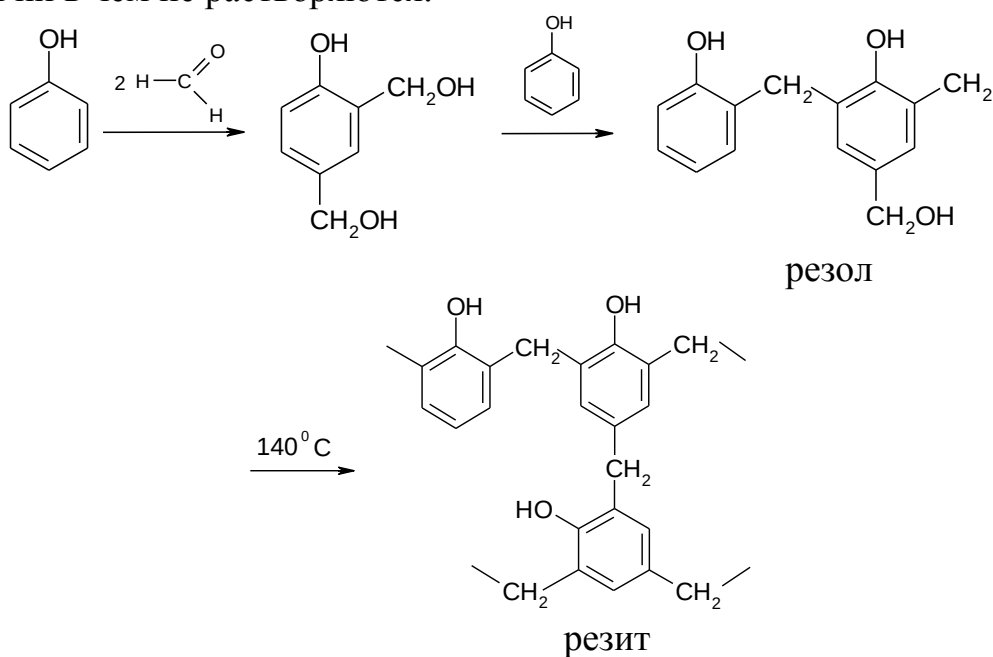
В первой пробирке появляется зеленое окрашивание, во второй – фиолетовое, в третьей – зеленое, очень быстро переходящее в желтое, а в четвертой – красное.

Появление быстроизменяющейся зеленой окраски в желтую указывает на то, что при окислении гидрохинона в хинон образуется комплекс с переносом заряда – промежуточное соединение одной молекулы гидрохинона с одной молекулой хинона – хингидрон



Опыт 20. Получение фенолформальдегидной смолы.

К 4 каплям жидкого фенола добавить 5 капель 40%-го формалина – получается прозрачный раствор. К полученному раствору добавить 1-2 капли конц. HCl и поставить в кипящую водяную баню, через 5-10 минут тщательного перемешивания и кипячения образуется фенолформальдегидная смола – твердый кусочек. Вначале образуется линейные молекулы термопластичного резол, который растворим в органических растворителях (этаноле), давая бекелитовый лак (клей БФ). При нагревании до 140° в присутствии избытка формальдегида резолы переходят в термореактивные резиты, которые не размягчаются при нагревании и ни в чем не растворяются.

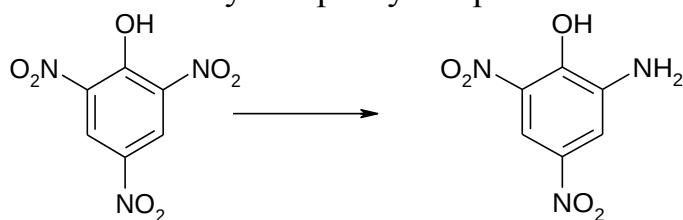


Опыт 21. Восстановление пикриновой кислоты в пикраминовую.

Поместить в пробирку 1 каплю насыщенного раствора пикриновой кислоты $C_6H_2(NO_2)_3OH$, добавить 1 каплю 0,5%-ного раствора глюкозы и 5 капель 2 н. NaOH. Для увеличения объёма прибавить 5-6 капель воды, взболтать содержимое пробирки и нагреть до кипения верхнюю её часть.

Как изменяется цвет в нагретой части раствора? Изменение цвета происходит вследствие образования щелочной соли пикраминовой кислоты.

Подкислить раствор, добавив 1 каплю концентрированной соляной кислоты. Раствор принимает жёлтую окраску пикраминовой кислоты:



пикриновая кислота

пикраминовая кислота

Опыт 22. Осаждение белковых тел фенолом. Поместить на часовое стекло 1-2 капли жидкого фенола и 1 каплю раствора белка. Смесь помутнеет вследствие свёртывания белка фенолом; на этом основано применение фенола для дезинфекции.

Контрольные вопросы, для самостоятельной работы:

1. Классификация фенолов.
2. Взаимное влияние OH группы на ароматичность кольца и радикала фенила на кислотные свойства гидроксильной группы фенола.
3. Способы получения фенолов.
4. Какие цветные реакции на фенолы Вам известны?
5. Привести уравнения реакций взаимодействия фенола с а) уксусным ангидридом; б) избытком азотной кислоты; в) бромной водой;

Литература:

1. Л.Б.Дзараева Руководство к проведению лабораторных занятий по органической химии. Владикавказ, 2017
2. Э.Т.Оганесян Органическая химия. М. «Академия», 2011.
3. В.Л.Белобородов, С.Э.Зурабян, А.П.Лузин, Н.А.Тюкавкина. Органическая химия. Основной курс. – М.:Дрофа, 2002.

Тестовые задания к работе №6.

1. Какие типы реакций с участием гидроксильной группы характерны для одноатомных фенолов?
 - а) окисление
 - б) замещение

- в) присоединение
- г) полимеризация
- 2.** Фенол от спирта можно отличить действием:
 - а) Na
 - б) NaOH
 - в) NaHSO₃
 - г) NaNO₃
- 3.** Какие реакции подтверждают взаимное влияние гидроксильной группы и бензольного кольца?
 - а) взаимодействие с NaOH
 - б) образование простого эфира
 - в) замещение водородов в бензольном кольце на галогены
 - г) присоединение, окисление
- 4.** С каким из указанных веществ, в отличие от спиртов, может взаимодействовать фенол?
 - а) NaOH
 - б) Na
 - в) H-COOH
 - г) CH₃OH
- 5.** Кислотные свойства наиболее выражены у
 - а) фенола
 - б) метанола
 - в) этанола
 - г) глицерина
- 6.** Фенол не проявляет кислотных свойств, реагируя с
 - а) мет. натрием
 - б) едким кали
 - в) бромной водой
 - г) азотной кислотой
- 7.** Установить соответствие между названием соединения и его принадлежностью к определенному классу органических веществ:

а) этилацетат	1) фенол
б) изопропанол	2) сложный эфир
в) 1,2-диметилбензол	3) арен
г) гидрохинон	4) спирт
- 8.** Вещество состава C₆H₆O₂ имеет изомеров:
 - а) 2
 - б) 3
 - в) 4
 - г) 5
- 9.** Фенол «кислее»:
 - а) воды
 - б) этанола
 - в) угольной кислоты
 - г) уксусной кислоты

10. Чем нужно растирать обожженное место, если фенол попал на кожу:
растирать тампоном, смоченным:

- а) раствором танина
- б) глицерином
- в) раствором карбоната натрия
- г) спиртом.

11. В какой цвет окрашивается продукт реакции между фенолом и хлоридом железа (III)?

- а) зеленый
- б) желтый
- в) фиолетовый

12. В какой цвет окрашивается продукт реакции между резорцином и хлоридом железа (III)?

- а) зеленый
- б) желтый
- в) фиолетовый

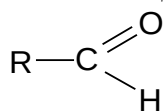
Ответы: 1-а,б; 2- б; 3-а,в; 4-а; 5-г; 6-б; 7- (а-2,б-4,в-3,г-1); 8-б; 9-а,б; 10-б; 11-в, 12-в.

Занятие 9

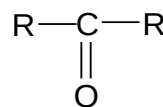
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 7.

ТЕМА: КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ (АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ).

Альдегиды и кетоны – это органические вещества, содержащие карбонильную группу $C=O$. В альдегидах карбонильная группа соединена с водородом и радикалом, а в кетонах – с двумя радикалами:



альдегид



кетон

Альдегиды и кетоны являются изомерами, их общая формула $C_nH_{2n}O$. Изомерия альдегидов и кетонов зависит от изомерии углеродного скелета, а у кетонов - и от положения карбонильной группы. Названия альдегидам даются, добавляя окончание -аль, а к кетонам – окончание –он. Нумерацию атомов углерода начинают с альдегидной группы, а у кетонов – со стороны, ближайшей к карбонилу, указывая в названии его положение цифрой.

Альдегиды и кетоны – сильно полярные соединения, для них характерна реакция нуклеофильного присоединения A_N по карбонильной группе. Кетоны менее реакционноспособны, т.к. алкильные радикалы, имея электроотталкивающее действие (положительный индуктивный эффект $+I$) компенсируют в некоторой степени частичный положительный заряд (δ^+) на карбонильном атоме углерода.

Альдегиды окисляются до карбоновых кислот, они дают пробу Толленса (реакция серебряного зеркала) с аммиачным раствором оксида серебра и пробу Троммена со щелочным раствором гидроксида меди (II).

В ИК-спектрах альдегидов и кетонов имеется характерная полоса поглощения около 1700см^{-1} (валентные колебания $\text{C}=\text{O}$). Для альдегидов 2720 см^{-1} (валентные колебания $\text{C}-\text{H}$ в альдегидной группе).

Студент должен знать:

1. Реакции окисления альдегидов: серебряного зеркала, медного зеркала.
2. Почему водный раствор формальдегида имеет кислую реакцию среды.
3. Реакции нуклеофильного присоединения к карбонильной группе.
4. Способ получения ацетона и иодоформную реакцию на ацетон.
5. Получение оксима ацетона.

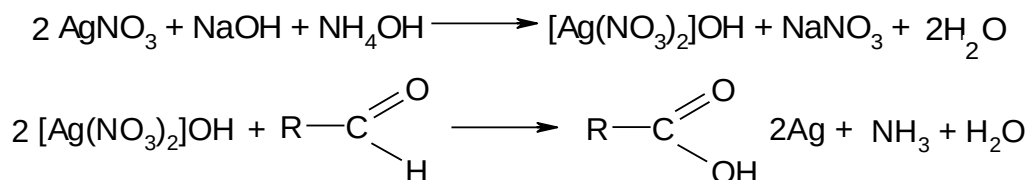
Студент должен уметь:

1. Проводить реакции «серебряного», медного зеркала.
2. Доказывать наличие в веществе карбонильной группы: проводить реакции с аммиачным раствором оксида серебра, с гидроксидом меди (II), с бисульфитом натрия и т.д.
3. Получить водный раствор ацетона из ацетата натрия и доказывать образование йодоформа при галоформной реакции.

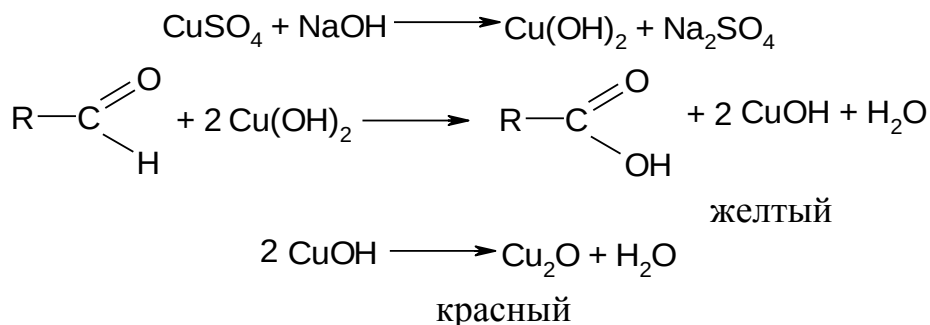
Оборудование: пробирки, пробки с газоотводными трубками, пипетки, предметные стекла, микроскоп.

Реактивы: 0,2н AgNO_3 , 0,2н NaOH , 2н NH_4OH , 1%-ный р-р формалина, 40%-ный формалин, 0,2н. CuSO_4 , 2н. HCl , I_2 в KI , Na_2CO_3 , 2н. CH_3COOH , индикатор метиловый красный, спиртовый р-р фенолфталеина, р-р белка, ацетат натрия, ацетон, гидроксилламин солянокислый $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$, нитропруссид натрия $\text{Na}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$

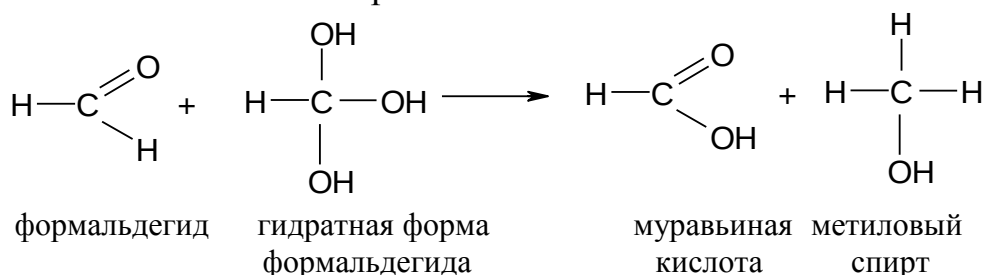
Опыт 1. Реакция «серебряного зеркала» (реакция Толленса на альдегидную группу). В двух чистых пробирках смешать по 3 капли 1%-ного р-ра AgNO_3 , 3 капли 2н NaOH и по каплям до исчезновения осадка 10%-ный р-р NH_4OH . В первую пробирку добавить 3 капли 1%-го формалина, во вторую - уксусного альдегида. Серебро выпадает в осадок, альдегидная группа окисляется до карбоксильной.



Опыт 2. Реакция «медного зеркала» на альдегидную группу (проба Троммера): К 1 мл 1%-го формалина добавить 1 мл 10 %-го раствора NaOH , а затем по каплям 3%-ный раствор CuSO_4 - образуется осадок голубого цвета. Осторожно нагреть верхнюю часть раствора, цвет его меняется в желтый (CuOH), а затем красный (Cu_2O).

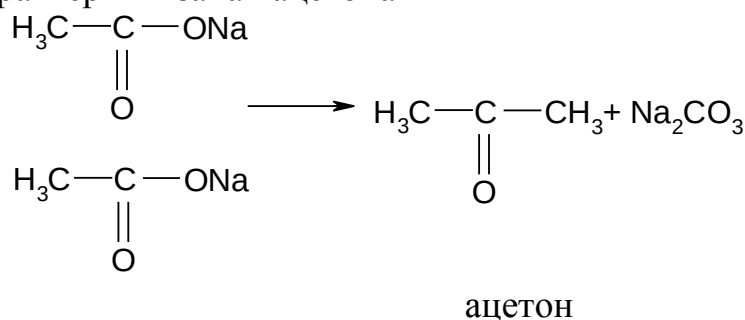


Опыт 3. Реакция дисмутации водных растворов формальдегида (реакция Канницаро). К 3 каплям 40 %-го формалина добавить 1 каплю индикатора метилового красного – раствор краснеет, что указывает на кислую реакцию среды. Альдегиды легко окисляются в кислоты даже за счет соседней молекулы альдегида, восстанавливая его в спирт:

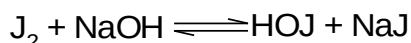


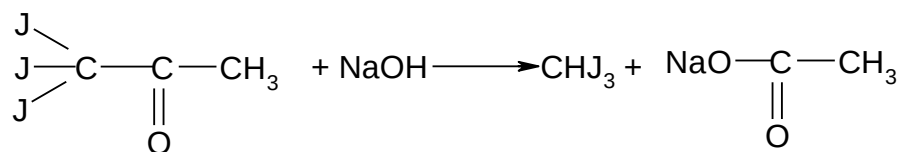
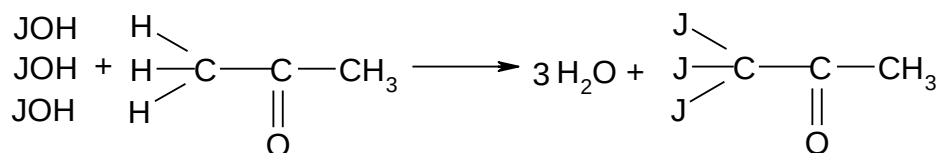
Вот почему водные растворы формальдегида всегда имеют кислую реакцию.

Опыт 4. Получение ацетона из ацетата натрия. Две лопаточки ацетата натрия поместить в пробирку, закрыть ее пробкой с газоотводной трубкой, второй конец которой опустить в пробирку с 2 мл воды. Сначала ацетат вспучивается от паров ацетона, затем ацетон, выходя через газоотводную трубку, конденсируется в воде. Ощущается характерный запах ацетона



Опыт 5. Открытие ацетона посредством перевода его в йодоформ. Поместить в пробирку 1 каплю раствора иода в растворе иодида калия и почти до обесцвечивания 2 н. NaOH. К обесцвеченному раствору добавить 1 каплю водного раствора ацетона, полученного в предыдущем опыте. Немедленно без нагревания выпадает желтовато – белый осадок с характерным запахом йодоформа. Ход реакции:

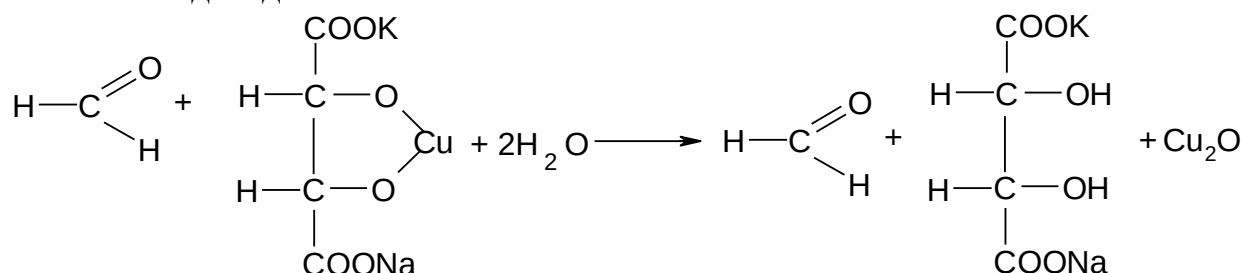




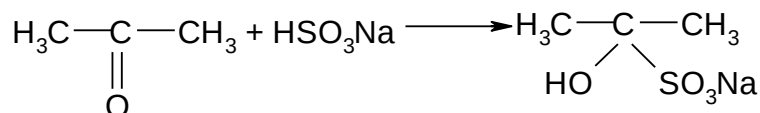
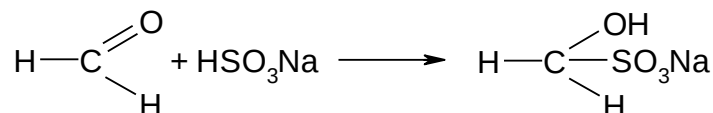
ацетат натрия

При образовании йодоформа из спирта требуется нагревание смеси для получения промежуточного продукта реакции – альдегида, содержащего карбонильную группу. При наличии в веществе готовой карбонильной группы, что имеет место, например, в уксусном альдегиде или ацетоне, йодоформ образуется очень быстро и без нагревания. Йодоформная проба на ацетон очень чувствительна и позволяет открыть ацетон в водных растворах уже при содержании его около 0,04%.

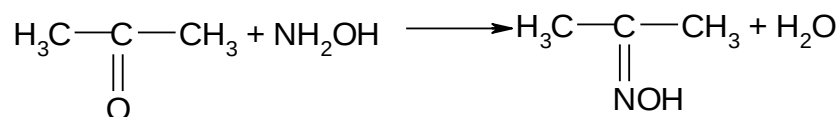
Опыт 6. Реакция Фелинга. К 1 мл формалина добавить равный объём реактива Фелинга и нагреть верхнюю часть раствора до кипения. Появляется красный осадок окиси меди, свидетельствующий о восстанавливающем действии муравьиного альдегида



Опыт 7. Реакция с бисульфитом натрия. В две пробирки налить по 1 мл бисульфита натрия, затем в одну пробирку добавить 1 мл ацетона, в другую – столько же формалина, встряхнуть, охладить. Через некоторое время выпадает осадок.



Опыт 8. Получение оксима ацетона. В пробирку поместить по 1 лопаточке солянокислого гидроксилamina и безводной соды и растворить их в 10-15 каплях воды. Подождать, пока выделится основная масса CO_2 , затем охладить и добавить при хорошем перемешивании 15 капель ацетона. Смесь разгорается и выпадают кристаллы оксима ацетона:



Контрольные вопросы и вопросы для самостоятельной работы

1. Что называется альдегидами?
2. Дать классификацию альдегидов?
3. Что называется кетонами?
4. Написать методы получения альдегидов и кетонов.
5. Качественные реакции на альдегиды и кетоны.
6. Написать уравнения реакций получения полуацеталей и ацеталей карбонильных соединений.
7. Привести примеры реакций нуклеофильного присоединения к альдегидам и кетонам.

Литература:

4. Л.Б.Дзараева Руководство к проведению лабораторных занятий по органической химии. Владикавказ, 2017.
5. Э.Т.Оганесян Органическая химия. М. «Академия», 2011.
6. Под ред. Н.А.Тюкавкиной. Органическая химия. Основной курс. – М.: Дрофа, 2006.

Тестовые задания к работе №7.

1. Реакция «серебряного зеркала» характерна для каждого из двух веществ:
 - а) глюкозы и формальдегида
 - б) глюкозы и глицерина
 - в) сахарозы и глицерина
 - г) сахарозы и формальдегида
2. Метаналь может реагировать с
 - а) $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$
 - б) Na
 - в) H_2
 - г) $\text{Ag}[(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$
3. Качественная реакция на альдегиды – взаимодействие с:
 - а) аммиачным раствором Ag_2O , t^0
 - б) H_2SO_4
 - в) $\text{Ca}(\text{OH})_2$
 - г) H_2S
4. Сколько изомерных кетонов имеет состав $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$?
 - а) 3
 - б) 5
 - в) 6
 - г) 7
5. При мягком окислении первичных спиртов образуются:
 - а) кетоны
 - б) альдегиды

в) ацетали

г) кислоты

6. Укажите возможные продукты окисления метилэтилкетона.

а) $\text{CH}_3 - \text{COOH}$

б) $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$

в) $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_3 - \text{COOH}$

г) $\text{COOH} - \text{COOH}$

д) метаналь

е) бутаналь

7. Укажите возможные способы синтеза кетонов:

а) реакция Кучерова

б) дегидрогенизация первичных спиртов

в) окисление вторичных спиртов

г) окисление первичных спиртов

8. Этаналь при конденсации образует:

а) альдоль

б) спирт

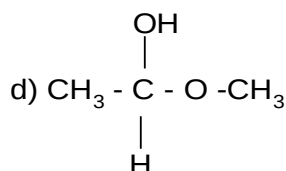
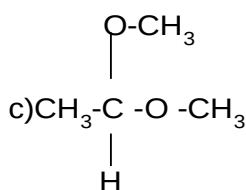
в) эфир

г) ангидрид

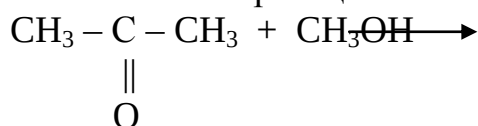
9. Укажите продукт взаимодействия метилового спирта и этанала.

а) $\text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH}_3$

б) $\text{CH}_3 - \text{C} - \text{O} - \text{CH}_3$



10. Укажите тип реакции:



а) конденсация

б) полимеризация

в) присоединение

г) замещение

11. Укажите возможные способы синтеза этанала:

а) реакция Кучерова

б) дегидрогенизация первичных спиртов

в) окисление вторичных спиртов

г) окисление первичных спиртов

12. При окислении первичных спиртов образуются

а) кетоны

б) альдегиды

в) простые эфиры

г) сложные эфиры

13. При окислении вторичных спиртов образуются

а) кетоны

б) альдегиды

в) простые эфиры

г) сложные эфиры

14. При восстановлении альдегидов образуются

а) кетоны

б) вторичные спирты

в) первичные спирты

г) сложные эфиры

15. При восстановлении кетонов образуются

а) вторичные спирты

б) первичные спирты

в) сложные эфиры

Ответы: 1-а; 2-а,в,г; 3-а; 4-а; 5-б; 6-а,б,д; 7-в; 8-а; 9-д; 10-а; 11-а,б,г; 12-б; 13-а; 14-в; 15-а.

Занятие 10

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 8.

ТЕМА: КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ АЛИФАТИЧЕСКИЕ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ. ОМЫЛЯЕМЫЕ ЛИПИДЫ. МЫЛА.

Карбоновые кислоты - это органические вещества, содержащие карбоксильную группу – COOH . В зависимости от количества карбоксильных групп они делятся на одно-, двух- и многоосновные; по характеру радикала – на предельные и непредельные. По заместительной номенклатуре названия карбоновым кислотам дают, добавляя к названию предельного углеводорода окончание – овая, в случае двухосновных кислот – диовая и слово кислота.

Для ИК-спектров карбоновых кислот характерна сильная полоса в области 1700см^{-1} (валентные колебания C=O) и $2500\text{--}3000\text{см}^{-1}$ (валентные колебания C-O).

Жиры – смесь сложных эфиров глицерина и высших жирных кислот (вжк) – пальмитиновой, стеариновой, олеиновой. При щелочном гидролизе (омылении) жиров получают глицерин и мыла – соли вжк.

Студент должен знать:

1. Характерные свойства карбоксильной группы: способность взаимодействовать с металлами, оксидами металлов, гидроксидами металлов, спиртами и т.д.

2. Особые свойства муравьиной кислоты: способность разлагаться под действием конц. серной кислоты, окисляться в угольную кислоту.

3. Качественную реакцию на соли уксусной кислоты;
4. Предельные и непредельные высшие жирные кислоты.
5. Способность высших жирных кислот (ВЖК) и глицерина давать жиры.
6. Омыление жира.

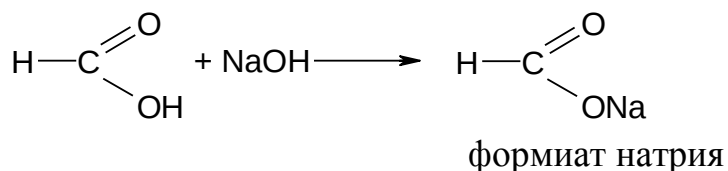
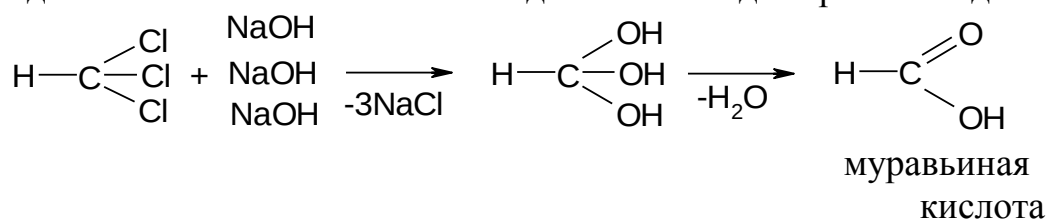
Студент должен уметь:

1. Получать муравьиную кислоту из хлороформа и щелочи.
2. Доказывать диссоциацию уксусной кислоты в водном растворе.
3. Прodelьвать качественную реакцию на уксусную кислоту и ее соли действием хлорида железа (III) и последующим гидролизом.
4. Варить мыло из масла и раствора щелочи.
5. Получать из формиата натрия оксалат.
6. Уметь отличать предельные ВЖК от непредельных.

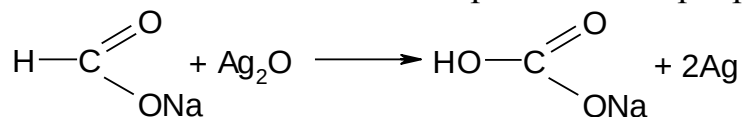
Оборудование: пробирки, пробки с газоотводными трубками, микроскоп, предметные стекла, фильтровальная бумага, штативы с лапками и кольцами, фарфоровые чашечки, стеклянные палочки, асбестовые сетки, пипетки.

Реактивы: формиат натрия, щавелевая к-та, 0,2н. AgNO₃, 2н. NaOH, 2н. NH₄OH, 2н. H₂SO₄, 0,1 н. KMnO₄, насыщ. р-р Ba(OH)₂, конц. H₂SO₄, 2н. CH₃COOH, 0,1н. FeCl₃, NaCl, 35%-ный NaOH, ацетат свинца, аспирин, лакмусовая бумага, подсолнечное масло, эфир, бензол, этанол, касторовое масло, р-р танина, р-р галловой к-ты, бромная вода, ацетат свинца.

Опыт 1. Получение муравьиной кислоты из хлороформа и её открытие. В пробирку *а* поместить 1 каплю 0,2 н. AgNO₃ и 1 каплю 2н. NaOH. Образовавшийся осадок оксида серебра растворить, прибавив 2 капли 2 н. NH₄OH и 2 капли воды. В пробирку *б* поместить 1 каплю хлороформа и 3 капли 2 н. NaOH. Нагреть осторожно на пламени горелки, пока не исчезнет капля хлороформа. Для открытия образовавшегося формиата натрия влить в пробирку *б* заготовленный реактив. Серебро немедленно восстанавливается и выделяется в виде чёрного осадка:

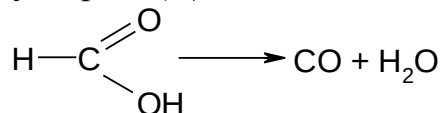


Муравьиная кислота может рассматриваться как содержащая альдегидную группу, и поэтому должна обладать восстанавливающими свойствами. В данном случае для её открытия и можно воспользоваться реакцией «серебряного зеркала»:



Опыт 2. Разложение муравьиной кислоты при нагревании с концентрированной серной кислотой. Поместить в пробирку несколько крупинок формиата натрия на высоту 1-2 мм, добавить 2 капли конц. серной кислоты и нагреть над пламенем горелки.

Вначале выделяется свободная муравьиная кислота, затем конц. серная кислота отнимает от неё воду и происходит бурное разложение муравьиной кислоты с выделением оксида углерода(II):



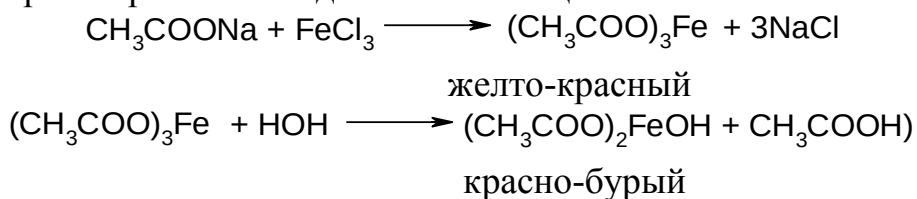
Поднеся отверстие пробирки к пламени горелки, можно поджечь оксид углерода (II). Он горит голубоватым пламенем.

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

Опыт 3. Диссоциация уксусной кислоты. Налить в пробирку 2-3 капли 2н. уксусной кислоты, прибавить 2-3 капли воды и испытать реакцию раствора на лакмус. Записать в тетрадь схему диссоциации.

Опыт 4. Открытие уксусной кислоты. Получение комплексной железной соли и разложение её при кипячении. Поместить в пробирку несколько крупинок ацетата натрия. Убедиться в том, что он не имеет запаха. Добавить в пробирку 3 капли воды и 2 капли 0,1 н. FeCl_3 . Появляется жёлто-красное окрашивание от образующейся железной соли уксусной кислоты. Записать схему реакции.

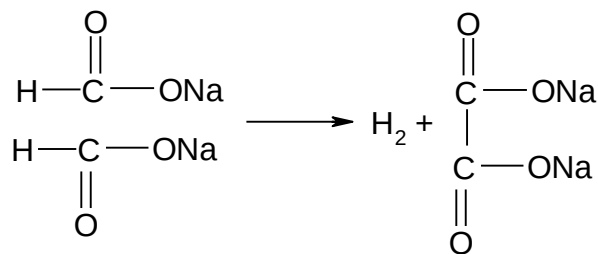
Ацетат железа частично гидролизуется с образованием комплексного соединения, имеющего гораздо более сложное строение. Подогреть раствор до кипения. Немедленно происходит гидролиз железной соли. Выделяется красно-бурый осадок нерастворимого в воде основного ацетата железа:



Получившийся над ним раствор, не содержащий ионов железа, становится бесцветным.

Реакцию эту можно провести и со свободной уксусной кислотой, предварительно нейтрализовав её щёлочью.

Опыт 5. Получение натриевой соли щавелевой кислоты. Поместить в сухую пробирку несколько крупинок формиата натрия и нагреть над пламенем горелки. Сначала соль плавится, потом начинается её разложение в бурным выделением водорода. Как можно его открыть? Нагревать осторожно, чтобы вещество не обуглилось. Ход реакции:

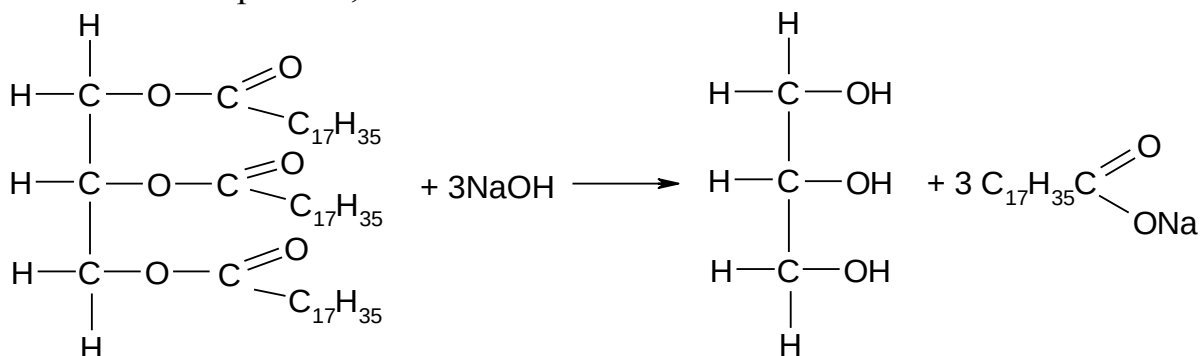


формиат натрия

оксалат натрия

Опыт 6. Омыление жира водным раствором щёлочи. В небольшую фарфоровую чашку поместить 1 мл касторового масла и 0,2 мл 35%- ного раствора едкого натра. Небольшой стеклянной палочкой размешать щёлочь с маслом до образования однородной эмульсии.

Касторовое масло в отличие от подсолнечного начинает омыляться щёлочью уже на холоду, что заметно по загустеванию масла при смешивании его с щёлочью – происходит образование эмульсии. Затем чашку поставить на кольцо с асбестовой сеткой и нагреть на пламени горелки так, чтобы небольшое пламя касалось сетки. Всё время помешивать смесь стеклянной палочкой, придерживая чашку рукой или пинцетом. Когда масса начнёт загустевать, добавить из пробирки 2-3 мл дистиллированной воды и снова нагревать, всё время помешивая, пока не получится однородная и прозрачная слегка желтоватая жидкость, так называемый мыльный клей. Продолжать выпаривать воду, пока мыльный клей не начнёт приставать к палочке всё больше и больше и , наконец, не станет застывать в виде белых рыхлых пластинок после вынимания палочки из чашки. Снять чашку с огня. Если варка шла нормально и мыло не подгорело, то получится небольшой кусочек белого мыла. Произвести пробу на полноту омыления: крупинку мыла поместить в пробирку, добавить 1-2 мл дистиллированной воды и нагреть до кипения. Если проба растворится нацело, то омыление закончено. Обратить внимание на то, что при варке мыла одновременно образуется и глицерин, который остаётся в простом, так называемом клеевом мыле.

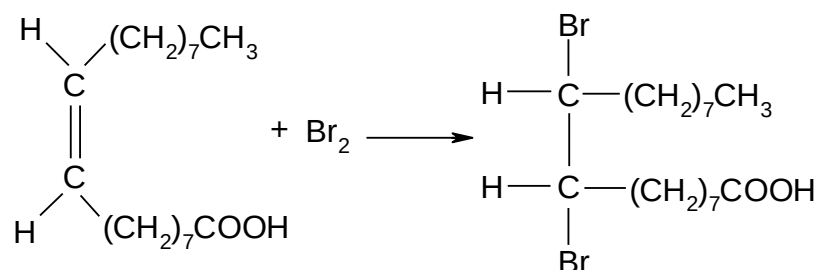


Опыт 7. Растворение мыла в воде. Из натриевого мыла заготовить водный раствор для выполнения ряда описанных далее реакций. Для этого кусочек мыла растворить в 2-3 мл дистиллированной воды, подогреть пробирку на горелке и убедиться в том, что при нагревании мыло растворяется гораздо быстрее. При встряхивании содержимого пробирки наблюдается обильное вспенивание. Подобно натриевому и другие щелочные мыла хорошо растворяются в воде.

Опыт 8. Выделение свободных жирных кислот из мыла. С помощью пипетки поместить в пробирку 5 капель приготовленного концентрированного

раствора мыла и добавить к нему 1 каплю 2 н. H_2SO_4 . Немедленно выпадает белый хлопьевидный маслянистый осадок свободных жирных кислот, который сохранить для следующего опыта. Написать схему реакции.

Опыт 9. Доказательство неперелытельности жирных кислот. В пробирку с выделенными жирными кислотами добавить 2-4 капли бромной воды. Немедленно происходит обесцвечивание бромной воды. Очевидно, в состав жирных кислот касторового масла входят и неперелыльные жирные кислоты, которые легко присоединяют бром по месту разрыва двойной связи, обесцвечивая при этом бромную воду. Присоединение брома к олеиновой кислоте протекает следующим образом:



Назвать полученное после бромирования соединение. Как видно из формулы строения, жидкая олеиновая кислота является *цис*-изомером. *Транс*-изомером этой кислоты является твёрдая элаидиновая кислота.

Опыт 10. Образование нерастворимых кальциевых солей жирных кислот. С помощью пипетки поместить в пробирку 5 капель раствора мыла и добавить 1 каплю раствора хлорида кальция. Энергично взболтать. Немедленно выпадает белый осадок нерастворимых в воде кальциевых солей жирных кислот (кальциевое мыло).

Написать схему реакции, используя для обозначения мыла формулу стеарата натрия. Это одна из реакций, обуславливающих жёсткость воды.

Опыт 11. Образование нерастворимого в воде свинцового мыла. С помощью пипетки поместить в пробирку 5 капель раствора мыла и прибавить 1 каплю 0,1 н. $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$. Немедленно выпадает белый нерастворимый осадок свинцовых солей жирных кислот. Написать уравнение реакции образования свинцового мыла из олеата натрия.

Опыт 12. Гидролиз спиртового раствора мыла. Поместить в пробирку крупинку сваренного мыла и добавить 1 каплю спиртового раствора фенолфталеина. Покраснения не наблюдается. Это подтверждает, что сваренное мыло является смесью солей высших жирных кислот и не содержащих свободной щёлочи. Прибавить в пробирку 5-10 капель дистиллированной воды.

Как изменяется цвет раствора при добавлении воды? Написать уравнение происходящего с мылом превращения.

Контрольные вопросы, вопросы для самостоятельной работы

1. Классификация карбоновых кислот.
2. Номенклатура и изомерия карбоновых кислот.
3. Общая формула, гомологический ряд одноосновных карбоновых кислот.
4. Способы получения предельных карбоновых кислот.
5. Химические свойства предельных карбоновых кислот.

Литература:

1. Л.Б.Дзараева Руководство к проведению лабораторных занятий по органической химии. Владикавказ, 2017
2. Э.Т.Оганесян Органическая химия.М. «Академия», 2011.
3. В.Л.Белобородов, С.Э.Зурабян, А.П.Лузин, Н.А.Тюкавкина. Органическая химия. Основной курс. – М.:Дрофа, 2006

Тестовые задания к работе № 8

1. Муравьиная кислота может реагировать с
 - а) аммиачным раствором оксида серебра
 - б) серной кислотой
 - в) спиртом
 - г) гидроксидом меди (II)
2. Пропановая кислота и метиловый эфир уксусной кислоты являются:
 - а) гомологами;
 - б) геометрическими изомерами;
 - в) структурными изомерами;
 - г) одним и тем же веществом
 - д) межклассовыми изомерами
3. Какая реакция называется реакцией этерификации?
 - а) образование простого эфира
 - б) образование ангидрида
 - в) образование сложного эфира
 - г) образование соли
4. Ангидрид кислоты получается при взаимодействии хлорангидрида кислоты:
 - а) со спиртом
 - б) с солью
 - в) с альдегидом
 - г) с кетоном
5. Какой из указанных соединений образует лишь одну кислоту при окислении?
 - а) пропаналь
 - б) пропанон
 - в) пропандион
 - г) бутанон - 2
6. При взаимодействии ацетата натрия с ацетилхлоридом образуется
 - а) хлорангидрид уксусной кислоты
 - б) хлоруксусная кислота
 - в) этилацетат
 - г) уксусный ангидрид
7. При взаимодействии уксусного ангидрида с метиламином образуются
 - а) метиламид уксусной кислоты и метанол
 - б) метиламид уксусной кислоты и уксусная кислота
 - в) этиламид муравьиной кислоты и уксусная кислота

8. Образование этилового эфира уксусной кислоты в кислой среде является

- а) О-ацилирования
- б) С-ацилирования
- в) N-ацилирования

9. При окислении муравьиной кислоты образуется

- а) угольная кислота
- б) щавелевая кислота
- г) уксусная кислота
- д) уксусный ангидрид

10. Межклассовыми изомерами карбоновых кислот являются

- а) простые эфиры
- б) сложные эфиры
- в) ангидриды кислот
- г) амиды кислот

11. Олеиновая кислота содержит двойных связей

- а) 1
- б) 2
- в) 3
- г) 4

12. Качественной реакцией на соли уксусной кислоты является реакция с раствором

- а) хлоридом железа (II)
- б) хлоридом железа (III)

Ответы: 1-а,б,г; 2-д; 3-в; 4-б; 5- а; 6-в; 7-б; 8-а; 9-а; 10-б; 11-а; 12-б.

Занятие 11

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 9

ТЕМА: **КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ АРОМАТИЧЕСКИЕ.**

Ароматические карбоновые кислоты – это органические вещества, содержащие карбоксильную группу у ароматического ядра. Это бензойная (бензолкарбоновая), фталевая (о-бензолдикарбоновая), изофталевая (м-бензолдикарбоновая), терефталевая (п-бензолдикарбоновая), фенилуксусная, салициловая (о-оксибензойная)

Студент должен знать:

1. Характерные свойства карбоксильной группы: способность взаимодействовать с металлами, оксидами металлов, гидроксидами металлов, спиртами и т.д.
2. Особые свойства ароматических моно- и дикарбоновых кислот

Студент должен уметь:

1. Получать бензойную кислоту из толуола, бензальдегида, гидролизом нитрила бензойной кислоты.

2. Сравнить кислые свойства алифатических и ароматических карбоновых кислот.

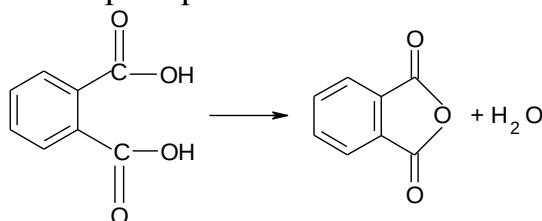
3. Влияние электронодонорных заместителей на кислотные свойства бензойной кислоты.

4. Влияние электроноакцепторных заместителей на кислотные свойства бензойной кислоты.

Оборудование: пробирки, пробки с газоотводными трубками, микроскоп, предметные стекла, фильтровальная бумага, штативы с лапками и кольцами, фарфоровые чашечки, стеклянные палочки, асбестовые сетки, пипетки.

Реактивы: формиат натрия, щавелевая к-та, 0,2н. AgNO_3 , 2н. NaOH , 2н. NH_4OH , 2н. H_2SO_4 , 0,1 н. KMnO_4 , насыщ. р-р $\text{Ba}(\text{OH})_2$, конц. H_2SO_4 , 2н. CH_3COOH , 0,1н. FeCl_3 , NaCl , 35%-ный NaOH , ацетат свинца, аспирин, лакмусовая бумага, подсолнечное масло, эфир, бензол, этанол, касторовое масло, р-р танина, р-р галловой к-ты, бромная вода, ацетат свинца.

Опыт 1. Образование фталевого ангидрида. Поместите в пробирку 1 лопаточку фталевой кислоты и нагрейте её на пламени горелки, держа пробирку почти горизонтально. Кислота плавится и на холодных частях пробирки появляется возгон. Фталевая кислота не возгоняется, но, плавясь при 245°C , постепенно превращается во фталевый ангидрид, который возгоняется и осаждается на холодных частях пробирки:



Опыт 15. Возгонка и разложение салициловой кислоты при нагревании. В сухую пробирку поместить 1-2 маленьких кристалла салициловой кислоты и нагреть в пламени горелки. Салициловая кислота плавится при $156-157^\circ\text{C}$ и возгоняется в виде белого налёта, который быстро поднимается кверху по мере нагревания пробирки. Если нагреть быстро и так, чтобы пары кислоты проходили через нагретую зону, то наблюдается частичное отщепление CO_2 – декарбоксилирование и образование фенола, который определяется по характерному запаху.

Написать схему реакции декарбоксилирования салициловой кислоты.

Опыт 16. Доказательство наличия фенольного гидроксила в салициловой кислоте (цветная реакция с FeCl_3).

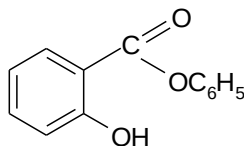
Поместить в пробирку 1-2 кристаллика салициловой кислоты. Прибавить для растворения 3-4 капли воды, а затем 1 каплю 0,1н. FeCl_3 . Наблюдения и выводы записать в тетрадь.

Опыт 17. Получение салицилового эфира. К нескольким кристаллам салициловой кислоты добавить 3 капли этанола и 1 каплю конц. серной кислоты. Осторожно нагреть, встряхивая пробирку. Через 2-3 минуты на поверхности жидкости появляется бурая капля эфира с характерным запахом.

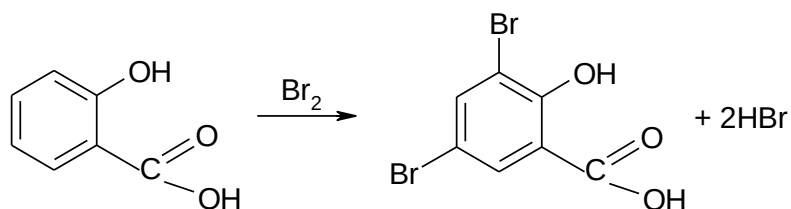
Опыт 18. Доказательство отсутствия фенольного гидроксила в ацетилсалициловой кислоте (аспирине) и ее гидролиз.

К крупинке аспирина добавить 5- 6 капель воды, 1 каплю 0,1н. р-ра FeCl_3 – фиолетовой окраски не наблюдается.

Аспирин – сложный эфир, образованный уксусной и салициловой кислотами, эфирная связь осуществляется в нем за счет фенольной группы. Карбоксильная группа остается свободной, сообщая аспирину кислые свойства – отсюда название ацетилсалициловая кислота



Опыт 19. Взаимодействие бензойной и салициловой кислот с бромной водой и перманганатом калия. В две пробирки взять по несколько кристаллов бензойной и салициловой кислот, растворить их в нескольких каплях воды и в каждую прибавить по несколько капель насыщенной бромной воды, встряхнуть. Бензойная кислота не обесцвечивает бромную воду, салициловая обесцвечивает с образованием осадка:



3,5 – дибромсалициловая кислота

Бензойная кислота не обесцвечивает раствор перманганата калия, а салициловая обесцвечивает. Почему?

Опыт 20. Осаждение белка танином. К нескольким каплям 1 %-го раствора танина добавить столько же раствора белка. Белок свертывается - на этом основано использование танина для лечения ожогов.

Контрольные вопросы, вопросы для самостоятельной работы

1. Классификация карбоновых кислот.
2. Номенклатура и изомерия ароматических карбоновых кислот.
3. Способы получения ароматических карбоновых кислот.
4. Химические свойства ароматических карбоновых кислот.
5. Взаимное влияние карбоксильной группы на ароматичность бензольного кольца и влияние кольца на кислые свойства карбоксильной группы.

Литература:

1. Л.Б.Дзараева Руководство к проведению лабораторных занятий по органической химии. Владикавказ, 2017.
2. Э.Т.Оганесян Органическая химия.М. «Академия», 2011.
3. В.Л.Белобородов, С.Э.Зурабян, А.П.Лузин, Н.А.Тюкавкина. Органическая химия. Основной курс. – М.:Дрофа, 2006

Тестовые задания к работе №9

1. Бензойная кислота может реагировать с
 - а) аммиачным раствором оксида серебра
 - б) серной кислотой
 - в) едким натром
 - г) спиртом
2. Какая реакция называется реакцией этерификации?
 - а) образование простого эфира
 - б) образование ангидрида
 - в) образование сложного эфира
 - г) образование соли
3. Ангидрид кислоты получается при взаимодействии хлорангидрида кислоты:
 - а) со спиртом
 - б) с солью
 - в) с альдегидом
 - г) с кетоном
4. Какие из указанных соединений образуют две кислоты при окислении?
 - а) пропаналь
 - б) пропанон
 - в) бензальдегид
 - г) бутанон - 2
5. Какое соединение получится при нагревании фталевой кислоты?
 - а) соль
 - б) сложный эфир
 - в) ангидрид кислоты
 - г) алкоголят натрия
6. Сложный эфир образуется при действии на C_6H_5COOH :
 - а) HNO_3
 - б) H_3PO_4
 - в) CH_3OH
 - г) CH_3COOH
7. Ангидрид получают отнятием от кислоты:
 - а) CO_2
 - б) H_2
 - в) H_2O
 - г) $CH_3 -$
8. Салициловая кислота содержит:
 - а) карбонильную группу
 - б) карбоксильную группу
 - в) гидроксогруппу
9. Салициловую кислоту от ацетилсалициловой можно отличить реакцией с раствором:

- а) едкого натра
- б) хлорида железа(III)
- в) серной кислоты

10. Салициловая кислота

- а) растворима в воде
- б) дает интенсивное окрашивание с хлоридом железа (III)
- в) содержит две гидроксильные группы
- г) содержит гидроксильную и карбоксильную группы.

11. Аспирин – это

- а) этиловый эфир салициловой кислоты
- б) сложный эфир на основе уксусной и салициловой кислот
- в) сложный эфир на основе бензойной и салициловой кислот

12. О-алкилирование спиртов – это получение

- а) простого эфира
- б) сложного эфира

Ответы: 1-в,г; 2-в; 3-б; 4-б,г; 5-в; 6-в; 7- в; 8-б,в; 9-б; 10-а,б,г; 11-б; 12-а.

Занятие 12

Тема. Спектральная идентификация галогенпроизводных углеводов, спиртов, фенолов, альдегидов и кетонов, алифатических и ароматических карбоновых кислот.

1.ИК-спектры: в спектрах **монофторалканов** наблюдается интенсивная полоса в области $1100-1000\text{см}^{-1}$, а для соединений, содержащих группы CF_2 и CF_3 – в области $1350-1100\text{см}^{-1}$. Арилфториды поглощают в области $1250-1100\text{см}^{-1}$.

В **хлоралканах** связь C-Cl $-750-650\text{см}^{-1}$, в хлораренах $1096 - 1089\text{см}^{-1}$, в циклопарафинах экваториальная связь C-Cl сигнализирует при 742см^{-1} , а аксиальная – при 688см^{-1} . Наличие нескольких атомов хлора у одного атома C повышает частоту колебаний: в хлороформе – 760см^{-1} , а в тетрахлорметане- 797см^{-1} .

Полосы поглощения **бромпроизводных** лежат в области $600-500\text{см}^{-1}$; в циклоалканах Br (э) – в области $750-700\text{см}^{-1}$, а Br (а) – в области $690-590\text{см}^{-1}$; иодопроизводные – 500см^{-1} . Для CH_2X соединений- $1300-1150\text{см}^{-1}$.

В ИК-спектрах **спиртов и фенолов** присутствуют полосы валентных и деформационных колебаний связей O-H и C-O Полоса валентных колебаний группы OH спиртов и фенолов проявляются в одной и той же области спектра, положение и форма этой полосы зависят от степени ассоциации. Неассоциированная OH -группа сигнализирует в области $3650-3580\text{см}^{-1}$ в газовой фазе или в разбавленных неполярных растворителях в виде интенсивной узкой полосы.

Ассоциированная же ОН-группа дает широкую полосу в области $3200-3550\text{ см}^{-1}$ (Рис.1).

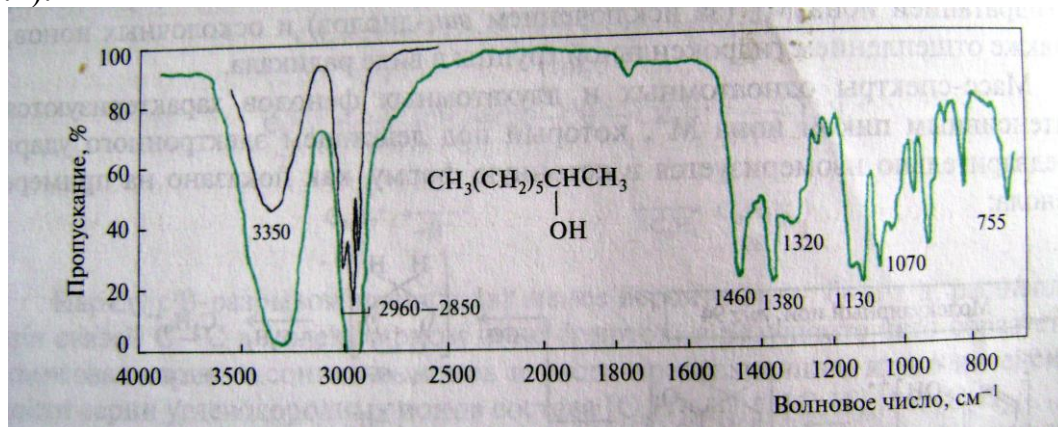


Рис.1

Положение сильных полос валентных колебаний связи С-О спиртов и фенолов наблюдаются в области $1050-1200\text{ см}^{-1}$ и позволяют отличать первичные, вторичные и третичные спирты друг от друга и от фенолов.

Валентные асимметричные колебания связи **С-О-С в простых эфирах** дают интенсивную и широкую полосу в области $1150-1085\text{ см}^{-1}$

В ИК спектрах **альдегидов и кетонов** имеется сильная полоса валентных колебаний группы C=O . У алифатических альдегидов максимум поглощения находится в области 1725 см^{-1} , а у кетонов – 1715 см^{-1} . Если карбонильная группа сопряжена с двойной связью или ароматическим кольцом, то у ароматических альдегидов $-1715-1695\text{ см}^{-1}$, у α,β -ненасыщенных альдегидов $-1710-1685\text{ см}^{-1}$, у алкил-арилкетонов – около 1690 см^{-1} , у диарилкетонов – около 1665 см^{-1} , а у α,β -ненасыщенных кетонов – около 1665 см^{-1} . Две полосы слабой интенсивности в области $2720-2690$ и $2830-2810\text{ см}^{-1}$ соответствует валентным колебаниям связи С-Н альдегидов.

В ИК-спектрах **карбоновых кислот и их функциональных производных** проявляются интенсивные полосы в области $1900-1600\text{ см}^{-1}$, обусловленные валентными колебаниями связи C=O , для кислот характерна широкая полоса в области $3300-2500\text{ см}^{-1}$, вызванная валентными колебаниями ОН-группы в интервале $3650-3500\text{ см}^{-1}$.

2. Электронная спектроскопия: только для **иодалканов** в области 260 нм проявляются полосы перехода $n \rightarrow \sigma^*$ перехода небольшой интенсивности. В электронных спектрах **арилгалогенидов** $\pi \rightarrow \pi^*$ переход приводит к небольшому батохромному сдвигу по сравнению с незамещенными аренами.

Самостоятельная работа

Вариант 1

1. Установить структуру соединения состава $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, если известно, что водный раствор этого вещества дает с раствором нитропруссид натрия красное окрашивание. ИК- спектр этого вещества приведен на рисунке 1. Назвать вещество.

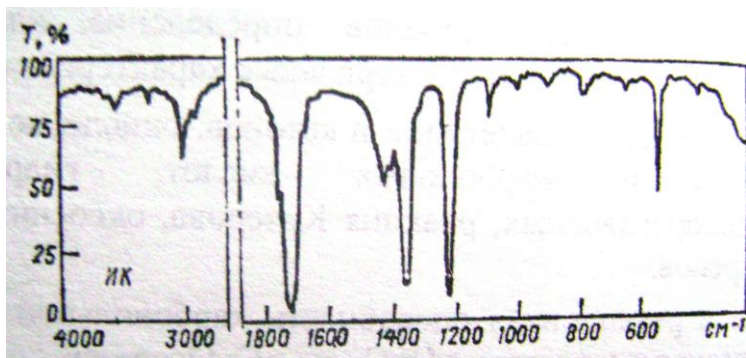


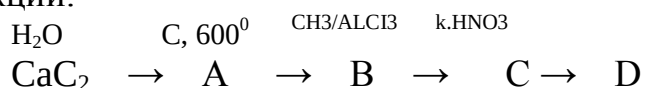
Рис. 1

2. Предложить три способа его получения.

3. Выбрать, с какими реагентами будет взаимодействовать это соединение: а) иод в присутствии щелочи; г) метилмагнийиодид с последующим гидролизом; д) б) гидроксилламин; в) уксусная кислота; Написать уравнения реакций, назвать продукты.

4. Расположить в ряд по увеличению реакционной способности в реакциях Ad_N следующие соединения: ацетон, уксусный альдегид, ацетофенон.

5. Заполнить следующую схему превращений, назвать продукты каждой реакции:



Вариант 2

1. Установить структуру соединения состава $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$, если известно, что раствор этого вещества восстанавливает медь из гидроксида меди (II) при нагревании. ИК-спектр этого соединения приведен на рисунке 2.

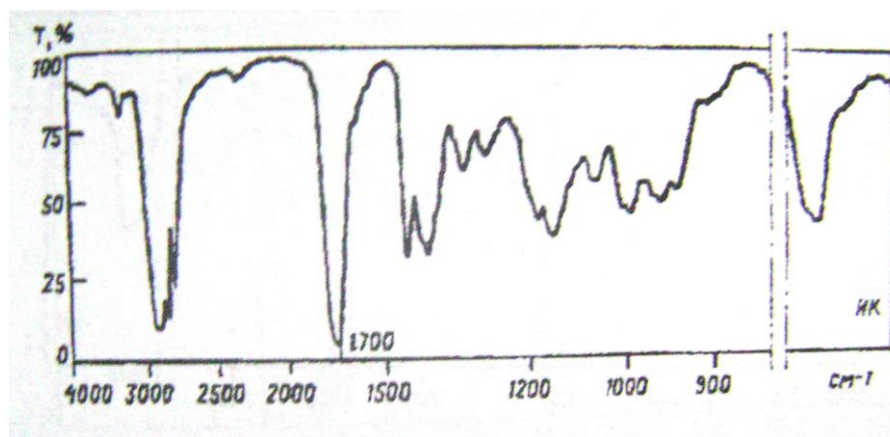


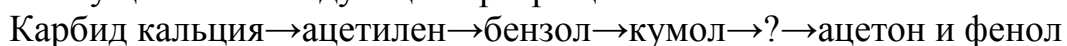
Рис.2

2. Предложить способы его получения из соответствующего а) спирта; б) дигалогенпроизводного; в) алкена.

3. Написать уравнения реакций превращения его в соответствующие а) кислоту б) оксинитрил в) фенилгидразон. Указать тип реакций.

4. Объяснить возникновение С-Н кислотного центра в карбонильных соединениях. Привести схему альдольной конденсации на примере данного соединения.

5. Осуществить следующие превращения:



Вариант 3

1. Установить структуру соединения состава C_3H_4O , если известно, что раствор этого вещества обесцвечивает бромную воду, а при действии фуксинсернистой кислоты окрашивается в розовый цвет. ИК-спектр этого соединения приведен на рис. 3. Назвать его и записать уравнение реакции с бромной водой.

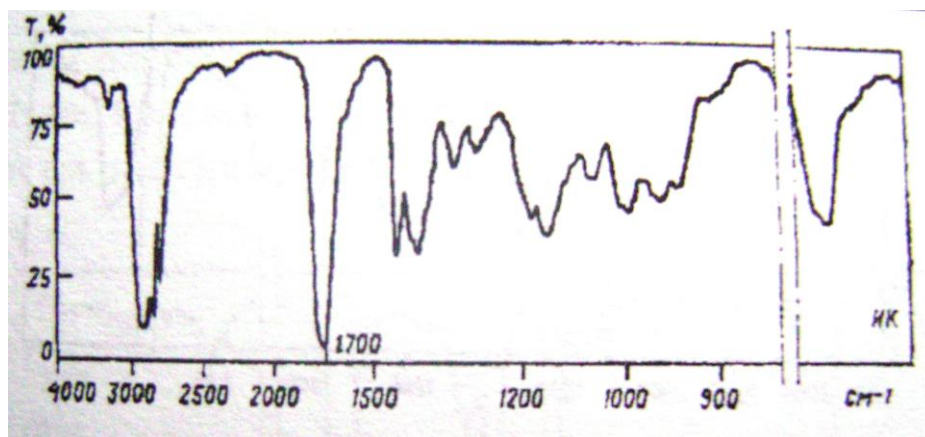


Рис. 3

2. Предложить способы получения этого соединения из соответствующих а) одноатомного спирта, б) дигалогенпроизводного, в) многоатомного спирта.

3. Написать схемы взаимодействия этого соединения с: а) гидросульфитом натрия; б) гидразином в) гидроксидом меди (II) при нагревании; г) хлороводородом. Объяснить, почему в последней реакции присоединение идет против правила Марковникова.

4. Указать, какие факторы влияют на реакционную способность карбонильных соединений в реакциях Ad_N .

5. Заполнить следующую схему превращений, назвать продукты реакций:
карбид алюминия $\rightarrow$ метан $\rightarrow$ ацетилен $\rightarrow$ бензол $\rightarrow$ толуол $\rightarrow$ бензойная кислот

Вариант 4

1. Установить структуру соединения общей формулы C_8H_8O , если дан его ИК-спектр (рис. 4) и известно, что в ИК-спектре имеются полосы колебаний при 1580cm^{-1} и 1710cm^{-1} , оно образует оксим, но не окисляется гидроксидом меди. Назвать данное соединение.

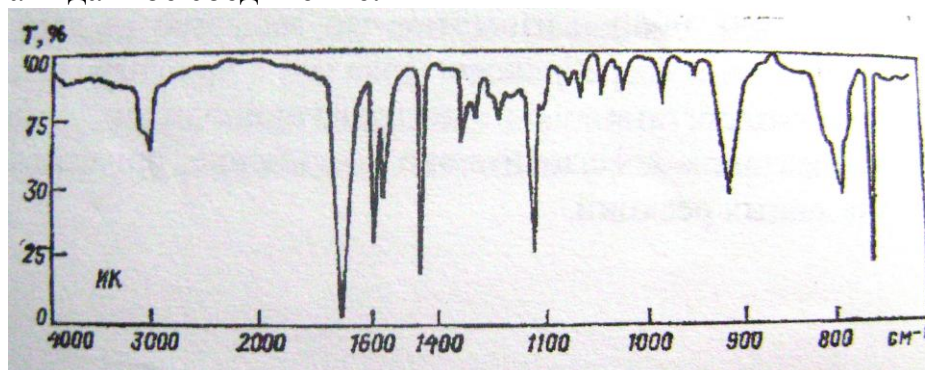


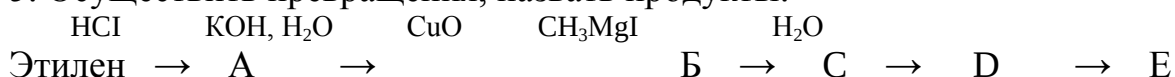
Рис. 4

2. Предложить три способа получения его.

3. Написать схему взаимодействия этого соединения с а) фенилгидразином; б) водородом на Ni; в) хлористым метилом в присутствии кислоты Льюиса; г) синильной кислотой.

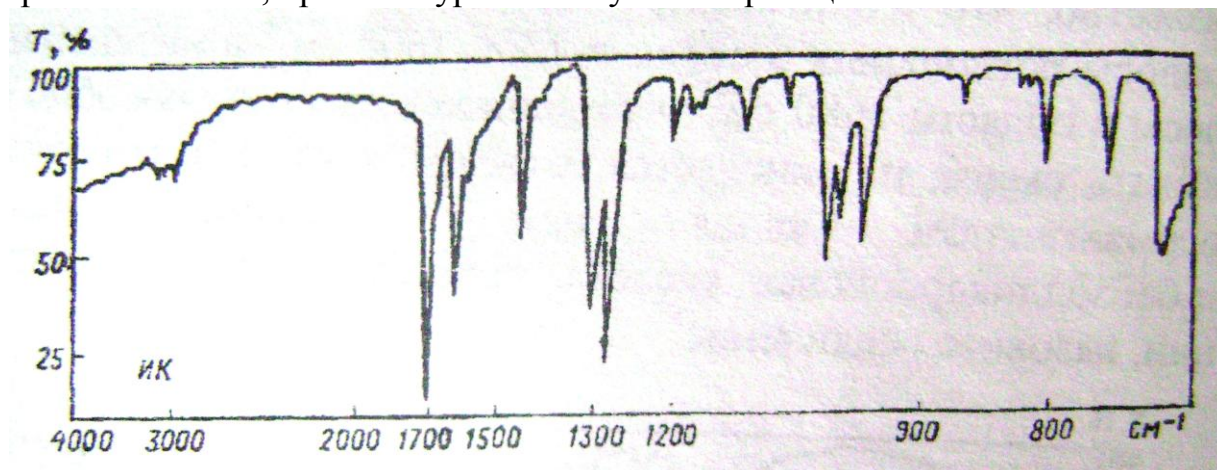
4. Объяснить взаимное влияние карбонильной группы и ароматического ядра на реакционную способность ароматических кетонов в реакциях S_E и Ad_N .

5. Осуществить превращения, назвать продукты:



Вариант 5.

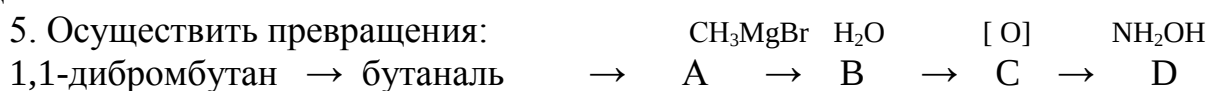
1. Установить структуру соединения состава C_7H_6O , если дан его ИК-спектр (рис. 5) и известно, что данное вещество восстанавливает серебро из оксида серебра. Назвать его, привести уравнение указанной реакции.



2. Предложить способы получения этого соединения из: а) бензола; б) спирта; в) галогенпроизводного.

3. Под действием каких реагентов это соединение превращается в соответствующий: а) ацеталь; б) оксим; в) оксинитрил; г) кислоту.

4. Расположить в ряд по уменьшению реакционной способности в реакциях Ad_N следующие соединения: этаналь, ацетофенон, данное органическое соединение.



Тест:

1. Этаналь может быть получен окислением:

- а) метановой кислоты
- б) этанола
- в) метанола
- г) этановой кислоты

2. В реакцию галоформного расщепления вступает:

- а) метаналь
- б) этаналь
- в) пропаналь
- г) пропанон

3. Продукт взаимодействия формалина с избытком аммиака называется

- а) параформ
- б) формамид
- в) гексаметилентетрамин

- г) формиат аммония
4. Пропин в условиях реакции Кучерова превращается в:
- а) метаналь
 - б) этаналь
 - в) пропанон
 - г) пентанон-2
5. Продукт гидролиза 1,1-дибромпропана называется
- а) метаналь
 - б) этаналь
 - в) пропанон
 - г) пропаналь
6. Из пропена под действием оксида углерода (II) и водорода образуется
- а) метаналь
 - б) бутаналь
 - в) пропаналь
 - г) бензальдегид
 - д) 2-метилпропаналь
7. Продукт окисления метанола оксидом меди (II) называется
- а) метаналь
 - б) этаналь
 - в) пропанон
 - г) пентанон-2
 - д) пропаналь
8. 40%-ный раствор метаноля называется
- а) метаналь
 - б) этаналь
 - в) пропанон
 - г) формалин
9. Этаналь реагирует со следующими веществами:
- а) водородом
 - б) фенилгидразином
 - в) аммиачным раствором оксида серебра
 - г) циановодородом
 - д) этанолом в кислой среде.
10. В реакцию альдольной конденсации вступает:
- а) метаналь
 - б) этаналь
 - г) пропаналь
 - д) бензальдегид
11. Карбонильные соединения можно получить :
- а) гидратацией алкинов
 - б) гидролизом нитрилов
 - г) гидролизом гем-дигалогеналканов
 - д) гидролизом виц-дигалогеналканов
 - е) окислением вторичных спиртов

12. Для диэтилкетона изомерами являются
- а) пентаналь
 - б) 2,2- диметилпропаналь
 - в) 2-метилбутаналь
 - г) пентанон-2
 - д) 3-метилбутанон-2
13. В бензальдегиде карбонильная группа
- а) облегчает реакции S_E
 - б) затрудняет реакции S_E
 - в) не влияет на реакционную способность бензольного кольца
 - г) направляет электрофил в орто- и пара-положения
 - д) направляет электрофил в мета-положение
14. Согласованная ориентация в реакциях S_E наблюдается для:
- а) мета-нитробензальдегида
 - б) орто-гидроксибензальдегид
 - в) мета-бромбензальдегида
 - г) пара-аминобензальдегид
 - д) мета-метилбензальдегид
15. Одностадийным синтезом метилфенилкетон можно получить из:
- а) бензилового спирта
 - б) бензола
 - в) 1-фенилэтанола
 - г) 1-фенил-1,1-дихлорэтана
 - д) бензойной кислоты

Ответы: 1-б; 2- б,г; 3-в; 4-в; 5-г; 6-б; 7-а; 8-г; 9-а,б,в,г,д; 10-б,г; 11-а,г,е; 12-а,б,в,г,д; 13-б; 14-а,б,г; 15-б.

Задания к модулю №2 Тема: Гомофункциональные органические соединения

1. **Галогенпроизводные углеводородов.** Классификация в зависимости от числа и расположения атомов галогена, природы углеводородного радикала. Номенклатура, Способы получения. Характеристика связей углерод-галоген.

2. Химические свойства галогенпроизводных углеводородов: превращение их в спирты, простые и сложные эфиры, амины, нитрилы.

3. Реакции элиминирования: дегидрогалогенирование, дегалогенирование. Правило Зайцева. Конкурентность реакций нуклеофильного замещения и элиминирования.

4. Аллил-, винил- и арилгалогениды. Причины различной реакционной способности в реакциях нуклеофильного замещения. Влияние галогена на реакционную способность бензольного кольца.

5. Механизм моно- и бимолекулярных реакций нуклеофильного замещения, их стереохимический результат.

6. **Спирты.** Классификация по числу и расположению гидроксильных групп. Номенклатура. Физические свойства, спектральные характеристики. Способы получения.

7. Реакционные центры спиртов. Кислотно-основные свойства спиртов: образование алколюлятов и оксониевых солей. Водородные связи как следствие амфотерного характера спиртов. Влияние водородной связи на физические свойства и спектральные характеристики спиртов.

8. Нуклеофильные и основные свойства спиртов: получение простых и сложных эфиров, галогеналканов. Межмолекулярная и внутримолекулярная дегидратация. Окисление и восстановление спиртов.

9. **Фенолы.** Классификация по числу гидроксильных групп. Номенклатура. Спектральные характеристики. Способы получения.

10. Реакции электрофильного замещения в фенолах: галогенирование, нитрование, сульфирование, карбоксилирование, гидроксиметилирование.

11. **Альдегиды и кетоны.** Номенклатура. Физические свойства. Спектральные характеристики. Способы получения алифатических и ароматических альдегидов и кетонов.

12. Реакционные центры альдегидов. Сравнив электронное строение связей $C=C$ и $C=O$ и их важнейшие характеристики (длину, энергию, полярность), объяснить, почему для алкенов наиболее характерны реакции Ad_E , а для карбонильных соединений $-Ad_N$. Привести примеры, объяснить механизм.

13. Реакции нуклеофильного присоединения. Механизм реакции, влияние радикала на реакционную способность карбонильной группы.

14. Реакции присоединения-отщепления. Взаимодействие альдегидов и кетонов с аммиаком и его производными: аминами, арилгидразинами, гидразином, гидроксиламином, семикарбазидом.

15. Реакции полимеризации и конденсации альдегдов. Альдольная и кротоновая конденсации.

16. Реакции окисления и восстановления альдегидов и кетонов.

17. Сравнение химических свойств алифатических и ароматических карбонильных соединений.

18. **Карбоновые кислоты.** Классификация, номенклатура. Физические свойства, спектральные характеристики. Способы получения.

19. Монокарбоновые кислоты. Строение карбоксильной группы и карбоксилат-иона. Реакционные центры карбоновых кислот. Зависимость кислотных свойств от электронных эффектов заместителей. Соли и их свойства.

20. Реакции нуклеофильного замещения у атома углерода карбоксильной группы: образование амидов, сложных эфиров, ангидридов и галогенангидридов, гидразидов. Механизм реакции этерификации.

21. Функциональные производные карбоновых кислот. Получение. Гидролиз как важнейшее свойство. Использование ангидридов и галогенангидридов в качестве ацилирующих свойств.

22. Сравнение химических свойств алифатических и ароматических кислот.

24. Дикарбоновые кислоты. Номенклатура. Способы получения. Химические свойства общие с монокарбоновыми кислотами. Специфические свойства.

25. Омыляемые липиды: классификация, строение, химические свойства, биологическая роль.

26. Вещества, используемые в фармации и медицине: этилхлорид, хлороформ, иодоформ, этанол, глицерин, нитроглицерин, фенол, тимол, резорцин, диэтиловый эфир, хлоралгидрат, формалин, гексаметиленetetрамин, бромизовал.

Литература:

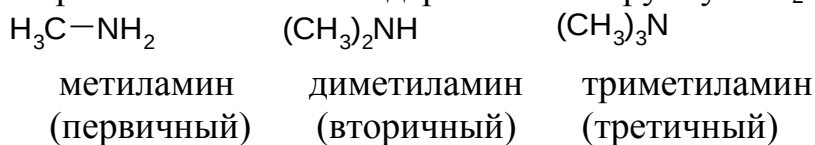
1. Л.Б.Дзараева Руководство к проведению лабораторных занятий по органической химии. Владикавказ, 2017.
2. Э.Т.Оганесян Органическая химия. М. «Академия» 2011 .
3. В.Л.Белобородов, С.Э.Зурабян, А.П.Лузин, Н.А.Тюкавкина Органическая химия. Основной курс.– М.:Дрофа, 2006.

Занятие 13

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 10

ТЕМА: АМИНЫ АЛИФАТИЧЕСКИЕ.

Амины алифатические, аминокислоты и амиды кислот. Амины – это производные аммиака, в котором 1, 2 или все 3 атома водорода замещены на углеводородные радикалы. По числу замещенных атомов водорода они делятся на первичные, вторичные и третичные. Амины содержат аминогруппу NH_2



Изомерия аминов зависит от изомерии углеродной цепи, положения аминогруппы в углеродной цепи, от состава радикалов и их количества.

Амины-более сильные основания, чем аммиак, так как алкильные радикалы обладают положительным индуктивным эффектом и усиливают электронную плотность на атоме азота.

Амины - это основания по Льюису, т.к. являются донорами неподеленной электронной пары. С кислотами амины образуют соли с донорно-акцепторной связью.

ИК-спектры: первичные амины имеют характеристические две полосы поглощения при $3500-3300\text{ см}^{-1}$, вторичные – одну полосу в той же области (валентные колебания); имины $\text{C}=\text{NH}$ –в области $3400-3200\text{ см}^{-1}$;

первичные амины $1650-1580$ и $900-650\text{ см}^{-1}$, вторичные амины $1650-1550$ и $1220-1020\text{ см}^{-1}$ (деформационные колебания).

Студент должен знать:

1. Изомерию и номенклатуру аминов.
2. Способ получения алифатических аминов из амидов кислот.

3. Характерные свойства аминов: их основные свойства, способность аминов взаимодействовать с азотистой кислотой, получение изонитрила.

4. Свойства мочевины: гидролиз, разложение при нагревании, образование биурета, взаимодействие с азотистой кислотой, бромноватистой щелочью, конденсация с формальдегидом.

5. Свойства аминокислот: отсутствие кислой реакции у глицина, образование комплексной медной соли, действие формальдегида,

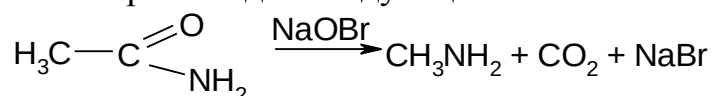
Студент должен уметь:

1. Проводить выше перечисленные реакции.
2. Доказывать основность аминов.
3. Записывать уравнения реакций, подтверждающие свойства аминов

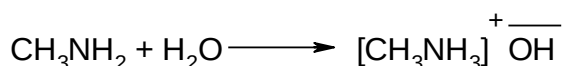
Оборудование: пробирки, пробки с газоотводными трубками, лакмусовая бумага, микроскоп.

Реактивы: Ацетамид, бромноватистая щелочь, нитрит натрия, хлороформ, мочевины, баритовая вода, 40%-ный формалин, 2н. H_2SO_4 , 0,5н. NaNO_2 , 0,2н. CuSO_4 , 2н. NH_4OH , 0,2 н. аминуксусная к-та, уксусный ангидрид, 2н. NaOH , этанол, 0,2%-ный р-р индикатора метилового красного, к. HNO_3

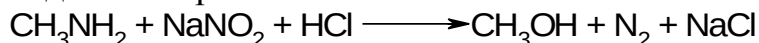
Опыт 1. Получение аминов из амидов кислот (гофмановское расщепление). К двум лопаточкам ацетамида добавить 2мл бромноватистой щелочи, закрыть пробирку пробкой с газоотводной трубкой, смесь нагреть, опустив второй конец газоотводной трубки в пробирку с 1 мл дистиллированной воды. Выделяющийся метиламин будет поглощаться этой водой. Раствор полученного метиламина сохранить для следующих опытов.



Опыт 2. Щелочная реакция аминов. Часть раствора метиламина испытать на лакмус:



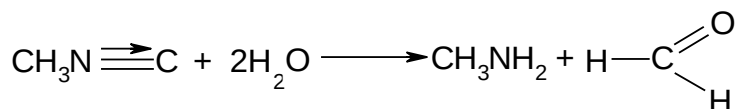
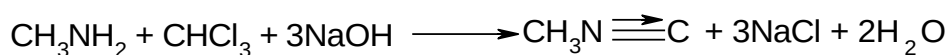
Опыт 3. Реакция первичного амина с азотистой кислотой. Во вторую порцию раствора метиламина прибавить несколько капель раствора нитрита натрия и несколько капель 2н. H_2SO_4 – выделяются пузырьки азота и образуется метанол – это реакция дезаминирования.



Если первичные амины при взаимодействии с азотистой кислотой дезаминируются, то вторичные дают нитрозоамины, а третичные – не взаимодействуют с ней, так распознают амины.

Опыт 4. Получение изонитрила и его гидролиз. Изонитрилы имеют тошнотворный запах, ядовиты. Реакция образования изонитрила – это качественная реакция на первичную аминогруппу, получать его только в вытяжном шкафу: к оставшейся порции метиламина прилить равный объем этанола, 2 капли хлороформа 1 мл конц. р-ра щелочи. Раствор нагреть до

появления запаха изонитрила, не вынося из-под тяги провести гидролиз изонитрила, добавив к нему несколько мл 2н. H_2SO_4



Опыт 5. Гидролиз ацетамида. К нескольким кристаллам ацетамида добавить 10 капель 2н. NaOH , нагреть – резкий запах аммиака и посинение лакмусовой бумаги свидетельствует о гидролизе ацетамида. Написать схему реакции.

Опыт 6. Растворимость мочевины и ее нитрата в воде. К 1 лопаточке сухой мочевины добавить каплю воды, испытать полученный р-р на лакмус – мочевины нейтральна на лакмус, однако основные свойства ее можно обнаружить по способности давать соли с кислотами. Добавить к полученному концентрированному раствору мочевины 2 капли конц. HNO_3 , встряхнуть – выделяются кристаллы нитрата мочевины (в виде шестиугольных табличек под микроскопом), который хуже растворим, чем сама мочевины.

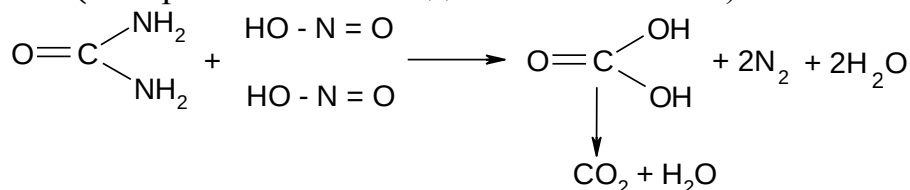


азотнокислая мочевины,
нитрат мочевины

Опыт 7. Гидролиз мочевины. Доказательство строения мочевины.

К 1 лопаточке мочевины добавить 6 капель баритовой воды, закрыть пробирку пробкой, вставив между пробкой и стенкой пробирки полоску красной лакмусовой бумаги, поставить пробирку в водяную баню. Через 20 минут лакмусовая бумага посинеет из-за выделения аммиака, а в пробирке образуется белая муть карбоната бария. В природных условиях гидролиз мочевины происходит под влиянием фермента уреазы (от латинск. urea- мочевины) без нагревания.

Опыт 8. Разложение мочевины азотистой кислотой – реакция дезаминирования. К кристаллам нитрата мочевины, полученным в опыте 6 добавить 2 капли 0.5н. NaNO_2 , встряхнуть – начинает выделяться газ (азот и углекислый газ). При действии азотистой кислоты мочевины количественно разлагается. Эта реакция используется для количественного определения по методу Ван Сляйка (измерение объема выделившегося азота).

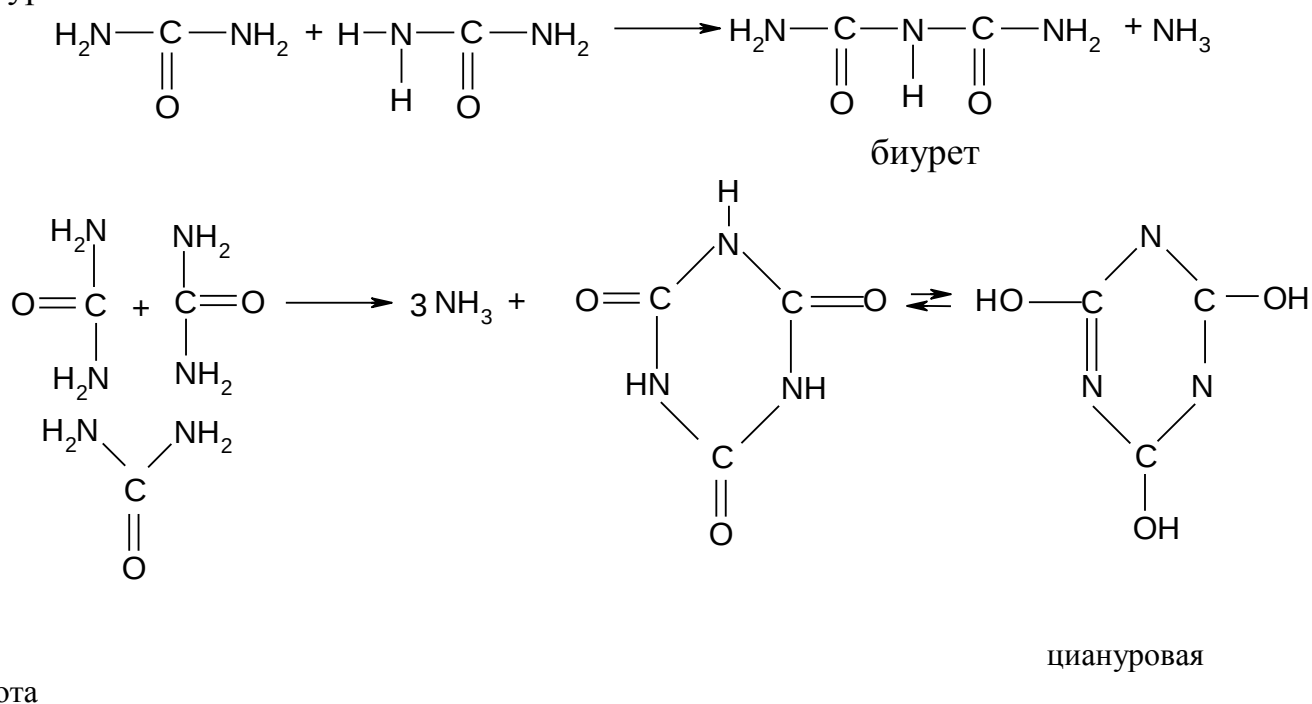


Опыт 9. Разложение мочевины бромноватистой щелочью. Растворить лопаточку мочевины в 5 каплях воды и добавить по каплям раствор

бромноватистой щелочи. Выделяются пузырьки газа без запаха. Написать уравнение реакции.

Опыт 10. Разложение мочевины при нагревании. Образование биурета и циануровой кислоты. Лопаточку мочевины нагреть в сухой пробирке - мочевина плавится, затем начинает выделяться аммиак (запах, посинение красной лакмусовой бумаги), образуется биурет и циануровая кислота, смесь которых разделяют, растворив в воде: добавить в пробирку 6 капель воды, прокипятить 2 минуты, биурет переходит в раствор. После осаждения осадка циануровой кислоты слить раствор биурета в другую пробирку, добавить 2 капли 2н. NaOH, 1 каплю 0,2н. CuSO₄. Появляется розово-фиолетовое окрашивание комплексной медной соли биурета. Молекула биурета образуется отщеплением молекулы аммиака от двух молекул мочевины.

Биуретовая реакция – одна из цветных реакций на белок и пептиды. К остатку циануровой кислоты добавить 2-3 капли 2н. р-ра аммиака, 1 каплю 0,2н. р-ра медного купороса – образуется сиреневый осадок комплексной соли циануровой кислоты.



Опыт 11. Конденсация мочевины с формальдегидом. К 2 лопаточкам мочевины

добавить 3 капли 40%-го р-ра формалина, нагреть – смесь мутнеет, т.к. образуется мочевино-формальдегидная смола. При избытке формальдегида полимер сшивается метиленовыми мостиками.

Из таких смол получают аминопласты в промышленности.

Опыт 12. Отсутствие кислой реакции у гликокола. К 3 каплям 0,2н. раствора аминокусусной кислоты или гликокола добавить 1 каплю 0,2%-го р-ра индикатора метилового красного. Кислой реакции нет. Почему?

Опыт 13. Образование комплексной медной соли гликокола.

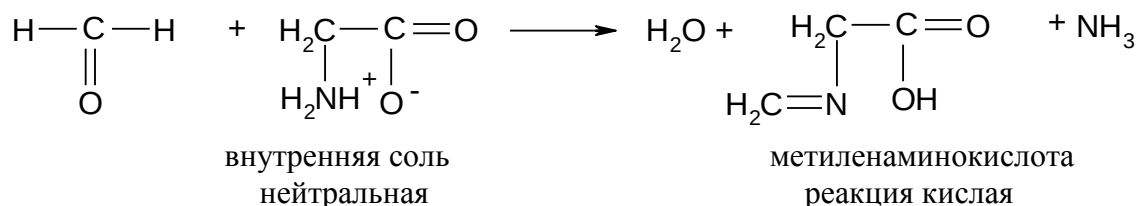
К небольшому количеству (на кончике лопаточки) оксида меди (II) добавить 3 капли 0,2н. р-ра аминоксусной кислоты или гликокола, нагреть. Когда черный осадок CuO осядет, можно заметить темно-синий

цвет р-ра медной соли гликокола. К этому р-ру добавить 1 каплю 2н. NaOH, выпадения осадка Cu(OH)₂ не происходит, следовательно, образовался хелат при действии CuO на р-р аминоксусной кислоты, в котором атом меди связан не только с атомом кислорода гидроксила, но и атомом азота аминогруппы. Написать формулу этого соединения.

Медные соли аминокислот хорошо кристаллизуются и поэтому используются для выделения аминокислот в чистом виде путем перекристаллизации.

Опыт 14. Действие формальдегида на аминокислоты. Принцип формольного титрования. К 3 каплям 40%-го формалина добавить 1 каплю 0,2%-го раствора индикатора метилового красного. Появляется красное окрашивание, указывающее на наличие кислоты. Добавить 2н. р-р NaOH до нейтральной реакции (раствор пожелтеет). Полученный нейтральный формалин добавить к нейтральному р-ру гликокола – появляется красное окрашивание, указывающее на появление кислоты.

Блокируя аминогруппу, формальдегид освобождает карбоксильную группу и нейтральный раствор аминокислоты приобретает кислую реакцию и ее можно титровать щелочью.



Контрольные вопросы, вопросы для самостоятельной работы

1. Какие вещества называют аминами?
2. Классификация аминов.
3. Как амины ведут себя с азотистой кислотой?
4. Взаимодействие аминов с соляной и серной кислотами.
5. Амфотерность аминокислот.

Литература:

1. Л.Б.Дзараева Руководство к проведению лабораторных занятий по органической химии. Владикавказ, 2017.
2. Э.Т.Оганесян Органическая химия.М. «Академия», 2011.
3. Под ред. Н.А.Тюкавкиной. Органическая химия. Основной курс.– М.: Дрофа, 2006.

Тестовые задания к работе №10

1. Амины – это органические вещества, содержащие группу...
а) – NH₂

- б) – NO_2
- в) – COOH
- г) – NH_2 и – COOH

2.Какие свойства проявляют амины?

- а) кислотные
- б) основные
- в) амфотерные

3.Формула метиламина

- а) CH_3NH_2
- б) $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$
- в) $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}$
- г) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$

4.Укажите соответствие между классификацией амина и веществом, к которому она принадлежит:

- | | |
|--------------|--|
| а) Первичный | 1) $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{NH}$ |
| б) Вторичный | 2) $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ |
| в) Третичный | 3) $(\text{C}_5\text{H}_{11})_3\text{N}$ |

5.Наиболее выраженными основными свойствами в водных растворах обладает:

- а) метилпропиламин
- б) триэтиламин
- в) диэтиламин

6.Диметиламин:

- а) имеет специфический запах
- б) относится к третичным аминам
- в) является жидкостью при комнатной температуре
- г) содержит атом азота с неподеленной электронной парой
- д) реагирует с кислотами

7.Изомером диэтиламина является:

- а) триэтиламин
- б) метилпропиламин
- в) диметиэтиламин
- г) бутиламин

8.Аминокислоты проявляют свойства:

- а) кислотные
- б) основные
- в) амфотерные

9.Белки образуются из аминокислот при реакции:

- а) гидролиз
- б) полимеризации
- в) поликонденсации
- г) разложения

10. При помощи каких связей образуется первичная структура белка?

- а) пептидных
- б) водородных

в) дисульфидных

г) сложноэфирны

11. В нейтральной среде аминокислоты:

а) заряжены положительно

б) заряжены отрицательно

в) являются бинарными ионами

г) не заряжены

12. В кислой среде аминокислоты:

а) заряжены положительно

б) заряжены отрицательно

в) являются бинарными ионами

г) не заряжены

13. В щелочной среде аминокислоты:

а) заряжены положительно

б) заряжены отрицательно

в) являются бинарными ионами

г) не заряжены

14. При формольном титровании в аминокислотах защищают

а) карбоксильную группу

б) аминогруппу

Ответы: 1-а; 2-б; 3-а; 4-(а-2, б-1, в-3); 5-а; 6-а, в, г, д; 7- г; 8-в; 9-в; 10-а; 11-в, г; 12-а; 13-б; 14-б.

Занятие 14

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 11

ТЕМА: АМИНЫ АРОМАТИЧЕСКИЕ.

Ароматические амины – это производные аммиака, у которого атомы водорода (один, два или все три) замещены на радикалы и хотя бы один из них ароматический. По числу радикалов у атома азота амины делят на первичные ArNH_2 , вторичные Ar_2NH и третичные Ar_3N . Вторичные и третичные могут быть чисто ароматическими или смешанными. Анилин (фениламин), дифениламин, метилфениламин, аминотолуолы-толуидины орто-, мета- и пара-. Наличие ароматического радикала уменьшает основность амина, т.к. сдвиг электронной плотности к ядру уменьшает отрицательный заряд на азоте. Ароматическое же ядро активируется под влиянием аминогруппы – ориентанта 1 рода и реакции электрофильного замещения в бензольном ядре идут легче.

Для ароматических аминов характерно поглощение в ИК-спектрах в области $3500\text{--}3300\text{см}^{-1}$ ($\nu_{\text{N-H}}$) и 1300см^{-1} ($\nu_{\text{C-N}}$)

Студент должен знать:

1. Реакцию Зинина – способ получения анилина восстановлением нитробензола.

2. Цветные реакции на анилин.

3. Основные свойства анилина. Образование солей, ацетанилида, растворимость анилина и его солей в воде.

4. Реакции электрофильного замещения анилине.

5. Свойства дифениламина: взаимодействие его с
а) серной кислотой б) азотной кислотой.

Студент должен уметь:

1. Проводить реакцию Зинина, а также реакции, отражающие основные свойства и ароматичность ароматических аминов.

2. Доказывать основность ароматических аминов.

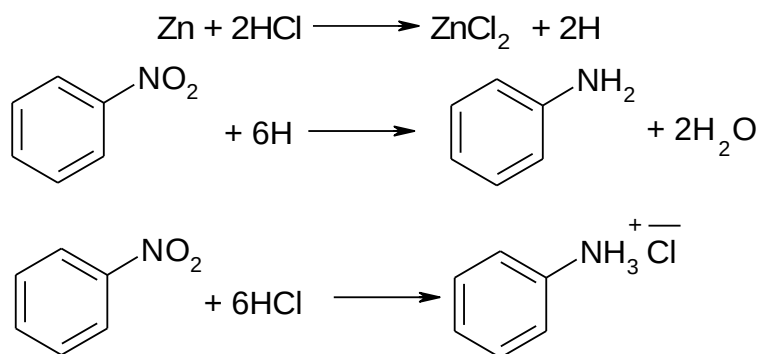
3. Сравнивать основность ароматических и алифатических аминов.

4. Проводить цветные реакции анилина и дифениламина.

Оборудование: пробирки, пробки с газоотводными трубками, газетная бумага.

Реактивы: нитробензол, анилин, к. HCl, мет. натрий или цинк, 40%-ный формалин, 2н. H₂SO₄, 0,5н. NaNO₂, 0,2н CuSO₄, 2н. NH₄OH, 0,2 н. аминокусусная к-та, уксусный ангидрид, 2н. NaOH, этанол, 0,2%-ный раствор индикатора метилового красного, к. HNO₃, 0,5н. K₂Cr₂O₇, насыщенный раствор хлорной извести, 2н. HCl, соль анилина, раствор сернокислого дифениламина.

Опыт 1. Получение анилина восстановлением нитробензола (реакция Зинина). К маленькой капле нитробензола прибавить 3 капли к. HCl и маленький кусочек мет. Na или цинка, пробирку все время встряхивать, чтобы нитробензол все время перемешивался с выделяющимся водородом, пробирку можно немного подогреть. Когда весь кусочек цинка растворится, вы получили раствор солянокислого анилина.



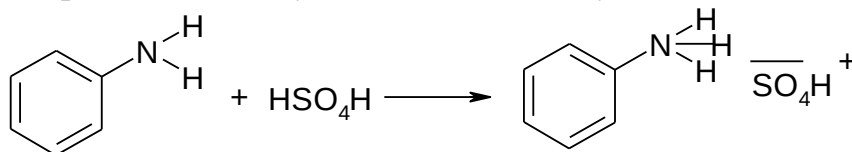
Опыт 2. Цветные реакции анилина.

А. Капельку раствора соли анилина поместить на кусочек газетной бумаги (она содержит лигнин) – появляется желто-оранжевое окрашивание. Чем лучше бумага, тем слабее пятно, т.к. в ней меньше лигнина.

Б. 2 капли р-ра соли анилина поместить на предметное стекло. К одной из них добавить каплю 0,5н. K₂Cr₂O₇ и каплю 2н. H₂SO₄, к другой – 1 каплю насыщенного р-ра хлорной извести. Вследствие окисления анилина капли окрашиваются: первая – в темно-синий цвет, вторая – в темно – фиолетовый, переходящий в темно-синий.

Опыт 3. Растворимость анилина и его солей в воде. Доказательство основных свойств анилина.

К капле анилина добавить 3 капли воды, взболтать – образуется мутная эмульсия анилина в воде, анилин плохо растворяется в воде, добавить еще 3 капли воды – эмульсия не растворяется, испытать ее на лакмус – посинения нет. Разделить эмульсию пополам, к одной части добавить 1 каплю 2н. HCl – анилин превращается в хорошо растворимую солянокислую соль, во вторую часть добавить 1 каплю 2н. H₂SO₄. При встряхивании выпадает кристаллический осадок трудно растворимой сернокислой соли анилина. Перекристаллизовать эту соль: нагреть пробирку до растворения выпавшего осадка. При быстрой кристаллизации выпадают игольчатые кристаллы, которые под микроскопом имеют вид удлинённых призм со скошенными углами. При кристаллизации из более разбавленных растворов выпадают удлинённые шестиугольные таблички.

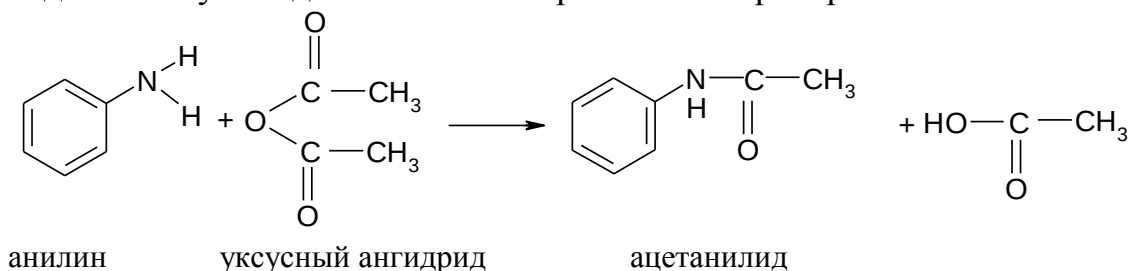


гидросульфат анилина

Опыт 4. Образование триброманилина. К 1 капле анилина прибавить 5-6 капель воды, взболтать, добавить несколько капель бромной воды до появления белого осадка 2,4,6 – триброманилина. Записать схему реакции.

Опыт 5. Образование ацетанилида. К 1 капле анилина добавить 2 капли уксусного ангидрида, раствор разогревается, нагревать пробирку полминуты и после остывания добавить 10 капель воды, встряхнуть.

Наблюдения записать в тетрадь. Продукт перекристаллизовать из воды: нагреть пробирку до полного растворения продукта, затем остужать, все время встряхивая пробирку. Выделяются кристаллы в виде призматических пластинок. Ацетанилид используется для синтеза лекарственных препаратов.

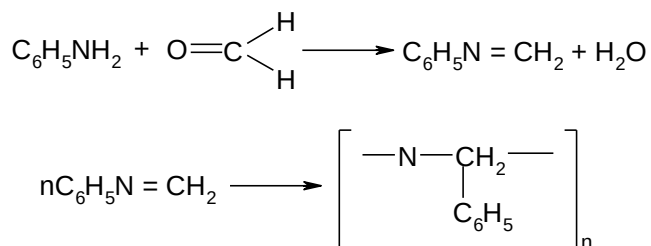


анилин

уксусный ангидрид

ацетанилид

Опыт 6. Конденсация анилина с формальдегидом. К 1 капле анилина в 10 каплях воды добавить несколько капель формалина – образуется белый осадок полимера.

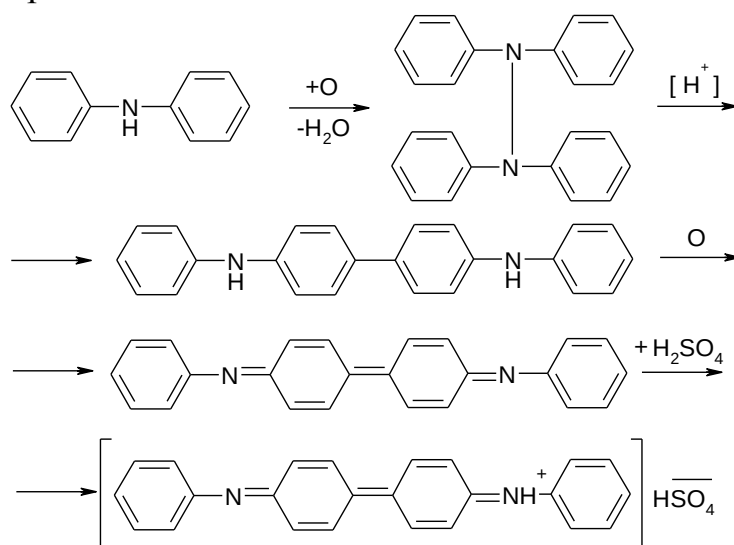


Опыт 7. Образование и гидролиз сернокислой соли дифениламина.

Несколько кристаллов дифениламина поместить на предметное стекло сбоку и 1 каплю к. H_2SO_4 , размешать кристаллы до растворения (образования сернокислой соли). Каплю р-ра перенести на другую сторону предметного стекла стеклянной палочкой, разбавить каплей воды – выделяется осадок свободного дифениламина. Написать схему образования сернокислой соли дифениламина и его гидролиза. Введение второй фенильной группы еще больше ослабляет основные свойства амина.

Опыт 8. Цветная реакция дифениламина с азотной кислотой.

Одну каплю сильно разбавленной азотной кислоты нанести рядом с каплей сернокислого раствора дифениламина. В месте соприкосновения появляется интенсивное синее окрашивание – это продукты окисления дифениламина. Эта реакция очень чувствительна и используется для санитарно – химического контроля загрязнения рек сточными водами.



Контрольные вопросы, вопросы для самостоятельной работы

1. Какие вещества называют аминами?
2. Классификация аминов.
3. Как амины ведут себя с азотистой кислотой?
4. Как получить анилин по методу Зинина?
5. Взаимодействие аминов с соляной и серной кислотами.
6. Реакция бромирования анилина.
7. Амфотерность аминокислот.

Литература:

1. Л.Б.Дзараева Руководство к проведению лабораторных занятий по органической химии. Владикавказ, 2017.
2. Э.Т.Оганесян Органическая химия. М. «Академия», 2011.
3. Под ред. Н.А.Тюкавкиной. Органическая химия. Основной курс. – М.: Дрофа, 200.

Тестовые задания к работе №11

1. Амины – это органические вещества, содержащие группу...

- а) – NH_2
- б) – NO_2
- в) – COOH
- г) – NH_2 и – COOH

2. Какие свойства проявляют амины?

- а) кислотные
 - б) основные
 - в) амфотерные
- 3.** Формула анилина

- а) CH_3NH_2
- б) $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$
- в) $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}$
- г) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$

4. Укажите соответствие между классификацией амина и веществом, к которому она принадлежит:

- | | |
|--------------|--|
| а) Первичный | 1) $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}_2$ |
| б) Вторичный | 2) $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}$ |
| в) Третичный | 3) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}$ |

5. Наиболее выраженными основными свойствами в водных растворах обладает:

- а) метилпропиламин
- б) анилин
- в) N-метиланилин
- г) диэтиламин

6. Дифениламин:

- а) имеет специфический запах
- б) относится ко вторичным аминам
- в) является жидкостью при комнатной температуре
- г) содержит атом азота с неподеленной электронной парой
- д) реагирует с кислотами

7. Аминогруппа в анилине – это ориентант

- а) первого рода (электронодонорный)
- б) второго рода (электроноакцепторный)

8. Основные свойства ароматических аминов по сравнению с алифатическими:

- а) слабее
- б) сильнее
- в) одинаковы по силе

9. Расположить следующие амины в порядке увеличения их основности:

- а) CH_3NH_2
- б) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}_2$
- в) $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$
- г) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$

10. Для заместителей первого рода характерны следующие свойства:

- а) являются электронодонорами

- б) являются электроноакцепторами
- в) затрудняют реакции S_E
- г) направляет электрофил в мета-положение
- д) направляют электрофил в орто- и пара-положения

Ответы: 1-а; 2-б; 3-г; 4-(а-3, б-1, в-2); 5-а; 6-а-д; 7-а; 8-а; 9 - г, а, в, б; 10-а, д.

ЗАНЯТИЕ 15

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 12

ТЕМА: ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯ И АЗОКРАСИТЕЛИ.

Получение **солей диазония**, одной из форм diazosоединений, называется реакцией диазотирования. Эта реакция характерна для первичных ароматических аминов и заключается в действии азотистой кислоты на первичный амин в кислой среде. Азотистая кислота в свободном состоянии не существует, поэтому действуют обычно нитритом натрия, а кислоты прибавляют достаточно для вытеснения HNO_2 из $NaNO_2$, образования соли диазония и сохранения кислой среды. Реакция диазотирования проводится при низкой температуре (от 0 до $5^{\circ}C$), иначе легко происходит разложение азотистой кислоты и неустойчивой при обычной температуре соли диазония.

Реакции солей диазония делят на два типа: а) с выделением азота (образование фенолов, галогенпроизводных, нитрилов и т.д.); б) без выделения азота (образование азокрасителей). Значительная часть синтезируемых в настоящее время красителей принадлежит к азокрасителям и получается в технике через соли диазония.

Азокрасители образуются в результате реакции электрофильного замещения – действия диазокатиона на фенолы и ароматические амины. Диазокатион, являясь слабым электрофилом, замещает атом водорода только в активном пара - положении ароматического кольца.

Студент должен знать:

1. Реакцию диазотирования-получение соли диазония и ее разложение.
2. Образование основного азокрасителя, изменение его строения и цвета в зависимости от реакции среды. Восстановление азокрасителя водородом.
3. Получение кислого азокрасителя (судана -1)

Студент должен уметь:

1. Проводить реакцию диазотирования анилина, разлагать ее.
2. Получать основной азокраситель из соли диазония и диметиланилина.

3. Объяснять изменение строения азокрасителя и его цвета в зависимости от реакции среды.

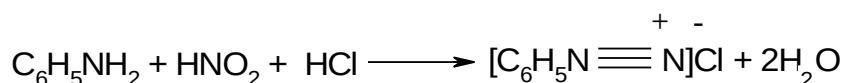
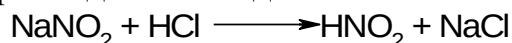
4. Восстанавливать азокраситель.

5. Получать кислый азокраситель из соли диазония и β -нафтола.

Оборудование: пробирки, пробки с газоотводными трубками, снег, лед, иодкрахмальная бумага, бумага конго

Реактивы: нитробензол, анилин, к. HCl, мет. натрий или цинк, 40%-ный формалин, 2н. H₂SO₄, 30% р-р NaNO₂, 2н. NH₄OH, 2н. NaOH, этанол, 0,2%-ный раствор индикатора метилового красного, к. HNO₃, насыщенный раствор хлорной извести, 2н. HCl, соль анилина, диметиланилин, р-р CH₃COONa, мет. цинк, β -нафтол,

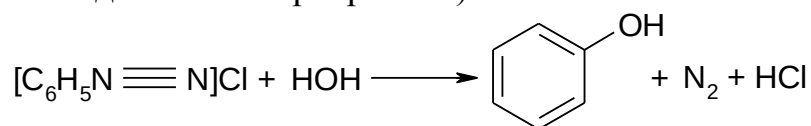
Опыт 1. Диазотирование анилина: поместить в большую пробирку 1 мл анилина, 7-8 мл воды, 2,5 мл конц. HCl, тщательно охладить смесь от 0 до +1°C водой со снегом или со льдом и по каплям при встряхивании добавить 1 мл 30% NaNO₂, температура раствора не должна подниматься выше 5-7°C.



Добавив весь нитрит натрия, нанести каплю раствора на йод-крахмальную бумагу. Посинение или почернение бумаги говорит об избытке азотистой кислоты. При отрицательной реакции на йод-крахмальную бумагу добавить еще несколько капель нитрита натрия и после перемешивания через 1-2 минуты снова сделать пробу на йод-крахмальную бумагу. Если реакция вновь отрицательная следует раствор попробовать на бумагу конго – реакция должна быть сильно кислой. Добавлять нитрит натрия до посинения йод-крахмальной бумаги и постоянно охлаждать раствор соли диазония. Использовать раствор по частям для следующий опытов.

Опыт 2. Разложение соли фенилдиазония при нагревании:

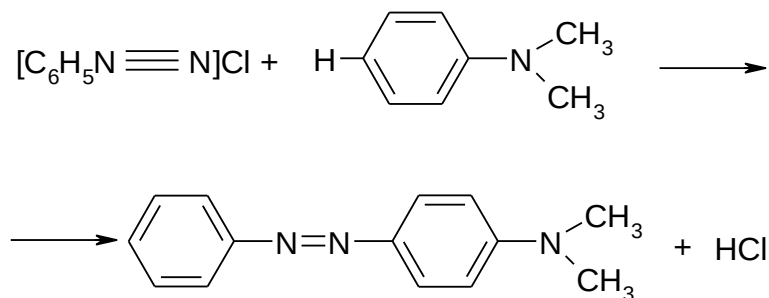
Часть раствора фенилдиазония в пробирке а слегка нагреть – выделяются пузырьки азота. По окончании реакции закрыть пробирку а пробкой с газоотводной трубкой, свободный конец которой опустить в пустую пробирку б. Нагревать раствор, держа рукой пустую пробирку так, чтобы пробирка с раствором находилась почти в горизонтальном положении. Образующийся фенол перегоняется с водяным паром в пробирку б (достаточно перегнать 1 каплю жидкости так, чтобы жидкость не перебросила).



Опыт 3. Образование основного азокрасителя:

К одной капле диметиланилина прибавить несколько капель воды и по каплям конц. HCl до образования прозрачного раствора, охладить льдом, прибавить к этому раствору часть раствора соли фенилдиазония и энергично

встряхнуть. При добавлении раствора ацетата натрия выпадает желто-оранжевый осадок основного красителя-фенилазодиметиланилина.



Это - реакция азосочетания или сочетания соли диазония с ароматическими аминами или фенолами. При сочетании с аминами образуются основные красители, дающие соли с кислотами.

Опыт 4. Изменение цвета основного азокрасителя в зависимости от реакции среды: К части полученной в предыдущем опыте эмульсии диметиламиноазобензола добавить 2-3 капли 2н. HCl. Образуется легко растворимая в воде и окрашенная в красный цвет соль диметиламиноазобензола, раствор просветляется и принимает ярко красную окраску. Одну каплю полученного раствора перенести в новую пробирку и долить водой до верху. Отлить половину в чистую пробирку и добавить 1 каплю 2н. NaOH. Красная окраска сменяется желтой – цвет свободного основания диметиламиноазобензола. При добавлении 1 капли 2н. HCl желтый цвет вновь переходит в красный.



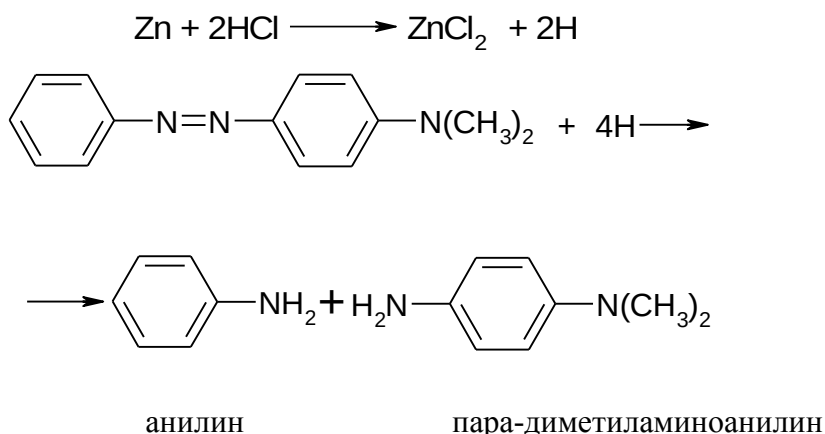
Изменение цвета лучше наблюдать в разбавленном растворе, когда резкое изменение цвета в ту или иную сторону происходит при добавлении всего одной капли кислоты или щелочи.

Раствор диметиламиноазобензола применяется в качестве индикатора для титрования свободной кислоты при анализе желудочного сока. Переход красного цвета в желтый происходит при pH 4.

Диметиламиноазобензол – канцерогенное вещество.

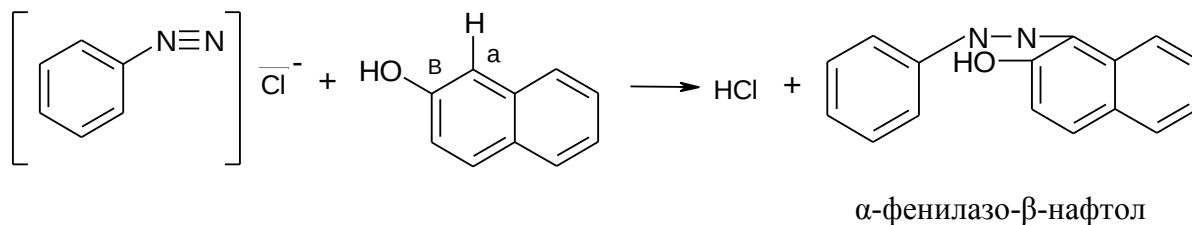
Опыт 5. Восстановление азокрасителя водородом: К 1 капле разбавленного раствора диметиламиноазобензола добавить 2 капли воды, кусочек металлического цинка и 1 каплю конц. HCl. Выделяется водород, который восстанавливает краситель и раствор постепенно обесцвечивается. Если необходимо, раствор подогреть и добавить еще одну каплю конц. HCl.

При восстановлении красителя происходит разрушение хромофорной группы —N=N— по месту двойной связи между атомами азота и образование двух молекул аминов – анилина и пара-диметиламиноанилина.



Опыт 6. Получение кислого азокрасителя(Судан 1): К нескольким крупинкам β -нафтола прибавить 2-3 капли 2н. NaOH. 1 каплю этого раствора прибавить к оставшейся от опыта 1 части раствора соли фенилдиазония. Выпадают оранжево-красные хлопья кислого красителя α -фенилазо- β -нафтола (Судан 1).

При сочетании солей диазония с фенолами (нафтолами) образуются кислые азокрасители, или оксиазосоединения, содержащие свободную фенольную группу. При сочетании соли диазония с нафтолом, азогруппа становится в α -положение.



(Судан 1)

Судан 1 нерастворим в воде, но хорошо растворим в жирах и многих органических растворителях (спирт, ацетон, бензол).

Распознавание жира с помощью окраски Суданом 1 в гистологии и патологической анатомии и в клинических лабораториях при исследовании желудочного сока и других сложных объектов.

Контрольные вопросы, вопросы для самостоятельной работы

1. Какие вещества называют диазосоединениями?
2. Как первичные ароматические амины ведут себя с азотистой кислотой?
3. Классификация азокрасителей.
4. Как получить основной азокраситель?
5. Как получить кислый азокраситель?

Литература:

1. Л.Б. Дзараева Руководство к проведению лабораторных занятий по органической химии. Владикавказ, 2017.
2. Э.Т.Оганесян Органическая химия. М. «Академия», 2011

3. Под ред. Н.А.Тюкавкиной.Органическая химия. Основной курс.– М.: Дрофа, 2006

Тестовые задания к работе №12.

1. Азосоединения – это органические вещества, содержащие группу...

- а) $-\text{NH}_2$
- б) $-\text{N}=\text{N}-$
- в) $-\text{NO}_2$
- г) $-\text{COOH}$

2. Амины содержат:

- а) $-\text{NH}_2$
- б) $-\text{NO}_2$
- в) $-\text{COOH}$
- г) $-\text{N}=\text{N}-$

3. Формула азобензола

- а) CH_3NH_2
- б) $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$
- в) $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}$
- г) $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_5$

4. Формула бензолдiazонийхлорида

- а) CH_3NH_2
- б) $[\text{C}_6\text{H}_5\text{-N}_2]^+\text{Cl}^-$
- в) $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$
- г) $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$
- д) $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}=\text{NC}_6\text{H}_5$

5. Наиболее выраженными основными свойствами в водных растворах обладает

- а) метилпропиламин
- б) триэтиламин
- в) N-метиланилин
- г) диэтиламин

6. Диазо- и азосоединения – это родственные классы, которые характеризуются наличием:

- а) аминогруппы;
- б) нитрогруппы
- в) азогруппы;

7. Изомером диэтиламина является:

- а) триэтиламин
- б) диметиэтиламин
- в) метилпропиламин
- г) бутиламин

8. В роли диазосоставляющей в азокрасителе выступает:

- а) соль диазония
- б) фенол

в) анилин

9. В кислой среде диазосоединения существуют в виде:

а) солей диазония;

б) диазогидроксидов;

в) диазотатов

10. В сильно щелочной среде диазосоединения существуют в виде:

а) солей диазония

б) диазогидроксидов;

в) диазотатов

Ответы: 1-б; 2-а; 3-г; 4-б; 5-а; 6-в; 7-г; 8-а; 9- а; 10-в.

Вопросы к модулю № 3 Тема: Амины. Диазосоединения . Аминокислоты.

Белки

1. Нитросоединения. Классификация. Номенклатура. Строение нитрогруппы. Способы получения: нитрование алканов, циклопарафинов, аренов. Химические свойства: кислотные, образование аци-формы. Восстановление нитросоединений.

2. Амины. Классификация: первичные, вторичные, третичные, четвертичные, алифатические, циклические, ароматические.

3.Алифатические амины. Способы получения: из алкилгалогенидов, восстановление нитрилов, восстановительное аминирование, восстановление нитросоединений, амидов кислот – реакция Гофмана, реакция Габриэля с фталимидом.

4.Основные свойства аминов, сравнение основности алифатических и ароматических аминов, влияние заместителей. Образование солей.

Нуклеофильные свойства аминов: ацилирование, алкилирование, аминометилирование – реакция Манниха, образование оснований Шиффа – взаимодействие с карбонильной группой. Четвертичные аммониевые основания, соли. Взаимодействие аминов с азотистой кислотой, качественные реакции на первичные, вторичные амины. Карбиламинная реакция.

Окисление аминов, образование и расщепление N-окисей.

5. Карбамид (мочевина). Синтезы мочевины. Значение реакции Велера для развития органической химии. Химические свойства: основные – образование солей, реакции разложения (биуретовая, циануровая кислоты), уреиды, N - алкил (арил) производные мочевины. Циклические уреиды (барбитураты). Значение мочевины в биосистемах, лекарственные препараты-производные мочевины (букарбан, бутаимид). Количественное определение – реакция Ван-Слайка.

6. Ароматические амины: анилин, дифениламин, трифениламин, толуидины.

Основные свойства ароматических аминов, влияние заместителей, сравнение основности ароматических и алифатических аминов.

7. Способы получения ароматических аминов: восстановление нитробензола в кислой и нейтральной среде, образование фенилгидроксиламина, анилина. Азобензолы.

8. Химические свойства анилина: образование солей, алкилирование, ацилирование («защита»). Реакции электрофильного замещения в бензольном кольце, ориентирующее действие аминогруппы и аммонийной группы. Получение сульфаниловой кислоты.

9. **Реакции диазотирования**, условия. Диазотаты. Химические свойства солей диазония, практическое значение для синтеза различных производных бензола. Реакции нуклеофильного замещения диазогруппы на: галогены – фтор, хлор, бром, йод (Гаттермана, Зандмейера, Шимана), на гидроксид-, циано-, нитрогруппу, водород. Восстановление диазогруппы – образование гидразина.

Электрофильные свойства солей диазония – реакции азосочетания: влияние заместителей на активность а) солей диазония; б) азосоставляющих – сравнение свойств фенола, анизола, диметиламинобензола, α и β – нафтиламинов.

Значение реакции азосочетания для синтеза несимметричных азосоединений и получения аминов.

10. **Азокрасители**, понятие о хромофорах и ауксохромных группах. Представление о теории цветности. Строение метилоранжа, красного стрептоцида.

11. **Аминокислоты**: строение, влияние положения аминогруппы (α , β , γ) на кислотно-основные свойства. Классификация аминокислот по составу и биологическим функциям.

12. Свойства аминокислот: амфотерность, образование цвиттер-ионов, изоэлектрическая точка (ИЭТ), изменение заряда и электрофоретической подвижности от pH среды. Способы разделения смеси аминокислот, качественные реакции. Образование солей с кислотами, основаниями, хелатов – с ионами меди. Свойства аминогруппы: «защита» ацилированием (реакция Шоттена - Баумана), арилирование (реакция Сэнгера), диазотирование, взаимодействие с фенилтиоизоцианатом (реакция Эдмана), с формальдегидом – (реакция Серенсена), образование оснований Шиффа.

Свойства карбоксильной группы: образование хлорангидридов, сложных эфиров, амидов. Поведение α , β , γ – аминокислот при нагревании, декарбоксилирование

α – аминокислот.

13. Химические свойства природных аминокислот *in vivo*: декарбоксилирование, дезаминирование, окислительное дезаминирование.

14. Синтез аминокислот: аммонолиз галогенокислот (Фишер), циангидриновый способ (Штреккера-Зелинского).

Применение аминокислот и их производных в качестве лекарственных препаратов (гистамин, аспарагиновая и глутаминовая кислоты, ГАМК, цистеин, метионин, тирамин, триптофан, триптами́н, глицин).

15. **Пептиды**: структурные уровни. Методы установления аминокислотного состава и аминокислотной последовательности.

Химические свойства белков: амфотерность, заряд молекулы, зависимость от pH, изоэлектрическая точка (ИЭТ), амфифильность, растворимость.

Методы разделения и очистки: дробное осаждение, хроматография, электрофорез.

Денатурация, ренатурация белков. Классификация белков.

Примеры биологически активных белков: антибиотики, нейромедиаторы, гормоны, ферменты.

Литература:

1. Л.Б.Дзараева Руководство к проведению лабораторных занятий по органической химии. Владикавказ, 2017.

2. Э.Т.Оганесян Органическая химия. М. «Академия» 2011 .

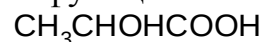
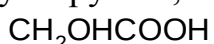
3. В.Л.Белобородов, С.Э.Зурабян, А.П.Лузин, Н.А.Тюкавкина Органическая химия. Основной курс.— М.:Дрофа, 2006.

Занятие 16

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 13

Тема: ОКСИ- и ОКСОКИСЛОТЫ.

Окси - и оксокислоты – это органические вещества, содержащие две функциональные группы: гидроксильную и карбоксильную или карбонильную и карбоксильную группы, т.е. это соединения со смешанными функциями.



гликолевая
оксиуксусная

пировиноградная

молочная
оксопропановая

α-оксипропионовая

оксиэтановая

2-оксипропановая

Изомерия окси - и оксокислот зависит от изомерии углеродного скелета и положения гидроксила или карбонила. Для оксикислот характерна пространственная изомерия или стереоизомерия, обусловленная различным пространственным расположением атомов. Цис-транс-изомерия (геометрическая) и оптическая изомерия, R,S-система обозначения конфигурации (от латинск. rectus-правый, sinister-левый), в основе которой лежит принцип старшинства заместителей, окружающих центр хиральности (правило последовательности), D,L-система обозначения конфигурации, когда конфигурацию хиральных молекул сравнивают с конфигурацией одного из энантиомеров глицеринового альдегида.

Студент должен знать:

1. На что разлагается молочная кислота при действии на нее конц. серной кислоты? Уметь открывать продукты разложения.

2. Какие функциональные группы содержит виннокаменная кислота, какими реакциями доказывается их наличие?

3. Продукты разложения лимонной кислоты, их определение.

4. Получение пировиноградной кислоты (ПВК) и ее фенилгидразона.

Студент должен уметь:

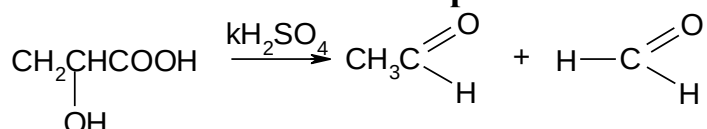
1. Прodelывать реакции и объяснять результаты.
2. Открывать продукты разложения молочной кислоты.
3. Доказывать, что виннокаменная кислота является двухосновной.
4. Доказывать, что виннокаменная кислоты содержит две гидроксogруппы.
5. Открывать продукты разложения лимонной кислоты.
6. Доказать, что в результате окисления молочной кислоты образуется пировиноградная.

Оборудование: пробирки, пробки с газоотводными трубками, водяная баня, предметные стекла.

Реактивы: молочная к-та, 2н. виннокаменная к-та, лимонная к-та, к.Н₂SO₄, 2н. Н₂SO₄, 2 н. NaOH, 10% NH₄OH, 10% KMnO₄, 0,1н. FeCl₃, баритовая вода, ацетат натрия, ацетоуксусный эфир, I₂ в KI,

Na мет., хлоргидрат фенилгидразина, спиртовый р-р фенолфталеина, бромная вода, 0,2н. CuSO₄.

Опыт 1. Разложение молочной кислоты серной.



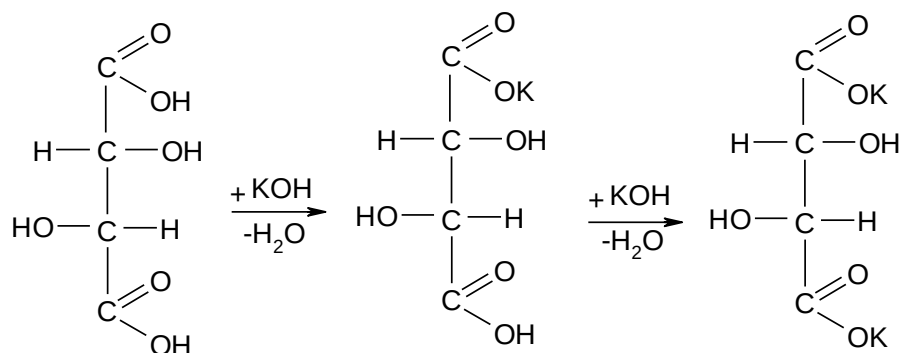
А. Открытие муравьиной кислоты. К 1 капле молочной кислоты добавить каплю конц. серной к-ты и нагреть в пламени горелки. Жидкость темнеет, выделяется СО, который горит голубоватым пламенем. Молочная кислота разлагается на этаналь и муравьиную кислоту. Последняя в тех же условиях разлагается на угарный газ и воду.

Б. Открытие уксусного альдегида. Провести предыдущий опыт с более разбавленной серной кислотой, заткнуть пробирку пробкой с газоотводной трубкой, второй конец которой опустить в пробирку с реактивом для иодоформной реакции: это смесь 1-й капли I₂ в KI, обесцвеченный 2-3 каплями 2н. NaOH. Нагреть первую пробирку над пламенем горелки – во второй пробирке появляется муть от образовавшегося йодоформа с характерным запахом.

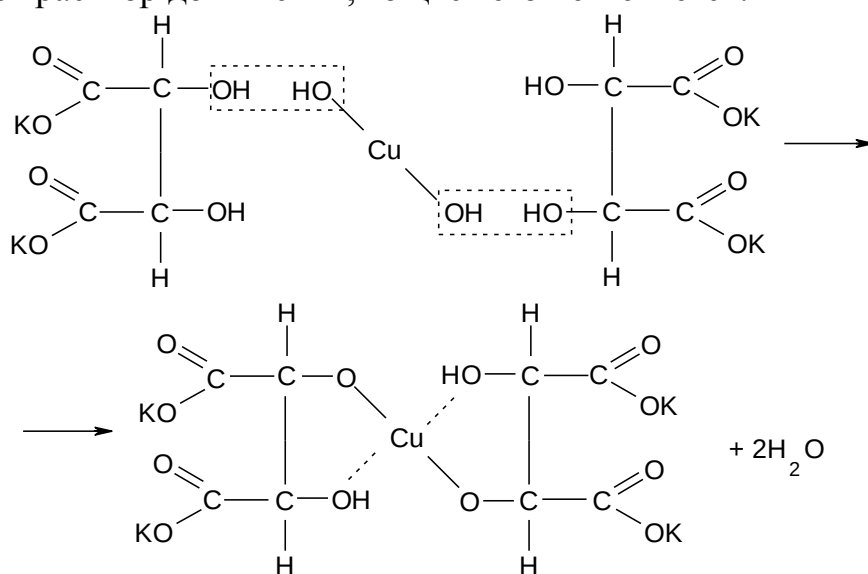
Опыт 2. Образование кислой и средней калиевых солей виннокаменной кислоты.

К 1 капле 2н. р-ра виннокаменной к-ты добавить 2 капли 0,5н. KOH, пробирку встряхнуть – выделяется белый, кристаллический осадок кислой калиевой соли – битартрата калия, плохо растворимого в воде.

Добавить в пробирку еще 4 капли р-ра щелочи - осадок постепенно растворяется, т.к. образуется растворимая в воде средняя соль – тартрат калия.



Опыт 3. Доказательство наличия гидроксильных групп в виннокаменной кислоте. Поместить в пробирку 2 капли 0,2 н. CuSO_4 и 2 капли 2 н. NaOH . Немедленно выпадает голубой осадок гидроксида меди $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Добавить к нему раствор средней соли виннокаменной кислоты, полученный в предыдущем опыте. Голубой осадок растворяется и образуется синий раствор. Если нагреть этот раствор до кипения, то цвет его не меняется.



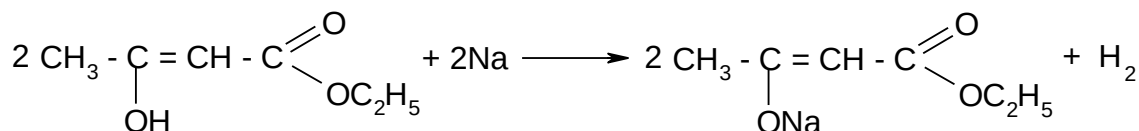
Опыт 4. Расщепление лимонной кислоты под действием конц. серной к-ты. К нескольким крупинкам лимонной кислоты добавить 1 мл конц. серной к-ты, закрыть ее пробкой с газоотводной трубкой, нагреть, опустив второй конец в пробирку с 5 каплями баритовой воды. После помутнения баритовой воды поджечь еще один продукт разложения на выходе из газоотводной трубки, а затем опустить конец газоотводной трубки в 3-ю пробирку с заготовленным реактивом для иодоформной реакции (1 капля р-ра I_2 KI , обесцвеченный 2 каплями 2н. NaOH) – образуется желтоватый осадок иодоформа с характерным запахом.

Опыт 5. Получение пировиноградной кислоты и доказательство её образования. Налить в пробирку 1-2 мл молочной кислоты и столько же 10%-ного раствора KMnO_4 , нагреть. После того, как исчезнет окраска перманганата, прибавить лопаточку хлоргидрата фенилгидразина и столько же ацетата натрия. Нагреть смесь на водяной бане 15-20 мин. При охлаждении выпадает жёлтый осадок фенилгидразона пировиноградной кислоты.

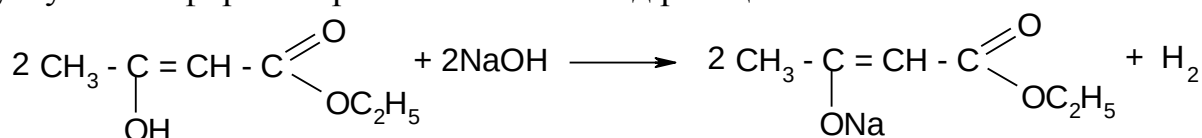
Составить схемы двух проделанных реакций и записать в тетрадь.

Опыт 6. Получение натриевого производного ацетоуксусного эфира. В сухую пробирку поместить 3-4 капли ацетоуксусного эфира и добавить кусочек

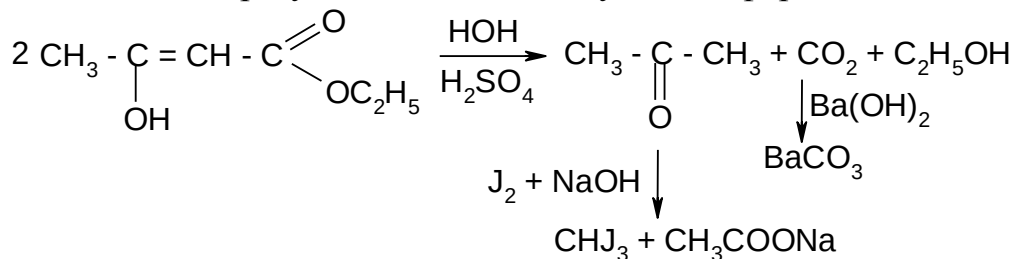
металлического натрия, выделяются пузырьки водорода. Происходит следующая реакция:



Опыт 7. Обнаружение кислотных свойств ацетоуксусного эфира. Смешать в пробирке 2-3 мл воды с каплей фенолфталеина и прибавить 1 каплю 2 н. NaOH. Раствор при этом окрасился в красный цвет. Добавить 2-3 капли ацетоуксусного эфира – окраска исчезнет. Ход реакции:



Опыт 8. Кетонное расщепление ацетоуксусного эфира. В пробирку с газоотводной трубкой налить 1 мл ацетоуксусного эфира и 1 мл 2н. H_2SO_4 , нагреть. Трубку опустить в пробирку с несколькими каплями баритовой воды, после помутнения которой трубку перенести в пробирку с р-ром I_2 в KI, обесцвеченный добавлением 2н. NaOH - образуется желтоватая муть йодоформа.



Контрольные вопросы, вопросы для самостоятельной работы

1. Как называются соли молочной, пировиноградной, лимонной, виннокаменной кислот?
2. Как отличить молочную от виннокаменной кислоты?
3. Как открыть пировиноградную кислоту?
4. Записать формулы всех возможных солей натрия и кальция лимонной кислоты.

Литература:

1. Л.Б.Дзараева Руководство к проведению лабораторных занятий по органической химии. Владикавказ, 2017.
2. Э.Т.Оганесян Органическая химия. М. «Академия», 2011
3. В.Л.Белобородов, С.Э.Зурабян, А.П.Лузин, Н.А.Тюкавкина. Органическая химия. Основной курс. – М.:Дрофа, 2006

Тестовые задания к работе №13.

1. Какие из следующих соединений являются оптически активными:
 - а) пировиноградная кислота
 - б) уксусная кислота
 - в) молочная кислота
 - г) виннокаменная кислота

2. Кислые соли виннокаменной кислоты называются :
- а) тартратами
 - б) оксалатами
 - в) битартратами
 - г) пируватами
3. Пировиноградная кислота образуется:
- а) при окислении молочной кислоты
 - б) при восстановлении молочной кислоты
4. Какие вещества из перечисленных взаимодействуют с фенилгидразином:
- а) молочная кислота
 - б) пировиноградная кислота
 - в) глюкоза
 - г) ацетон
5. Расположить соединения в порядке возрастания их кислотности:
- а) CH_2ClCOOH
 - б) CH_2OHCOOH
 - в) CHCl_2COOH
 - г) CH_3COOH
6. Качественной реакцией на виннокаменную кислоту является реакция с:
- а) $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$
 - б) $\text{Cu}(\text{OH})_2$
 - в) $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$
 - г) CuCl
7. Соли молочной кислоты называются:
- а) цитраты
 - б) лактаты
 - в) пируваты
 - г) тартраты
8. Соли лимонной кислоты называются:
- а) цитраты
 - б) лактаты
 - в) пируваты
 - г) тартраты
9. Виннокаменная кислота – это
- а) моногидроксимонокарбоновая кислота
 - б) дигидроксидикарбоновая кислота
 - в) дигидроксимонокарбоновая кислота
 - г) монооксимонокарбоновая кислота
10. Соли виннокаменной кислоты называются:
- а) цитраты
 - б) лактаты
 - в) пируваты
 - г) тартраты
11. Доказательством того, что виннокаменная кислота является дикарбоновой может служить реакция с раствором

- а) уксусной кислоты
- б) едкого кали
- в) гидроксида меди(II)

12. У виннокаменной кислоты оптических изомеров

- а) 2
- б) 3
- в) 4
- г) 5

Ответы: 1-в,г; 2-в; 3-а; 4-б,в,г; 5- г,б,а,в; 6-б; 7-б; 8-а; 9-б; 10-г; 11-б; 12-в.

Занятие 17

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 14

ТЕМА: УГЛЕВОДЫ. МОНОСАХАРИДЫ.

Углеводы – это органические соединения состава $C_n (H_2O)_m$. К ним относятся монозы, моносахариды (простые углеводы), которые по числу атомов С делятся на пентозы $C_5H_{10}O_5$, гексозы $C_6H_{12}O_6$, а по наличию альдегидной или кетонной группы – на альдозы и кетозы; ди- и полиозы, полисахариды (сложные углеводы). Все монозы, кроме альдегидной или кетонной групп, содержат несколько гидроксильных групп, являясь оксиальдегидами или окикетонами. Монозы в растворе существуют в нескольких таутомерных формах. Циклические формы их называют полуацетальными. Все углеводы, имеющие в одной из таутомерных форм альдегидную группу, легко окисляются аммиачным раствором оксида серебра $Ag(NH_3)_2OH$ или гидроксида меди $Cu(OH)_2$ и используются в качестве восстановителей. Наибольшее значение для человека имеют глюкоза, фруктоза, манноза, галактоза, рибоза и дезоксирибоза. Монозы - это кристаллические вещества, легко растворимые в воде, сладкие на вкус.

Глюкоза широко распространена в природе, это ценный питательный и энергетический продукт, который в медицине используется для внутривенных вливаний у ослабленных больных, а также в качестве медицинских препаратов – глюконата кальция, глювенола и др.

Оборудование: пробирки, водяная баня, микроскоп, предметные стекла, стеклянные палочки.

Реактивы: 0.5%-ный р-р глюкозы, 1%-ный р-р лактозы, 1%-ный р-р сахарозы, глицерин, бромная вода, резорцин, 0,2н. NaOH, 0,2 н. $AgNO_3$, 2н. NH_4OH , 2 н. HCl, к.HCl, 0,5% - ный р-р фруктозы, 0,5%-ный крахмальный клейстер, 2н. H_2SO_4 , к. H_2SO_4 , ацетат натрия, опилки, р-р I_2 в KI, фенилгидразин солянокислый, насыщенный аммиачный р-р оксида меди – реактив Швейцера.

Студент должен знать:

1. Что химические свойства биоз определяются наличием свободного полуацеального (гликозидного) гидроксила.

2. Кольчато – цепную таутомерию.

3. Качественные реакции на биозы и полиозы.

Студент должен уметь:

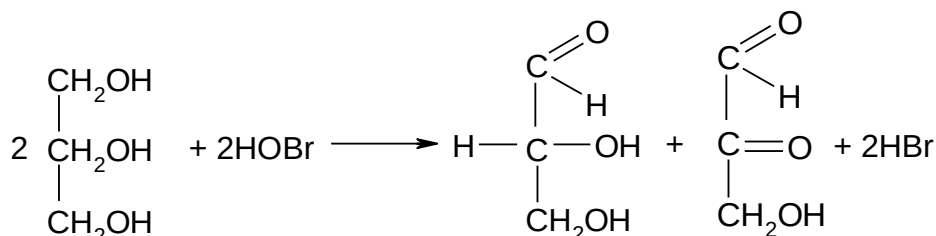
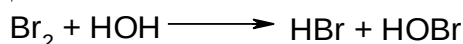
1. Писать кольчато-цепную таутомерию моноз.

2. Доказывать и объяснять восстанавливающие свойства моноз.

2. Доказывать, что монозы – это полиоксикарбонильные соединения.

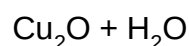
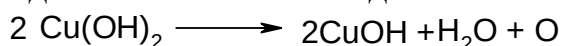
3. Писать уравнения основных свойств моноз.

Опыт 1. Получение глицерозы окислением глицерина. (Глицероза – это смесь глицеринового альдегида и диоксиацетона) К 3 каплям глицерина добавить 2 мл воды, разделить смесь на две пробирки: в одну добавить бромной воды до желтого окрашивания, поставить обе пробирки в водяную баню до обесцвечивания бромной воды в одной из них. К горячим растворам добавить по 3 капли NaOH и 2 капли 0,2н. CuSO₄. В пробирке с бромной водой образуется желтый, а затем красный осадок.



глицериновый альдегид диоксиацетон

Глицериновый альдегид восстанавливает медь по схеме:



красный

Опыт 2. Доказательство наличия гидроксогрупп в глюкозе. К 1 капле 0,5 %-го р-ра глюкозы добавить 6 капель 2н. NaOH и 1 каплю 0,2н. CuSO₄, образующийся голубой осадок Cu(OH)₂ растворяется, следовательно глюкоза – это многоатомный спирт и он дает сахарат меди со слабой синей окраской (хелатный комплекс). Написать схему реакции.

Опыт 3. Восстановление гидроксида меди (II) глюкозой в присутствии щелочи (Проба Троммера). К щелочному синему раствору сахарата меди добавить несколько капель воды, нагреть верхнюю часть раствора только до кипения.

Вместо глюконовой кислоты в продуктах реакции найдены глицериновая, гликолевая и муравьиная кислоты. Следовательно, при окислении в щелочной среде глюкоза расщепляется на три осколка, являющиеся сильными восстановителями: гликолевый альдегид, глицериновый и формальдегид, которые окисляются до соответствующих кислот.

Опыт 4. Открытие глюкозы со щелочным раствором глицерата меди (реактив Гайнеса). К 1 капле 0,2н. CuSO₄ добавить 2 капли 2н. NaOH, к

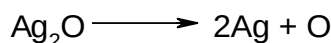
образовавшемуся осадку гидроксида меди добавить 1 каплю глицерина - осадок растворяется, окраска темнеет, т.к. образуется хелат-

- глицерат меди. К полученному раствору добавить 1 каплю 0,5%-го раствора глюкозы и несколько капель воды, нагреть до кипения верхнюю часть р-ра. Наблюдения и выводы записать в тетрадь. Эта проба применяется для клинического определения глюкозы в моче т.к. определение происходит быстрее, чем при пробе Троммера.

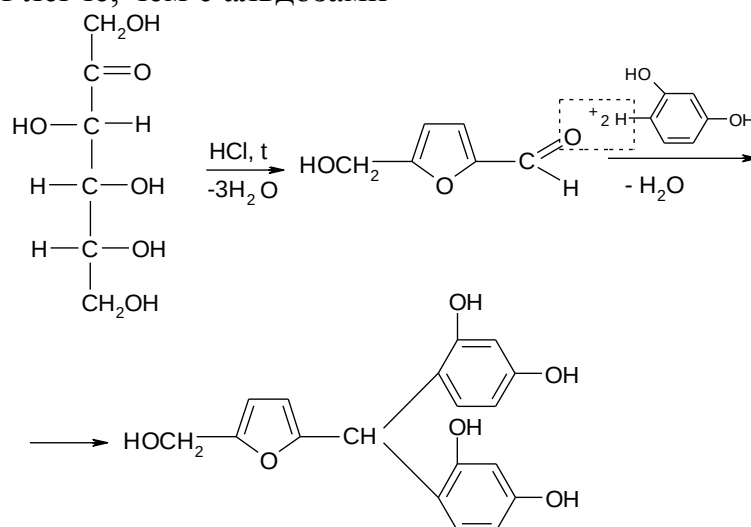
Опыт 5. Восстановление аммиачного раствора оксида серебра глюкозой.

К 1 капле 0.2н. AgNO_3 добавить 3-4 капли 2н. NaOH и по каплям 2н. NH_4OH до растворения осадка. Полученный прозрачный бесцветный аммиачный раствор гидроксида серебра – это реактив для реакции «серебряного зеркала». Добавить к этому реактиву 1 каплю 0,5%-го раствора глюкозы, слегка подогреть до начала побурения р-ра.

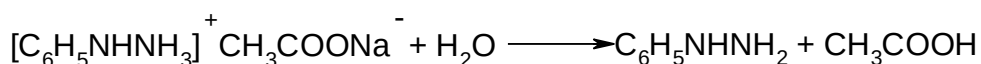
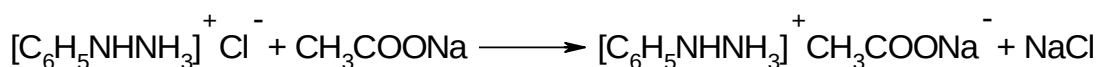
Серебро выделяется либо в виде черного осадка, либо, если пробирка была чистая – в виде блестящего зеркального налета – отсюда название.



Опыт 6. Реакция Селиванова на фруктозу. К крупинке сухого резорцина добавить 2 капли конц. HCl и 2 капли 0,5%-го раствора фруктозы, нагреть только до начала кипения. Постепенно жидкость краснеет, т.к. образуется оксиметилфурфурол, который с резорцином дает окрашенное соединение. Реакция с кетозами проходит легче, чем с альдозами



Опыт 7. Получение оозона глюкозы. К нескольким кристаллам солянокислого фенилгидразина добавить столько же ацетата натрия, а затем 2 капли 0,5%-го р-ра глюкозы, поставить пробирку в водяную баню, через 45 мин. в пробирке появляются кристаллы оозона глюкозы, имеющие форму длинных иголочек, собранных в виде снопов под микроскопом. Ацетат натрия используется для перевода хлорида фенилгидразина в легко гидролизующуюся соль- ацетат фенилгидразина.

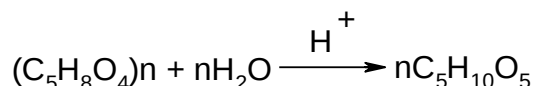


Образование фенилоозона проходит через следующие стадии:

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} - (\text{CHOH})_4 - \text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{H} \end{array} + \text{H}_2\text{N} - \text{NHC}_6\text{H}_5 \longrightarrow \text{CH}_2\text{OH} - (\text{CHOH})_4 - \text{C} \begin{array}{l} \text{=NNHC}_6\text{H}_5 \\ \text{H} \end{array} \\ \text{фенилгидразон глюкозы} \\ \text{CH}_2\text{OH} - (\text{CHOH})_4 - \text{C} \begin{array}{l} \text{=NNHC}_6\text{H}_5 \\ \text{H} \end{array} \xrightarrow{-\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2} \text{CH}_2(\text{CHOH})_3 - \text{C} \begin{array}{l} \text{=NH} \\ \text{O} \\ \text{H} \end{array} \\ \text{кетоймин} \end{array}$$
$$\text{CH}_2(\text{CHOH})_3 - \text{C}(=\text{O}) - \text{C}(=\text{NH})\text{H} + 2 \text{H}_2\text{N} - \text{NHC}_6\text{H}_5 \longrightarrow \text{CH}_2(\text{CHOH})_3 - \text{C}(=\text{NHC}_6\text{H}_5) - \text{C}(=\text{NHC}_6\text{H}_5)\text{H}$$

ОЗАЗОН ГЛЮКОЗЫ

а) содержащиеся в древесине пентозаны в кислой среде гидролизуются:


$$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5 \xrightarrow[\text{-3H}_2\text{O}]{\text{HCl}} \text{HC}=\text{CH}-\text{C}(\text{O})=\text{CH}-\text{CH}_2\text{OH}$$
O=C1C=CC=CO1.Nc1ccccc1>>O=C1C=CC=CO1=Nc1ccccc1.O

2. Э.Т.Оганесян Органическая химия. М. «Академия», 2011.

3. Под ред. Н.А.Тюкавкиной.Органическая химия.Специальный курс.– М.: Дрофа, 2006.

Тест :

1.При фотосинтезе глюкоза образуется из:

- а) воды
- б) углекислого газа
- в) кислорода
- г) хлорофилла

2.Пентозы- это монозы, молекулы которых содержат

- а) пять атомов углерода
- б) пять атомов кислорода
- в) пять гидроксигрупп
- г) пять атомов водорода

3. Глюкоза является

- а) кетопентозой
- б) кетогексозой
- в) альдогексозой
- г) альдопенозой

4. Фруктоза является

- а) кетопентозой
- б) кетогексозой
- в) альдогексозой
- г) альдопенозой

5. Изомерами глюкозы являются

- а) манноза
- б) лактоза
- в) фруктоза
- г) целлюлоза

6. Все природные углеводы относятся к

- а) L-ряду
- б) D-ряду

7. В какой группе все вещества дают реакцию « серебряного зеркала »?

- а) метаналь, глюкоза, уксусная кислота
- б) метановая кислота, рибоза, глицерин
- в) дезоксирибоза, глюкоза, формальдегид
- г) этанол, эаналь, муравьиная кислота

8. При каком типе брожения глюкозы выделяется водород?

- а) спиртовое
- б) молочнокислое
- в) маслянокислое

9. При переходе молекулы глюкозы из открытой формы в циклическую

- а) изменяется число гидроксогрупп в молекуле
- б) исчезает гидроксогруппа
- в) изменяется молекулярная масса глюкозы

г) появляется возможность существования двух форм глюкозы
10. С какими веществами взаимодействует продукт восстановления глюкозы?

- а) уксусной кислотой
- б) аммиачным раствором оксида серебра
- в) гидроксидом меди (II)
- г) этанолом

11. С какими веществами реагирует глюкоза?

- а) уксусной кислотой
- б) аммиачным раствором оксида серебра
- в) гидроксидом меди (II)
- г) этанолом

Ответы: 1-а,б; 2-б; 3-в; 4-б; 5-а,в; 6-а; 7-в; 8-в; 9-г; 10-а,в,г; 11-а,б,в,г.

Занятие 18

Лабораторная работа №15

Тема. Ди- и полисахариды.

Полисахариды – это высокомолекулярные соединения, состоящие из большого количества моносахаридных звеньев, связанных между собой гликозидными связями, которые расщепляются при кислотном гидролизе. Полисахариды по своему строению делятся на гомополисахариды и гетерополисахариды. Гомополисахариды состоят из остатков одного какого-либо моносахарида (чаще глюкозы): крахмал, гликоген, целлюлоза. Гетерополисахариды построены из остатков различных моносахаридов и их производных. Важнейшими гетерополисахаридами являются гиалуроновая кислота, хондроитинсерная кислота, гепарин, хитин.

Полисахариды (полиозы) – это соединения, необходимые для жизнедеятельности организма, поэтому данный материал понадобится при изучении курса биохимии. Большинство полиоз имеют растительное происхождение, следовательно знание свойств этого класса соединений необходимо для успешного овладения соответствующими разделами фармакогнозии. Многие ди- и полиозы (сахароза, лактоза, крахмал) являются вспомогательными средствами для приготовления различных лекарственных форм, поэтому усвоение данного материала облегчит усвоение курса технологии лекарственных форм

Студент должен знать:

1. Что химические свойства биоз определяются наличием свободного полуацетального (гликозидного) гидроксила.
2. Кольчато – цепную таутомерию.
3. Качественные реакции на биозы и полиозы.

Студент должен уметь:

1. Доказывать и объяснять восстанавливающие свойства углеводов.
2. Проводить гидролиз биоз и полиоз.

3. Писать кольчато-цепную таутомерию углеводов.

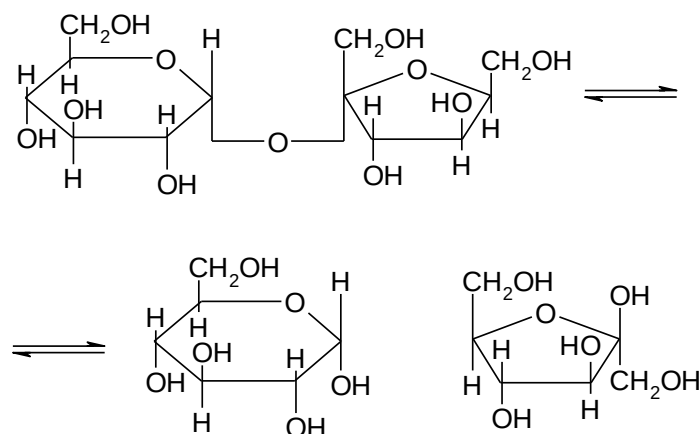
Оборудование: пробирки, водяная баня, микроскоп, предметные стекла, стеклянные палочки.

Реактивы: 1%-ный р-р лактозы, 1%-ный р-р сахарозы, 0,2н. CuSO_4 , 0,5%-ный крахмальный клейстер, 2н. H_2SO_4 , к. H_2SO_4 , 2н. NaOH , 2н. HCl , ацетат натрия, опилки, р-р I_2 в KI , фенилгидразин солянокислый, насыщенный аммиачный р-р оксида меди – реактив Швейцера.

Опыт 9. Доказательство наличия гидроксогрупп в сахарозе. К 1 капле 1%-го р-ра сахарозы добавить 6 капель 2н. NaOH , 5-6 капель воды и 1 каплю 0,2н. CuSO_4 – образуется раствор сахарата меди, т.к. осадка $\text{Cu}(\text{OH})_2$ нет. Сохранить раствор для следующего опыта.

Опыт 10. Отсутствие восстанавливающей способности у сахарозы. Верхнюю часть раствора сахарата меди, полученного в предыдущем опыте, осторожно нагреть в пламени горелки только до кипения, восстановления $\text{Cu}(\text{OH})_2$ не происходит.

Опыт 11. Доказательство гидролиза сахарозы. К 1 капле 1%-го раствора сахарозы добавить 1 каплю 2н. HCl и 6 капель воды, нагревать 1 минуту, держа пробирку наклонно и все время встряхивая, чтобы раствор не выбросило. Раствор поделить пополам: к одной ее части добавить 6 капель 2н. NaOH и 4-5 капель воды, а затем 1 каплю 0,2н. CuSO_4 , нагреть верхнюю часть раствора. Наблюдения и выводы записать в тетрадь. Объяснить, почему раствор приобрел восстанавливающую активность.

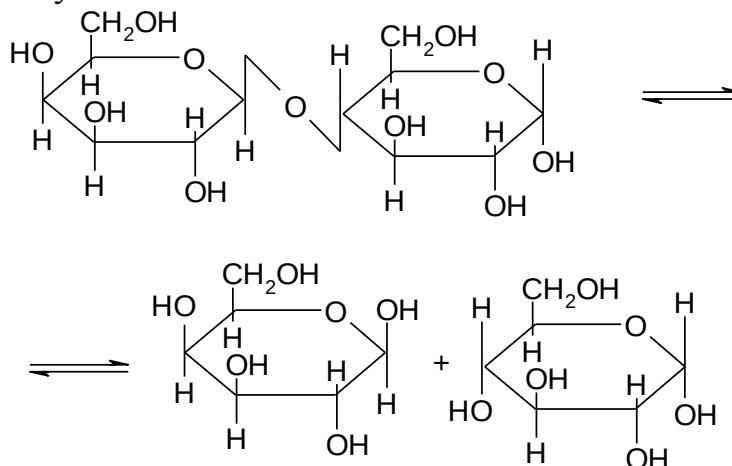


Во второй части гидролизата проделать реакцию Селиванова: добавить крупинку резорцина, 2 капли конц. HCl , нагреть до кипения – раствор окрашивается в красный цвет. На присутствие какого вещества указывает положительная проба Селиванова?

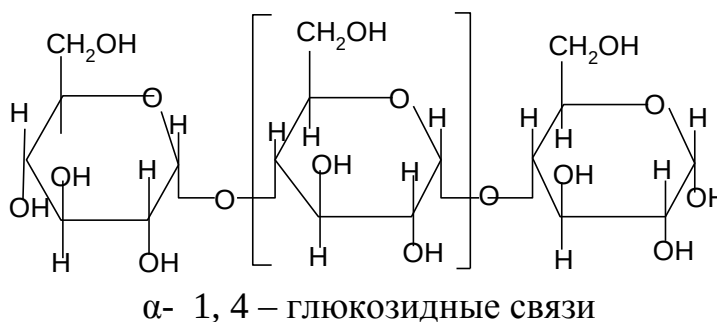
В молекуле сахарозы глюкоза и фруктоза связаны между собой гликозидной связью, которая легко разрывается и образуется эквимольная смесь глюкозы и фруктозы – инвертный сахар, а процесс гидролиза называется инверсией (от

франц. Inverse – обратный, т.к. сахароза сама до гидролиза вращает вправо $[\alpha]_D +66,5^0$, после гидролиза – влево (глюкоза $[\alpha]_D +52,5$, фруктоза $[\alpha]_D - 92,4$).

Опыт 12. Наличие восстанавливающей способности у лактозы (молочного сахара). К 1 капле 1%-го р-ра лактозы добавить 4 капли 2н. NaOH и 1 каплю 0,2н. CuSO₄, образующийся сверху голубой осадок Cu(OH)₂ при встряхивании растворяется, образуя синеватый раствор (доказательство наличия OH групп). Добавить в пробирку 5 капель воды, нагреть верхнюю часть раствора. Наблюдения и выводы записать в тетрадь. Лактоза при гидролизе дает D-глюкозу и D-галактозу.



Опыт 13. Открытие крахмала. Крахмал относится к полисахаридам, общая формула которых $(C_6H_{10}O_5)_n$, где n больше 1000, состоит из 2-х фракций – амилозы, содержащей α – 1,4-гликозидные связи и амилопектина, содержащего α -1,4- и 1,6-гликозидные связи в местах разветвления. Крахмал нерастворим в воде, но образует коллоидный раствор – крахмальный клейстер. Чтобы открыть крахмал, нужно к 5 каплям 1%-го крахмального клейстера добавить 1 каплю сильно разбавленного раствора иода – раствор окрашивается в синий цвет вследствие образования комплексного соединения адсорбционного типа. При нагревании раствор обесцвечивается, а затем при остывании цвет вновь появляется.



Опыт 14. Отсутствие восстанавливающей способности у крахмала.

К 1 мл крахмального клейстера добавить 2-3 капли 2н. NaOH и 1 каплю 0,1%-го раствора сульфата меди – выпадает голубой осадок Cu(OH)₂, нагреть – изменения цвета не происходит, т.к. в крахмале очень мало восстанавливающих групп.

Опыт 15. Кислотный гидролиз крахмала. К 1 капле 0,5%-го крахмального клейстера добавить 2 капли 2н. H_2SO_4 , нагревать смесь на водяной бане 20 мин. Затем к 1 капле гидролизата на предметном стекле добавить 1 каплю очень разбавленного р-ра I_2 в KI . Наблюдения и выводы записать в тетрадь. К 2 каплям гидролизата добавить 6 капель 2н. NaOH и 1 каплю 0,2н. р-ра CuSO_4 , взболтать, нагреть верхнюю часть р-ра. Наблюдения и выводы записать в тетрадь. Записать схему гидролиза крахмала.

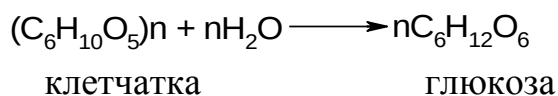
Опыт 16. Ферментативный гидролиз крахмала под влиянием амилазы слюны. К 5 каплям 0,5%-го р-ра крахмального клейстера добавить такой же объем слюны, размешать. Через 2 минуты 1 каплю раствора нанести на предметное стекло, добавить 1 каплю разбавленного р-ра I_2 в KI . На что указывает отсутствие синей окраски иода? К 1 капле гидролизата добавить 5 капель 2н. NaOH и 1 каплю 0,2н. р-ра CuSO_4 , взболтать, нагреть верхнюю часть р-ра. Наблюдения и выводы записать в тетрадь.

Если кислотный гидролиз требует продолжительного времени и высокой температуры, то ферментативный гидролиз под действием амилазы слюны проходит быстро при комнатной температуре.

Опыт 17. Растворение клетчатки в аммиачном растворе оксида меди (II)- реактиве Швейцера. Небольшой кусочек гигроскопической ваты поместить в пробирку, добавить к нему 6-8 капель насыщенного аммиачного раствора оксида меди, встряхивать до полного растворения ваты. К полученному вязкому раствору добавить 4 капли воды, взболтать, добавить 2 капли конц. HCl для выделения клетчатки в виде гомогенного студня.

Опыт 18. Кислотный гидролиз клетчатки (целлюлозы). Клетчатка $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$, где $n = 6-12$ тыс. – полисахарид клеточных стенок растений, состоит из остатков β – глюкопиранозы, связанных β – 1,4- гликозидными связями, при гидролизе дает n молекул β -Д – глюкозы. Продукт гидролиза нейтрализуют, сбраживают и отгоняют этиловый «гидролизный» спирт. Написать фрагмент молекулы клетчатки и схему его гидролиза. Для гидролиза поместить в пробирку кусочек фильтровальной бумаги, добавить 3 капли конц. H_2SO_4 , перемешивать до полного растворения клетчатки, можно подогреть. К полученной слабо окрашенной массе добавить 10 капель воды и поставить в водяную баню на 20 минут, а затем провести пробу Троммера на глюкозу: добавить в пробирку 8 капель 2н. NaOH , а затем 1 каплю 0,2н.

р-ра CuSO_4 – образовавшийся $\text{Cu}(\text{OH})_2$ растворяется с синим окрашиванием. При нагревании верхней части р-ра он окрашивается в желтый, а затем красный цвет. Гидролиз можно выразить так:



Контрольные вопросы, вопросы для самостоятельной работы

1. Классификация углеводов а) по числу атомов углерода; в) по числу углеводных остатков.

2. Написать формулы известных Вам альдопентоз, альдогексоз.

3.Проба Троммера. Восстанавливающие и невосстанавливающие углеводы.

4.Что такое гликозиды?

5.Написать формулы дисахаридов и схемы их гидролиза: сахарозы, мальтозы, лактозы, целлобиозы. Какие из них дают пробу Троммера?

6.Что такое полисахариды? Написать схемы гидролиза крахмала, целлюлозы.

7.Качественная реакция на крахмал. Гидролиз крахмала.

Литература:

4. Л.Б.Дзараева Руководство к проведению лабораторных занятий по органической химии. Владикавказ, 2017.

5. Э.Т.Оганесян Органическая химия. М. «Академия», 2011.

6. Под ред. Н.А.Тюкавкиной.Органическая химия.Специальный курс.– М.: Дрофа, 2006.

Тестовые задания к работам №14, 15.

1. Мальтоза и целлобиоза отличаются:

- а) наличием α – гликозидной связи у мальтозы
- б) наличием β – гликозидной связи у целлобиозы
- в) количеством атомов углерода
- г) не отличаются

2. Восстанавливающие дисахариды реагируют с $\text{Cu}(\text{OH})_2$ с образованием:

- а) спирта
- б) эфира
- в) соли
- г) кислоты
- д) смеси кислот

3. Целлюлоза – это полисахарид, образующий при гидролизе:

- а) α – D – глюкозу
- б) β – D – глюкозу
- в) α – D – фруктозу
- г) α – D– галактозу

4. Реактив Фелинга с сахарозой образует:

- а) сахарат
- б) кислоту
- в) не реагирует
- г) спирт

5. При брожении полисахаридов можно получить:

- а) лимонную кислоту
- б) этиловый спирт
- в) уксусную кислоту
- г) масляную кислоту

6. Качественной реакцией на крахмал является взаимодействие:

- а) с водой
- б) серной кислотой
- в) гидроксидом натрия

г) йодом

7. Сахароза не является восстанавливающим дисахаридом т.к. не содержит:

а) гликозидный гидроксил

б) альдегидную группу

в) ассиметрический атом углерода

г) двойные связи

8. Восстанавливающими называют дисахариды, содержащие:

а) гликозидный гидроксил

б) альдегидную группу

в) ассиметрический атом углерода

г) двойные связи

9. Лактоза при гидролизе образует:

а) маннозу

б) глюкозу

в) галактозу

г) фруктозу

10. Какие из перечисленных углеводов при гидролизе дают только α -D-глюкозу

а) лактоза

б) целлобиоза

в) крахмал

г) мальтоза

11. Какие углеводы подвергаются гидролизу?

а) фруктоза

б) мальтоза

в) лактоза

г) рибоза

12. Мальтоза при гидролизе образует:

д) маннозу

е) глюкозу

ж) галактозу

з) фруктозу

Ответы: 1-а,б; 2-г; 3-б; 4-а; 5-б,в; 6-г; 7-а; 8-а,б; 9-б,в; 10-в,г; 11-б,в; 12-е:

Вопросы к модулю № 4 Окси- и оксокислоты. Углеводы

1. Оксикислоты: классификация, номенклатура. Способы получения. Химические свойства как гетерофункциональных производных, Специфические свойства оксикислот.

2.Оксокислоты: классификация, номенклатура. Химические свойства как гетерофункциональных производных, Специфические свойства оксокислот в зависимости от взаимного расположения функциональных групп. Кето-енольная таутомерия. Синтезы на основе ацетоуксусного эфира. Способы получения.

Медико-биологическое значение оксикислот: гликолевой, гидроксимасляной, изомасляной, лимонной, яблочной; оксокислот: ацетоуксусной, глиоксалевой, кетоглутаровой, пировиноградной, щавелевоуксусной и их солей.

3. Углеводы: классификация, номенклатура, особенности строения. Альдозы, кетозы, триозы, тетрозы, пентозы (рибоза, ксилоза, арабиноза), гексозы (глюкоза, галактоза, манноза, фруктоза).

4. Стереои́зомерия, L- и D- ряды. Диастереомеры, энантиомеры, эпимеры. Кольчато-цепная таутомерия пентоз и гексоз. Пиранозные и фуранозные циклы, α - и β – аномеры, мутаротация.

5. Химические свойства моносахаридов: образование гликозидов, O-, N-, S-гликозиды. Образование простых и сложных эфиров, фосфорные эфиры, их биологическое значение. Окисление углеводов: альдоновые, альдаровые, уроновые кислоты, их биологическое значение.

6. Восстановление углеводов, биологическое значение полиолов.

7. Дисахариды: классификация, состав, строение, номенклатура. Химические свойства: гидролиз, таутомерия, биологическое значение.

8. Полисахариды, классификация: гомополисахариды крахмал и гликоген, особенности строения, типы связей, гидролиз, биологическая роль. Простые и сложные эфиры, их биологическая роль, применение в медицине.

9. Гетерополисахариды (гликозаминогликаны): классификация, состав, типы связей. Гиалуроновая кислота, хондроитинсульфат, гепарин, их биологическое значение.

1. Л.Б.Дзараева Руководство к проведению лабораторных занятий по органической химии. Владикавказ, 2017.

2. Э.Т.Оганесян Органическая химия. М. «Академия», 2011.

3. Под ред. Н.А.Тюкавкиной Органическая химия. Специальный курс.– М.: Дрофа, 2006.

Занятие 19

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №16

ТЕМА: ПЯТИЧЛЕННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛЫ С ОДНИМ ГЕТЕРОАТОМОМ.

Гетероциклы – это органические вещества, содержащие в цикле кроме атомов углерода еще и гетероатом (азот, сера, кислород, селен и т. д.).

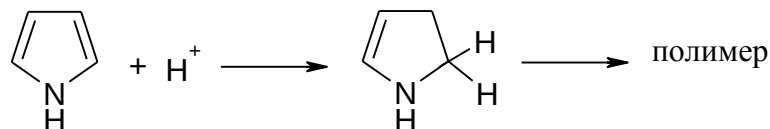
Представители этого класса органических веществ участвуют в построении белков, нуклеиновых кислот, алкалоидов и т.д.

На основе гетероциклов создано множество лекарственных препаратов, что объясняет важность изучения этих веществ для фармацевтов.

Пиррол, фуран и тиофен ароматичны, т.к., являются плоскими, циклическими соединениями, неподеленная пара электронов гетероатома в них вступает в сопряжение с π -электронами кольца и, таким образом, число сопряженных

электронов становится равным 6, а значит, удовлетворяет правилу Хюккеля и равно выражению $4n+2=6$, при $n=1$. Следовательно, эти гетероциклы удовлетворяют всем структурным критериям ароматичности.

Пиррол и фуран ацидофобны («боятся» кислоты), т.к. протон кислоты, как электрофил атакует не атом азота, а атом углерода кольца (преимущественно С-2). Образующийся при этом пирролий-катион, будучи электрофильной частицей, атакует непротонированную молекулу пиррола, приводя в конечном счете к полимерному продукту, поэтому при проведении реакций электрофильного замещения следует избегать сильноокислой среды.



Аналогично ведет себя и фуран, тиофен же не ацидофобен.

Студент должен знать:

1. Методы синтеза 5-членных гетероциклов с одним гетероатомом.
2. Химические свойства этих гетероциклов, затрагивающие гетероатом, углеродные атомы цикла и функциональные группы.
3. Какие ограничения накладывает ацидофобность этих гетероциклов на реакции электрофильного замещения в них.

Студент должен уметь:

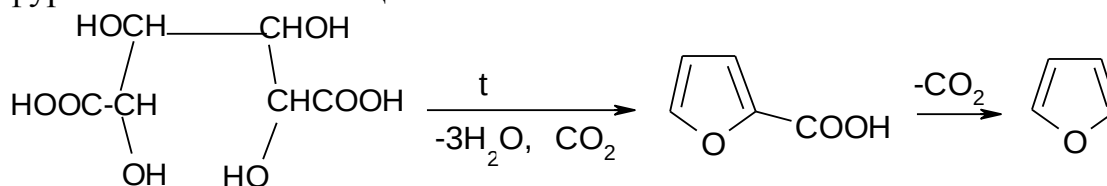
1. Получать некоторые из 5-членных гетероциклов с одним гетероатомом.
2. Проводить реакции электрофильного замещения, подтверждающие их ароматичность с учетом ацидофобности.
3. Доказывать N-H кислотность пиррола, наличие карбонильной группы в фурфуроле.

Оборудование: пробирки, сосновая лучинка, стеклянные палочки, древесные опилки, водяная баня, газоотводные трубки

Реактивы: конц. HCl, конц. р-р H_2SO_4 , слизевая кислота, конц. раствор аммиака, безводный глицерин, раствор $FeCl_3$, фуран, фурфурол, фуксинсернистая кислота, 1% р-р $AgNO_3$, гидрохлорид фенилгидразина, ацетат натрия

Опыт 1. Получение фурана: в сухую пробирку поместить 0,2 г

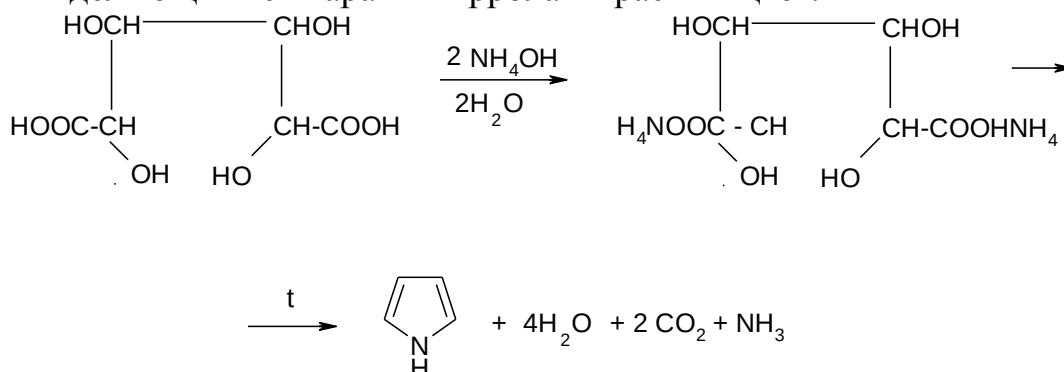
слизевой кислоты и нагреть ее в пламени горелки до начала разложения. Продолжая нагревание, внести в верхнюю часть пробирки сосновую лучинку, смоченную конц. соляной кислотой. Лучина должна окраситься выделяющимися парами фурана в зеленоватый цвет



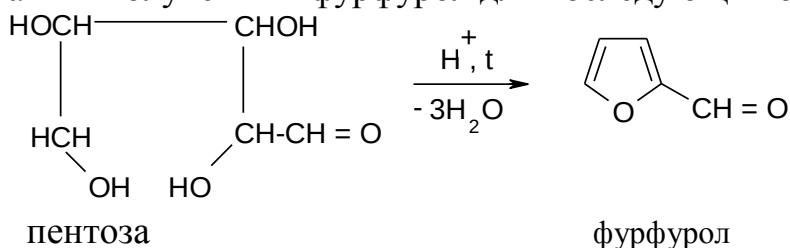
слизевая кислота-
фуран
продукт окисления галактозы

пиррслизевая кислота

Опыт 2. Получение пиррола: в сухую пробирку поместить около 0,2г слизевой кислоты, прилить 0,5 мл конц. раствора аммиака и 0,5 мл безводного глицерина (для равномерного течения реакции). Смесь перемешать стеклянной палочкой, осторожно нагреть на пламени горелки. Внести в верхнюю часть пробирки сосновую лучинку, смоченную конц. соляной кислотой. Лучина должна окраситься выделяющимися парами пиррола в красный цвет.



Опыт 3. Получение фурфурола: в пробирку насыпать древесных опилок так, чтобы высота столба была 4-5см. Смочить их 4 мл конц. соляной кислоты до образования кашицы, добавить несколько капель раствора FeCl_3 , хорошо перемешать стеклянной палочкой, осторожно нагреть реакционную смесь в течение 10-12 минут на кипящей водяной бане. Затем укрепить пробирку в штативе, закрыть пробкой с газоотводной трубкой и осторожно нагреть, собирая отгон (1-2 мл) в пустую пробирку. Образовавшийся фурфурол имеет запах ржаного хлеба. Оставить полученный фурфурол для последующих опытов.



Данный способ получения фурфурола является промышленным. Фурфурол является исходным веществом в синтезе лекарственных средств, например, ряда 5-нитрофурфурола.

Опыт 4. Разложение фурана кислотами: В пробирку поместить 0,5 мл фурана и 0,5 мл конц. серной кислоты, хорошо перемешать. Через некоторое время смесь начинает темнеть. Если потемнения не происходит, смесь слегка подогреть (фуран летуч, т.к. т.кип. $+32^\circ\text{C}$).

Опыт 5. Изучение свойств фурфурола:

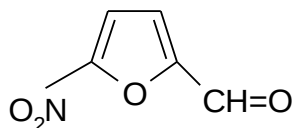
А.Цветная реакция с фуксинсернистой кислотой: смешать равные объемы фурфурола и фуксинсернистой кислоты. Через некоторое время должно появиться розовое окрашивание. Наличие какой группы доказывает проделанная реакция?

Б. Окисление фурфурола: в пробирку налить 0,5 мл фурфурола и 0,5 мл аммиачного раствора оксида серебра и конц. аммиака). Реакционную смесь слегка подогреть на водяной бане. Наблюдения и выводы записать в рабочую тетрадь.

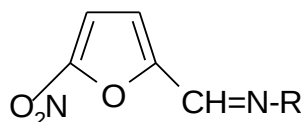


В. Реакция конденсации с фенилгидразином: растворить 1 лопаточку гидрохлорида фенилгидразина в 2 мл воды, добавить 1,5-2 лопаточки ацетата натрия. К полученному раствору прибавить по каплям фурфурол, все время перемешивая содержимое пробирки. Должны образоваться желтые кристаллы фенилгидразона. Привести уравнения реакций: а) выделение свободного фенилгидразина из его гидрохлорида под действием ацетата натрия; б) образование фенилгидразона фурфурола.

Конденсация 5-нитрофурфурола с различными аминами $\text{NH}_2\text{-R}$ лежит в основе синтеза всех лекарственных препаратов ряда 5-нитрофурфурола – фурацилина, фуразолина, фурадонина и т. Общей формулы II



I



II

Контрольные вопросы, вопросы для самостоятельной работы

1. Как получить фуран, пиррол и фурфурол?
2. Доказать ароматичность 5-членных гетероциклов с одним гетероатомом.
3. Что нужно помнить при проведении реакций электрофильного замещения в пирроле и фуране?
4. В какое положение идет электрофил в реакциях электрофильного замещения?
5. Как доказать N-H кислотные свойства пиррола?

Литература:

1. Л.Б.Дзараева Руководство к проведению лабораторных занятий по органической химии. Владикавказ, 2017
2. Э.Т.Оганесян Органическая химия. М. «Академия», 2011
3. Под ред. Н.А.Тюкавкиной. Органическая химия. Специальный курс.– М.: Дрофа, 2008

Тестовые задания к работе №16.

1. NH-кислотные свойства пиррола проявляются при взаимодействии с:
 - а) ацетилнитратом;
 - б) соляной кислотой;
 - в) бромом;
 - г) амидом натрия;
2. Причиной ацидофобности гетероциклов является:
 - а) наличие кислотных свойств;
 - б) наличие основных свойств;
 - в) разрушение ароматической системы.
 - г) восстановление ароматической системы;

3. Наиболее ацидофобен:

- а) тиофен
- б) фуран
- в) пиррол

4. Реакции электрофильного замещения в пирроле, тиофене и фуране идут в положение:

- а) 3
- б) 2
- в) 4

5. Наиболее характерной для ароматических гетероциклов с одним гетероатомом является реакция:

- а) электрофильного присоединения;
- б) электрофильного замещения;
- в) нуклеофильного замещения;
- г) окисления.

5. Пиррол восстанавливается в:

- а) одну стадию
- б) две стадии
- в) три стадии.

6. Промежуточным продуктом восстановления пиррола является:

- а) пирролин
- б) пирролидин

7. Конечным продуктом восстановления пиррола является:

- а) пирролин
- б) пирролидин

8. Из перечисленных гетероциклов наименее ацидофобен:

- а) пиррол
- б) тиофен
- в) фуран

10. Пиррол нитруется

- а) азотной кислотой
- б) нитрующей смесью
- в) ацетилнитратом

Ответы: 1-г; 2-в; 3-в; 4-б; 5-б; 6-б; 7-а; 8-б; 9-б; 10 – в.

ЗАНЯТИЕ 20

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 17

ТЕМА: ПЯТИЧЛЕННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛЫ С ДВУМЯ ГЕТЕРОАТОМАМИ (АЗОЛЫ).

Азолы, имея атом азота пиррольного и пиридинового типов, устойчивы к действию кислот. Химические превращения, характерные для пятичленных гетероциклов, можно разбить на несколько групп: затрагивающие гетероатом,

затрагивающие функциональные группы, затрагивающие атомы углерода цикла и, наконец, вызывающие более глубокие превращения.

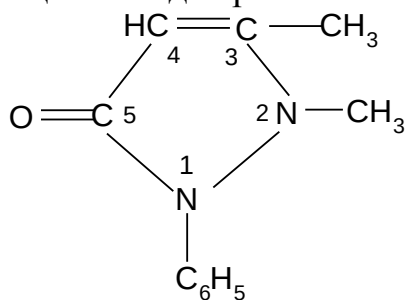
Студент должен знать:

1. Особенности химического поведения пиридинового атома азота
2. Особенности химического поведения пиррольного атома азота
3. Способ получения антипирина из ацетоуксусного эфира и фенилгидразина.
4. Как перейти от антипирина к амидопирину и анальгину?
5. Цветные реакции на антипирин и амидопирин с растворами FeCl_3 и азотистой кислоты.
6. Образование пикрата пиридина.

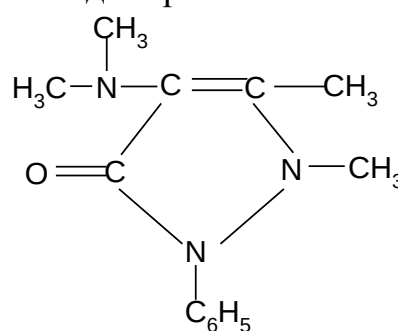
Студент должен уметь:

1. Различать особенности пиррольного и пиридинового атомов азота
2. Записывать уравнения реакций получения антипирина, амидопирина и анальгина.
3. Проводить цветные реакции на антипирин и амидопирин.

Опыт 1. Реакции антипирина и амидопирина с раствором FeCl_3 . К нескольким кристаллам антипирина прибавить 2 капли воды и капли 0,1н FeCl_3 – появляется интенсивное и стойкое оранжево-красное окрашивание, не исчезающее при стоянии. Несколько кристаллов амидопирина поместить в другую пробирку 2 капли воды и капли 0,1н FeCl_3 появляется быстроисчезающее фиолетовое окрашивание. Добавить ещё 3 капли FeCl_3 – окраска вновь появляется, держится несколько дольше, но постепенно бледнеет. В случае антипирина образуется ферропирин. Амидопирин-это производное антипирина, в котором водород в положении 4 замещён диметиламиногруппой. Появление окраски обусловлено окислением амидопирина, поэтому окраска не стойкая. Эти реакции используются фармацевтами для распознавания антипирина и амидопирина.



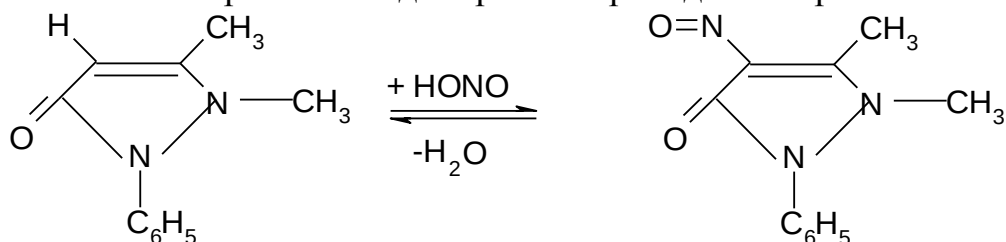
антипирин



амидопирин

Опыт 2. Реакции антипирина и амидопирина с азотистой кислотой. К нескольким кристаллам антипирина добавить 2 капли воды, 1 каплю 2н. H_2SO_4 и 1 каплю 0,5 н. NaNO_2 . Появляется изумрудно зелёное окрашивание, постепенно исчезающее, особенно при избытке NaNO_2 . В другую пробирку к нескольким кристаллам амидопирина добавить 2 капли воды, 1 каплю 2н. H_2SO_4 и 1 каплю 0,5 н. NaNO_2 . Появляется очень нестойкое фиолетовое окрашивание, т. к. образуются

окрашенные продукты окисления. Эти реакции также используются в фармации для распознавания антипирина и амидопирина и проводятся параллельно.



Эти цветные реакции рекомендуются ГФ как качественные реакции на указанные соединения.

Контрольные вопросы, вопросы для самостоятельной работы

1. Как доказать амфотерность пиразола и имидазола?
2. Как доказать ароматичность азолов?
3. В какое положение идут реакции электрофильного замещения в пиразоле и имидазоле?
4. Какими двумя реакциями можно распознать антипирин и амидопирин?

Литература:

1. Л.Б.Дзарева Руководство к проведению лабораторных занятий по органической химии. Владикавказ, 2017
2. Э.Т.Оганесян Органическая химия. М. «Академия», 2011
3. Под ред. Н.А.Тюкавкиной. Органическая химия. Специальный курс. – М.: Дрофа, 2008

Тестовые задания к работе №17.

1. Антипирин, амидопирин и анальгин являются производными:
 - а) пиразола
 - б) пиразолона
 - в) имидазола
 - г) оксазол
2. В пиразоле, тиазоле, имидазоле реакции электрофильного замещения идут в положения:
 - а) 2
 - б) 3
 - в) 4
 - г) 5
3. Азолы проявляют основные свойства, благодаря наличию:
 - а) пиррольного азота
 - б) пиридинового азота.
4. Азолы проявляют кислотные свойства, благодаря наличию:
 - а) пиррольного азота
 - б) пиридинового азота.
5. Имидазол и пиразол:
 - а) превышают по кислотности пиррол
 - б) уступают по кислотности пирролу.
6. Кислотные свойства проявляют:
 - а) имидазол

- б) пиразол
- в) тиазол
- г) оксазол.

7. Высокие температуры кипения азолов по сравнению с тиазолом и оксазолом объясняются:

- а) слабыми межмолекулярными водородными связями;
- б) прочными межмолекулярными водородными связями.

8. Наиболее π – избыточной системой является:

- а) пиразол
- б) оксазол
- в) имидазол
- г) тиазол

9. Наиболее π – дефицитной системой является:

- а) пиразол
- б) оксазол
- в) имидазол
- г) тиазол.

10. Реакции электрофильного замещения легче проходят в:

- а) пиразоле
- б) пирроле
- в) оксазоле
- г) фуране

11. В сопряжение с π -электронами вступает пара электронов

- а) пиррольного азота
- б) пиридинового азота

12. Какому из азолов присуща амфотерность

- а) имидазолу
- б) пиразолу
- в) тиазолу
- г) оксазолу

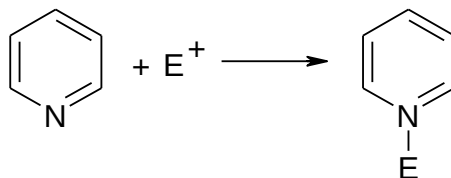
Ответы: 1-б; 2-в; 3-б; 4-а; 5-а; 6-а,б; 7-б; 8-г; 9-б; 10- г; 11-а; 12-а,б.

ЗАНЯТИЕ 21

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №18

ТЕМА: ШЕСТИЧЛЕННЫЕ ГЕТЕРОЦИКЛЫ С ОДНИМ ГЕТЕРОАТОМОМ

Простейшим представителем этого класса является **пиридин**, строение которого отвечает правилу Хюккеля, поэтому он является ароматическим углеводородом. Однако, наличие гетероатома пиридинового типа обуславливает π – дефицитный характер данного гетероцикла и придает ему особенности: электрофильные частицы легко присоединяются по гетероатому, давая соли пиридиния:



π -Дефицитность системы и легкость образования катиона пиридиния объясняет неактивность пиридина в реакциях электрофильного замещения. Как ароматическая система, пиридин устойчив к действию окислителей.

Студент должен знать:

1. Что пиридин ядовит и работать с ним нужно, соблюдая правила техники безопасности.
2. Сравнительную характеристику ароматичности бензола и пиридина.
3. В какое положение идут реакции электрофильного замещения в пиридине и почему?
4. В какое положение идут реакции нуклеофильного замещения в пиридине и почему?
5. Сравнительную характеристику основности пиридина и пиразола, имидазола.

Студент должен уметь:

1. Правильно работать с пиридином.
2. Записывать уравнения реакций, доказывающих основность пиридина.
3. Записывать уравнения реакций электрофильного и нуклеофильного замещения в пиридине.
4. Доказывать устойчивость пиридина к действию окислителей.
5. Получать четвертичные соли пиридина.

Оборудование: красная лакмусовая бумага, микроскоп.

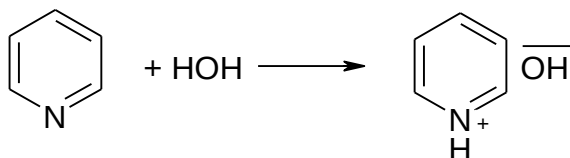
Реактивы: пиридин, насыщенный раствор пикриновой кислоты, 0,1н. FeCl_3 , иодистый метил, р-р KMnO_4 .

Опыт 1. Растворимость пиридина в воде. К одной капле пиридина добавить 1 каплю воды – получается прозрачный раствор. Добавить ещё 4 капли воды – пиридин очень хорошо в воде. Сохранить раствор для последующих реакций.

Опыт 2. Основной характер пиридина. Узкую полоску красной лакмусовой бумажки смочить раствором пиридина – заметно слабое посинение, что соответствует нейтральной реакции на лакмус.

Переход от красного к синему у лакмуса происходит при pH 5,0-8,0.

Отчетливую реакцию, указывающую, что пиридин с водой образует основание, диссоциирующее с образованием иона OH^- , можно наблюдать с помощью полоски фильтровальной бумаги, смоченной индикатором бромтимоловым синим. Переход от жёлтого к синему этого индикатора лежит в интервале pH 6-7,6. Гидратация пиридина протекает по уравнению:



Опыт 3. Осаждение гидроксида железа (III) водным раствором пиридина. К двум каплям водного раствора пиридина добавить каплю 0,1 н. FeCl_3 выпадают бурые хлопья $\text{Fe}(\text{OH})_3$ с образованием легко растворимой в воде хлористоводородной соли пиридина (хлоргидрата пиридина). Образование гидроксида железа (III) подтверждает основные свойства пиридина.

Опыт 4. Образование пикрата пиридина.

К 1 капле водного р-ра пиридина добавить 3 капли насыщенного р-ра пикриновой кислоты. При встряхивании выделяются игольчатые кристаллы пикрата пиридина. В избытке пиридина кристаллы растворяются. Часть кристаллов поместить на предметное стекло и рассмотреть под микроскопом, зарисовать их в рабочем журнале. Эта реакция также подтверждает основной характер пиридина, ею пользуются для идентификации пиридина.

Опыт 5. Действие окислителей на пиридин.

Поместить в пробирку смесь равных количеств водного раствора пиридина и перманганата калия, хорошо перемешать содержимое. Произошло ли обесцвечивание раствора? Нагреть реакционную смесь, цвет раствора не меняется, что свидетельствует об устойчивости пиридина к действию окислителей.

Опыт 6. Образование четвертичной соли пиридина: к 0,5 мл безводного пиридина прилить 0,5 мл иодистого метила, хорошо перемешать. Образуется быстро кристаллизующееся желтое масло.

Объяснить, почему пиридин легко образует четвертичные соли.

Контрольные вопросы, вопросы для самостоятельной работы:

1. Как доказать основность пиридина?
2. Как доказать ароматичность пиридина?
3. В какое положение идут реакции электрофильного и нуклеофильного замещения в пиридине?
4. Как относится пиридин к действию окислителей?

Литература:

1. Л.Б.Дзарева Руководство к проведению лабораторных занятий по органической химии. Владикавказ, 2017
2. Э.Т.Оганесян Органическая химия.М. «Академия», 2011
3. Под ред. Н.А.Тюкавкиной.Органическая химия. Специальный курс.– М.: Дрофа, 2008

Тестовые задания к работе №17.

1. Пиридин проявляет основные свойства, потому что:
 - а) является ароматическим;

- б) относится к гетероциклическим соединениям;
в) реагирует с нуклеофилами.
г) азот имеет пару электронов;
- 2.** Для пиридина по гетероатому идёт реакция:
а) аминирования;
б) солеобразования;
в) гидроксирования;
г) бромирования;
- 3.** В пиридине реакции электрофильного замещения идут в положение:
а) 2
б) 3
в) 4
г) 5
- 4.** В пиридине реакции нуклеофильного замещения идут в положение:
а) 1
б) 2
в) 3
г) 4
- 5.** Пиридин получают циклизацией:
а) этанала и аммиака
б) ацетилена и сильной кислоты
в) ацетилены и диазометана
- 6.** Атом азота в пиридине находится в состоянии гибридизации:
а) sp^2
б) sp
в) sp^3
- 7.** Неподделенная пара электронов азота кольца пиридина
а) участвует в сопряжении с π – электронами кольца
б) не участвует в сопряжении с π – электронами кольца
- 8.** Пиридиновый азот в цикле
а) облегчает реакции электрофильного замещения в кольце
б) затрудняет реакции электрофильного замещения в кольце
- 9.** Реакции алкилирования в пиридине идут:
а) в кольцо
б) по атому азота
- 10.** Продукт полного восстановления пиридина называется
а) пирролин
б) пирролидин
в) пиперидин

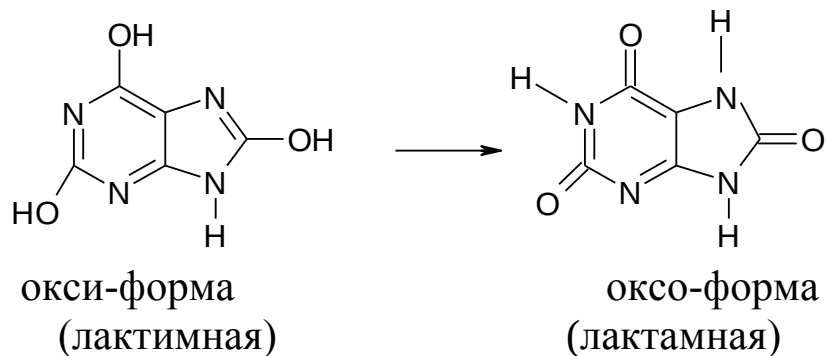
Ответы: 1-г; 2-б; 3-б; 4-б; 5-б; 6-а; 7- а; 8-б; 9-б; 10-в.

Занятие 22
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №19
ТЕМА: ГЕТЕРОЦИКЛЫ С КОНДЕНСИРОВАННЫМИ ЯДРАМИ.

Одной из важнейших конденсированных гетероциклических систем является пурин, содержащий пиримидиновое (шестичленное) и имидазольное (пятичленное) ядра:

Кислородными производными пурина являются гипоксантин, ксантин и мочевая кислота.

Многие лекарственные препараты являются производными конденсированных гетероциклических систем. Мочевая кислота (2,6,8-триоксипурин) – один из конечных продуктов азотистого обмена в организме, а также исходное соединение для синтеза лекарственных препаратов на основе пурина. Химические свойства рассматриваемых систем обуславливаются природой гетероциклов, входящих в состав молекулы, и природой функциональных групп. Мочевая кислота может реагировать в двух таутомерных формах: окси- и оксо-



Студент должен знать:

1. Две формы мочевой кислоты.
2. Растворимость мочевой кислоты, средних и кислых ее солей.
3. Восстанавливающие свойства мочевой кислоты.
4. Мурексидную пробу на пуриновые основания.
5. Реакции восстановления индиго глюкозой.

Студент должен уметь:

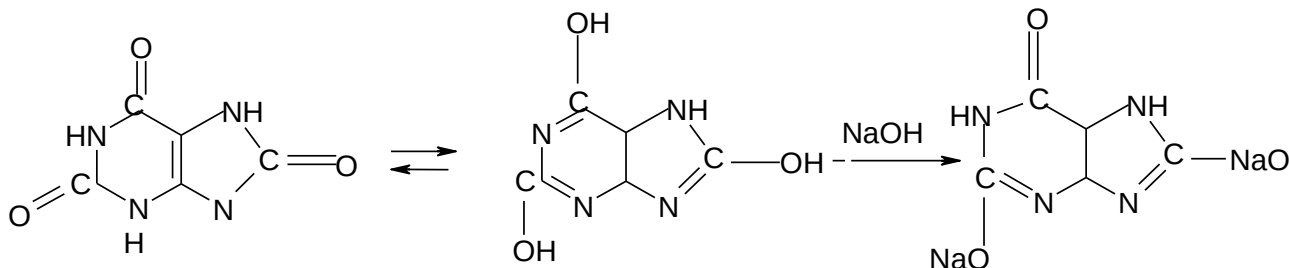
1. Записывать формулы двух форм мочевой кислоты.
2. Получать кислые и средние соли мочевой кислоты.
3. Открывать мочевую кислоту или другие пуриновые основания мурексидной пробой.
4. Писать формулы белого и синего индиго, восстановление индиго глюкозой.

Оборудование: пробирки, предметные стекла, микроскоп, лакмусовая бумага, полоска белой ткани или пряжи, аппарат Киппа.

Реактивы: 2н. NaOH, мочевины, 2н NH₄OH, 0,2н. AgNO₃, к. HNO₃, 2н HCl, 0,5н. KOH; 0,5 %-ный p-p индигокармина, 0,5%-ный p-p глюкозы, мочевая к-

та, 2н.р-р Na_2CO_3 , 2н. NaOH , насыщ. р-р NH_4Cl , 2н. HCl , 0,2н. AgNO_3 , 2н. NH_4OH , к. HNO_3 , 0,5н. KOH , 0,1н. FeCl_3 .

Опыт 1. Растворимость мочевой кислоты и ее средней натриевой соли в воде. Небольшое количество мочевой кислоты на кончике лопаточки встряхивать с водой – она плохо растворима. Стоит же добавить 1 каплю 2н. NaOH , как мутный р-р светлеет, т.к. образуется легкорастворимая средняя двузамещенная соль натрия. Очень слабо выраженные кислые свойства мочевой кислоты объясняются тем, что из трех атомов водорода возможной енольной формы могут замещаться на натрий только два, трехзамещенные соли мочевой кислоты неизвестны.



Опыт 2. Образование труднорастворимой в воде кислой (однозамещенной) натриевой соли мочевой кислоты. Через 4 капли

р-ра двузамещенной натриевой соли мочевой к-ты пропустить ток угольного ангидрида из аппарата Киппа. Через несколько минут выделяется осадок труднорастворимой кислой натриевой соли мочевой кислоты в виде игольчатых кристаллов – кислый урат натрия. Еноляты мочевой кислоты легко разлагаются угольной кислотой, что указывает на очень слабые кислые свойства мочевой кислоты.

При добавлении 2 капель 2н. NaOH вновь образуется прозрачный раствор средней двузамещенной натриевой соли мочевой кислоты.

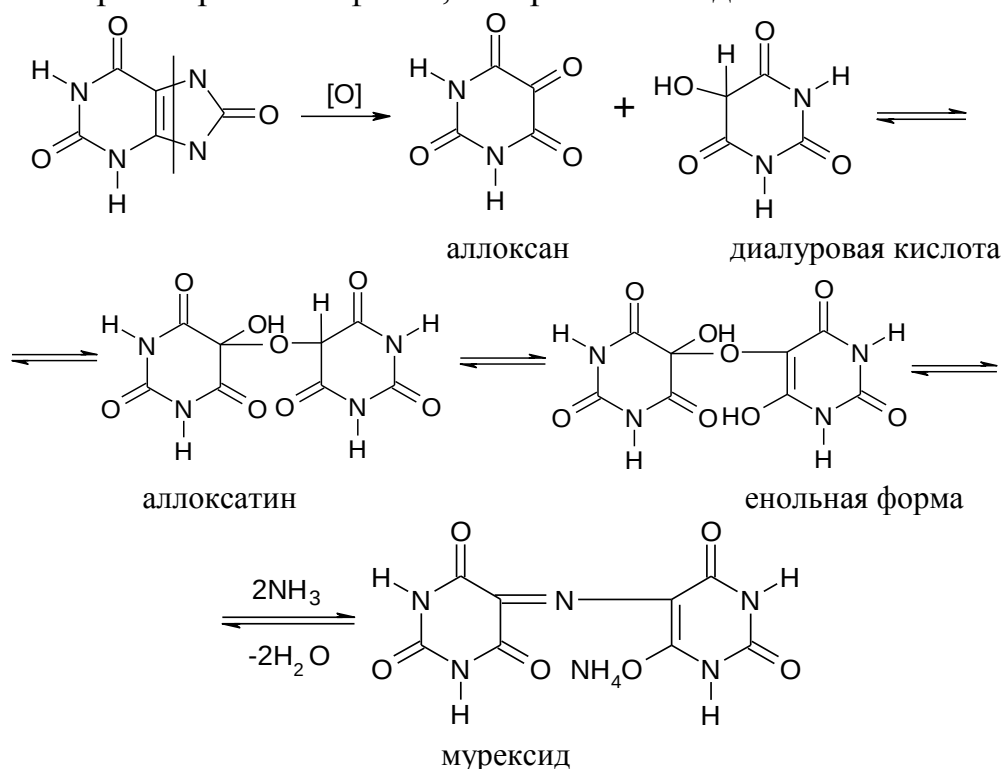
Кислая мочевая соль лития легче растворяется, чем соли натрия и калия, поэтому соли лития рекомендуют при лечении болезней, сопровождающихся отложением мочевой кислоты в организме.

Опыт 3. Образование труднорастворимого урата аммония. К оставшейся части прозрачного раствора средней двузамещенной натриевой соли мочевой кислоты добавить 1 каплю насыщенного раствора хлорида аммония – выпадает белый осадок мочекислового аммония, который следует сохранить для следующих опытов. Написать уравнение реакции:

Опыт 4. Восстанавливающие свойства мочевой кислоты. К одной капле 0,2н. AgNO_3 прибавить 4 капли 2н. NH_4OH до получения прозрачного раствора и 1 каплю раствора средней натриевой соли мочевой кислоты – выделяется черный осадок металлического серебра. Мочевая кислота частично восстанавливает $\text{Cu}(\text{OH})_2$ при пробе Троммера на сахар в моче, если допустить длительное кипячение раствора. Поэтому нагревать раствор мочи нужно только до кипения, тогда глюкоза даёт восстановление, а мочевая кислота – нет.

Опыт 5. Открытие мочевой кислоты (мурексидная проба). На предметное стекло поместить каплю раствора средней натриевой соли мочевой кислоты, добавить 1 каплю к. HNO_3 , осторожно выпаривать. Когда раствор выпарится и начнётся слабое покраснение пятна, стекло остудить, сбоку от пятна поместить каплю 0,5н. KOH . На месте соприкосновения появляются полосы пурпурно фиолетового цвета (мурексидная проба).

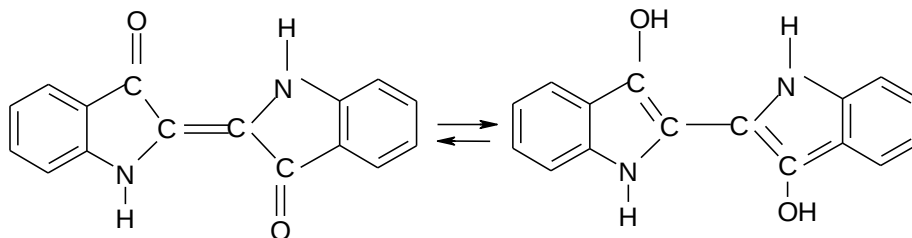
При окислении азотной кислотой, как и прочие пуриновые основания (например кофеин) образует аллоксантин, при смачивании аммиаком которого получается аммонийная соль пурпурной кислоты – мурексид. Мурексидная проба применяется при анализе мочевых камней, когда имеется подозрение на мочевую кислоту, а также при открытии кофеина, теобромина и т.д.



Опыт 6. Разложение уратов под влиянием минеральной кислоты (выделение кристаллической мочевой кислоты). На предметное стекло нанести каплю раствора содержащего мочеислый аммоний, добавить 1 каплю 2н. HCl осадок частично растворяется. Под микроскопом видны желтоватые глыбки ещё не разложившегося урата аммония и вновь образовавшиеся кристаллы мочевой кислоты в виде удлиненных призм. Зарисовать. Отложение кристаллов мочевой кислоты в организме (мочевые камни, подагрические узлы и т.д.) происходит при увеличении кислотности. Написать схему выделения мочевой кислоты из её соли.

Опыт 7. Реакция восстановления индиго глюкозой. К одной капле 0,5% раствор а индигокармина (растворимое индиго, 5,5 – дисульфоиндиго) и добавить 1 каплю 0,5% раствора глюкозы, 1 каплю 2 н. Na_2CO_3 и 5 капель воды, нагреть до кипения – синий раствор обесцвечивается. Синий индиго восстанавливается до белого индиго. При встряхивании и при соприкосновении раствор краснеет, а затем синеет, т.к. индиго снова окисляется. При спокойном

стоянии жидкость вновь обесцвечивается. Переход синего индиго в белое и обратно будет происходить пока в растворе есть глюкоза. Это перенос O_2 воздуха через индиго на глюкозу. Индиго здесь – катализатор. Если в жёлтый щелочной раствор белого индиго опустить полоску белой ткани или нитку пряжи, смоченную водой, нагреть 1, 2 минуты, вынуть из раствора, то на воздухе пряжа позеленеет, а потом синеет. Эта реакция используется для крашения тканей. Эти красители не линяют при стирке. Ниже приведены формулы синего и белого индиго:



Опыт 8. Окисление индиго в изатин. К 2-3 каплям раствора индигокармина добавить 1-2 капли концентрированной HNO_3 . На холоду или при слабом нагревании синяя окраска жидкости переходит в коричневато-жёлтую. Объяснить причину изменения окраски раствора и напишите уравнение реакции.

Контрольные вопросы, вопросы для самостоятельной работы:

1. Из каких гетероциклов состоит молекула пурина?
2. Написать формулы двух форм мочевиной кислоты.
3. Пуриновые нуклеиновые основания: аденин и гуанин, их формулы.
4. Написать формулы нуклеозидов и нуклеотидов, входящих в состав нуклеиновых кислот.

Литература:

1. Л.Б.Дзарева Руководство к проведению лабораторных занятий по органической химии. Владикавказ, 2017
2. Э.Т.Оганесян Органическая химия. М. «Академия», 2011
3. В.Л.Белобородов, С.Э.Зурабян, А.П.Лузин, Н.А.Тюкавкина. Органическая химия. Специальный курс. – М.:Дрофа, 2008.

Тестовые задания к работе №19.

1. Аденин и гуанин, входящие в состав нуклеиновых кислот, являются
 - а) пуриновыми основаниями
 - б) пиримидиновыми основаниями
2. В нуклеозидах связь между остатками углеводов и гетероциклами:
 - а) амидная;
 - б) О-гликозидная;
 - в) N-гликозидная;
 - г) сложно-эфирная;
3. Химическая классификация алкалоидов основана на:
 - а) химических свойствах;
 - б) фармакологической активности;

- в) природе функциональных групп;
г) природе гетероцикла;
- 4.** Нуклеиновые кислоты – это:
- а) полипептиды
б) полинуклеотиды
- 5.** Мочевая кислота – это
- а) 2,6-дигидроксипурин;
б) 2,8-дигидроксипурин
в) 2,6,8- тригидроксипурин
- 6.** Аденин – это:
- а) 6-аминопурин
б) 2-амино-6-гидроксипурин
- 7.** Гуанин – это:
- а) 6-аминопурин
б) 2-амино-6-гидроксипурин
- 8.** Аденин и гуанин проявляют свойства:
- а) слабо-кислые
б) слабо-основные
в) амфотерные
- 9.** Соли мочевой кислоты называются:
- а) оксалаты
б) ураты
в) уреиды
- 10.** Ксантин – это система, в которой сконденсированы
- а) пиримидин и имидазол
б) пиримидин и пиразол
в) пиридин и бензол
г) пиридин и пирролидин
- 11.** Кофеин – это
- а) 3,7-диметилксантин;
б) 1,3,7-триметилксантин;
в) 1,3-диметилксантин.
- 12.** Теобромин - это
- а) 3,7-диметилксантин;
б) 1,3,7-триметилксантин;
в) 1,3-диметилксантин.
- 13.** Теофиллин – это
- а) 3,7-диметилксантин;
б) 1,3,7-триметилксантин;
в) 1,3-диметилксантин.
- 14.** Хинолин – это система, в которой сконденсированы кольца
- а) бензола и пиридина
б) бензола и пиррола
в) бензола и пиперидина
г) бензола и пирролидина

15. Индол –это система, сконденсированы кольца

- а) бензола и пиридина
- б) бензола и пиррола
- в) бензола и пиперидина
- г) бензола и пирролидина

Ответы: 1-а; 2-в; 3-г; 4-б; 5-в; 6-а; 7-б; 8-в; 9-в; 10-а; 11-б; 12-а; 13- в; 14- а; 15- б.

Вопросы к модулю №5. Гетероциклы

1. Пятичленные гетероциклы с одним гетероатомом: пиррол, фуран, тиофен.

Строение, номенклатура, кислотнo-основные свойства, ацидофобность. Ароматичность: реакции электрофильного замещения, ориентация замещения. Восстановление. Фурфурол, фурацилин – семикарбазон-5-нитрофурфурола. Индол, индолилуксусная кислота. Порфин – тетрапиррольная ароматическая система.

2. Пятичленные гетероциклы с двумя гетероатомами: пиразол, имидазол, тиазол, оксазол. Кислотно-основные свойства, образование ассоциатов. Ароматичность: реакции электрофильного замещения. Пиразолон, его таутомерия, лекарственные средства на его основе: антипирин, анальгин, бутадиион. Производные имидазола: гистидин, гистамин, бензимидазол, дибазол, структура пенициллиновых антибиотиков.

3. Азины: пиридин, хинолин, изохинолин. Основность пиридина, ароматичность: реакции электрофильного замещения, ориентация замещения в пиридине и хинолине. Синтез хинолина по Скраупу.

4. Реакции нуклеофильного замещения в пиридине. Гомологи пиридина – пиколины, их окисление. Никотиновая кислота, ее амид – витамин РР. НАД⁺, НАДФ⁺. Гидразид изоникотиновой кислоты – изониазид, фтивазид. Пиперидин, его основность. 8 –Гидроксихинолин (оксин), 8-гидрокси-5-нитрохинолин (5-НОК), энтеросептол. Папаверин.

5. Диазины: пиримидин, пиразин, придазин. Пиримидин, его основность. Производные пиримидина: урацил, тимин, цитозин – компоненты нуклеозидов. Лактам-лактимная таутомерия.

6. Барбитуровая кислота: получение, лактам-лактимная таутомерия, кетонольная таутомерия, кислотные свойства. Производные барбитуровой кислоты: барбитал, фенobarбитал. Тиамин, оксазин, феноксазин, тиазин, фенотиазин, аминотиазин.

7. Пурин, ароматичность, химические свойства. Производные пурина: гипоксантин, ксантин, мочева́я кислота, аденин, гуанин. Лактам-лактимная таутомерия. Кислотные свойства мочевой кислоты, ее соли (ураты). Метилированные ксантины: кофеин, тефиллин, теобромин.

8. Пиран: неустойчивость α- и γ-пиранов, α- и γ-пираны. Соли пирилия, их ароматичность. Бензопираны: хромон, кумарин, флаво́н и их

гидроксипроизводные. Флавоноиды: лютеолин, кверцетин, рутин. Флаван и его гидроксипроизводные – катехины. Антоцианидины и антоцианы. Токоферол (витамин Е).

9. Нуклеиновые кислоты: нуклеиновые основания пуринового и пиримидинового ряда. Нуклеозиды пуриновые и пиримидиновые: строение, номенклатура. Нуклеотиды: строение, номенклатура. РНК и ДНК: структурные уровни, связи, их стабилизирующие.

Литература:

1. Л.Б. Дзараева Руководство к проведению лабораторных занятий по органической химии. Владикавказ, 2017.
2. Э.Т.Оганесян Органическая химия. М. «Академия», 2011.
3. Под ред. Н.А. Тюкавкиной. Органическая химия. Специальный курс.– М.: Дрофа, 2006.

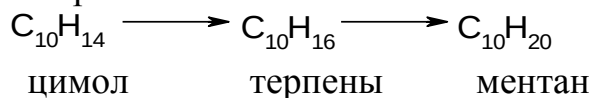
Занятие 23

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 20

ТЕМА: НЕОМЫЛЯЕМЫЕ ЛИПИДЫ: ТЕРПЕНОИДЫ. СТЕРОИДЫ.

I. Терпены – это углеводороды общей формулы $(C_5H_8)_n$, $n = 2, 3, \dots$, и их кислородсодержащие производные (терпеноиды). Терпены содержатся в эфирных маслах растений, молекулы их состоят из изопреноидных групп, не оставляют жирных пятен на бумаге. Получают их путем перегонки с водяным паром различных частей растений: цветов, листьев, корней, семян. Скипидар – простейшее

эфирное масло (терпентинное масло), т.к. его получают из терпентина (живицы) – пахучей смолы, вытекающей из надрезов хвойных деревьев. Запах его обусловлен наличием в нем терпена – пинена.



Студент должен знать:

1. Терпены - это неомыляемые липиды.
2. Доказательство неопредельности терпенов.
3. Легкую окисляемость терпенов.
4. Активирование кислорода терпенами.
5. Дегидратацию терпингидрата.
6. Качественные реакции на бромкамфору.

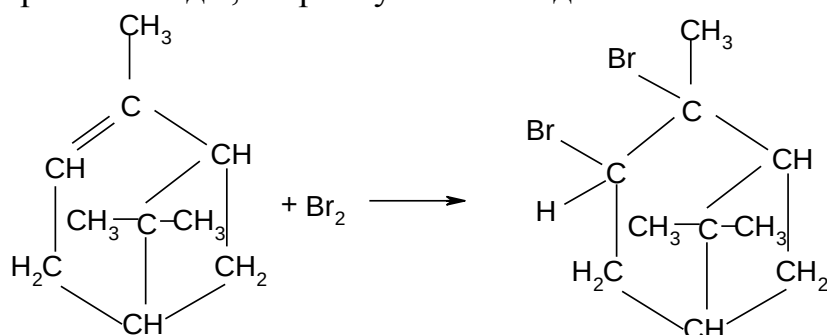
Студент должен уметь:

1. Доказывать неопределенность терпенов, их легкую окисляемость.
2. Записывать уравнения реакций этих свойств.
3. Записывать уравнение реакции дегидратации терпингидрата, приводящее к смеси терпинеолов α и β .
4. Записывать уравнение реакции восстановления бромкамфоры до борнеола

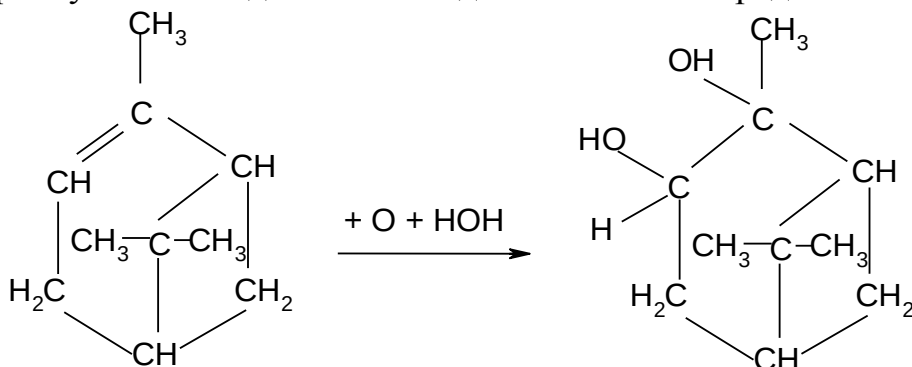
Оборудование: пробирки, пипетки.

Реактивы: Скипидар, бромная вода, 0,1н. KMnO_4 , 0,5%-ный крахмальный клейстер, 0,5 н. KI , к. H_2SO_4 , 30% NaOH , терпингидрат, 5% р-р хлорамина, хлорформ, бромкамфора.

Опыт 1. Доказательство неопределенности терпенов. К 1 капле скипидара добавить 2 капли бромной воды, встряхнуть. Наблюдения записать в тетрадь.

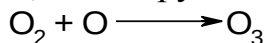


Опыт 2. Легкая окисляемость терпенов – вторая качественная реакция на неопределенность. К 1 капле 0,1н. KMnO_4 в 5каплях воды добавить 1 каплю скипидара, встряхнуть. Наблюдения и выводы записать в тетрадь.



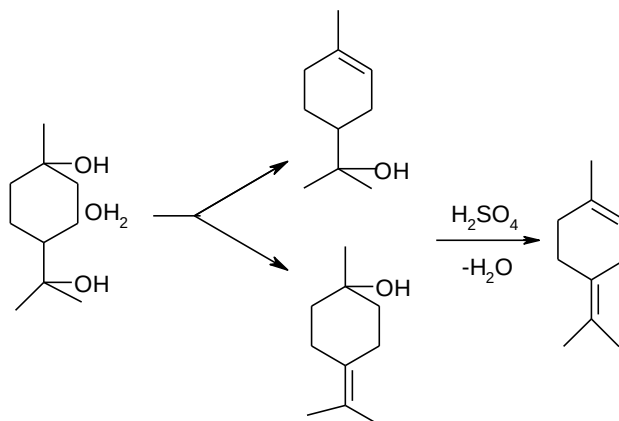
Опыт 3. Активирование кислорода терпенами. К 1 капле 0,5 %-го р-ра крахмального клейстера добавить 1 каплю 0,5н. KI и 1 каплю скипидара, встряхнуть – появляется темно – фиолетовое окрашивание, постепенно переходящее в синее, что указывает на выделение свободного иода вследствие окисления иодида калия.

Терпены легко окисляются O_2 воздуха по месту двойной связи, образуя перекиси, которые легко разлагаются, активируя кислород, дающий озон:

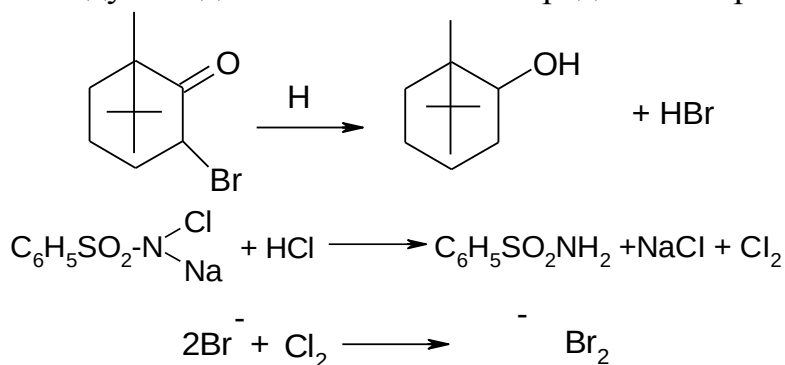


Активный кислород качественно определяется по выделению иода при добавлении KI .

Опыт 4. Дегидратация терпингидрата – моногидрата 1,8 ментандиола, который является спиртом и может дегидратироваться с образованием непредельного соединения – терпена с приятным запахом, непредельность которого легко установить: поместить в пробирку 2 лопаточки терпингидрата, прилить 2 мл воды и нагреть до кипения. Охладить раствор и добавить несколько капель конц. серной кислоты. Ознакомиться с запахом продукта и помутнением раствора. На первой стадии образуются α -терпинеол и β -терпинеол, а затем они превращаются в терпинолен. Данная реакция применяется в фарманализе как реакция, подтверждающая подлинность терпингидрата.



Опыт 5. Изучение качественных реакций на бромкамфору. Качественные реакции на бромкамфору основаны на отщеплении атома брома и перевод его либо в летучее соединение меди (проба Бельштейна), либо в свободный бром. Последняя реакция проводится в присутствии сильного окислителя – хлорамина в среде соляной кислоты: растворить 2 лопаточки бромкамфоры в 2 мл этанола. Доказать наличие брома пробой Бельштейна. К полученному спиртовому раствору добавить 1 мл 30% раствора NaOH и 1 лопаточку цинковой пыли. Прокипятить смесь в течение 3-4 минут, охладить, отфильтровать от остатков цинка, фильтрат нейтрализовать соляной кислотой до слабо-кислой реакции (pH=5), затем прилить 1 мл 5% раствора хлорамина и 1 мл хлороформа, хорошо перемешать. В какой цвет окрасился хлороформенный слой? При восстановлении бромкамфоры образуется борнеол и бромистый водород, а при действии соляной кислоты и хлорамина выделяется свободный бром, который меняет окраску хлороформа. Данная реакция рекомендуется для качественного определения бромкамфоры.



1. Л.Б.Дзараева Руководство к проведению лабораторных занятий по органической химии. Владикавказ, 2017.

2. Э.Т.Оганесян Органическая химия. М. «Академия», 2011.
3. Под ред. Н.А.Тюкавкиной. Органическая химия.– М.: Дрофа, 2006.

Занятие 24

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 20

ТЕМА: НЕОМЫЛЯЕМЫЕ ЛИПИДЫ СТЕРОИДЫ.

II. Стероиды – это большая группа природных соединений как животного, так и растительного происхождения, имеющая общий углеродный скелет. В основе стероидов лежит полициклическая система гонана. Стероиды делятся на следующие группы: стерины, желчные кислоты, кортикостероиды (гормоны коры надпочечников), женские половые гормоны, мужские половые гормоны, агликоны сердечных гликозидов. Соединения каждой из перечисленных групп имеют свои структурные особенности, определяющие их специфическую биологическую активность.

Студент должен знать

1. Функциональные группы кортикостероидов.
2. Общие реакции на терпены и стероиды.
3. Какие реакции используются для обнаружения терпингидрата, бромкамфоры, кортикостерона ацетата, преднизолон.
4. Как из серии предложенных веществ выбрать скипидар и доказать его непредельный характер?
5. Как из серии предложенных веществ выбрать стероиды и определить, есть ли среди них кортикостериды?

6. Особенности каждого подкласса стероидов.

Студент должен уметь:

1. Из серии предложенных веществ выбрать по запаху камфору и бромкамфору по запаху и определить, где какое вещество?
2. Из серии предложенных веществ выбрать скипидар и открыть его.
3. Отличить растворы глюкозы, сахарозы, спиртовой раствор преднизолон раствором Фелинга.
4. Обнаружить кетогруппу в кортикостероидах.
5. Обнаружить альфа-кетольную группу в кортикостероидах.

Опыт 6. Изучение свойств кортикостероидов. Кортикостероидыгормоны коры надпочечников всегда содержат кетогруппу в положении 3, свободную или этерифицированную группу – COCH_2OH – в положении 17 и одну или две двойные связи в кольце «А» стеранового ядра. Это определяет общность их химических свойств.

А. Обнаружение кетогруппы: к 0,5 мл спиртового раствора любого кортикостероида прибавить 0,5 мл раствора сульфата фенилгидразина и нагреть на

водяной бане в течение 7-10 минут. В результате реакции конденсации должен образоваться продукт желтого цвета.

Б. Обнаружение альфа-кетольной группы – COCH_2OH : к 0,5 мл спиртового раствора преднизона или преднизолона добавить 0,5 мл реактива Фелинга и нагреть на водяной бане. В результате окисления альфа-кетольной группы до карбоксильной выделяется красный осадок оксида меди (I).

В. Обнаружение двойных связей: к 0,5 мл спиртового раствора любого кортикостероида добавить 0,5 мл спиртового раствора брома (светло-желтого цвета), хорошо перемешать. Объяснить, почему исчезает окраска брома.

Этими реакциями Вы будете пользоваться при анализе производных кортикостероидов.

Опыт 7. Общая реакция на стероиды (реакция Либермана-Бурхарда): поместить на предметное стекло несколько кристаллов стероида, добавить 3 капли уксусного ангидрида и 2 капли конц. H_2SO_4 , перемешать стеклянной палочкой. Через 1-2 минуты должно появиться желтое окрашивание.

Внимание! Препараты стероидов дают с конц. серной кислотой окраски разных цветов – это свойство используется в фармакоанализе.

Контрольные вопросы, вопросы для самостоятельной работы:

1. Дать определение понятиям «терпены» и «стероиды». Что роднит и что различает эти соединения?

2. Общие реакции на терпены.

3. Указать асимметрические атомы углерода в формулах лимонена, пинена, камфоры.

4. Какие соединения образуются из пинена при стоянии под действием O_2 воздуха и как их обнаружить?

5. Как реагирует камфора с а) гидроксиламином; б) бисульфитом натрия; в) фенилгидразином; г) семикарбазидом.

6. Какие вещества в промышленности получают из пинена?

7. Особенности кортикостероидов. Обнаружение в них кетогруппы, кетоспиртовой группы и двойных связей. Какие из реакций на кортикостероиды характерны и для других стероидов?

8. Общая реакция на стероиды – реакция Либермана-Бурхарда.

Литература:

1. Л.Б.Дзарева Руководство к проведению лабораторных занятий по органической химии. Владикавказ, 2017

2. Э.Т.Оганесян Органическая химия. М. «Академия», 2011

3. Под ред. Н.А.Тюкавкиной. Органическая химия. Специальный курс. – М.: Дрофа, 2008

Тестовые задания к работе №20.

1. Сколько изопреновых фрагмента содержат дитерпены:

а) 2

б) 3

в) 4

г) 6

- 2.** Камфора относится к
- а) монотерпенам
 - б) дитерпенам
 - в) сесквитерпенам
 - г) тритерпенам
- 3.** Провитамином витамина А считается:
- а) γ – каротин
 - б) β – каротин
 - в) α – каротин
- 4.** Сколько изопреновых фрагмента содержат тритерпены:
- а) 2
 - б) 3
 - в) 4
 - г) 6
- 5.** Главной составной частью скипидара является:
- а) лимонен
 - б) терпинен
 - в) α – пинен
 - г) камфен
- 6.** К ациклическим терпенам относятся:
- а) гераниол
 - б) цитронеллол
 - в) цитронеллаль
 - г) лимонен
 - д) терпинены
- 7.** К моноциклическим монотерпенам относятся:
- а) гераниол
 - б) α -терпинен
 - в) пинен
 - г) цитронеллаль
 - д) лимонен
 - е) α -ионон
- 8.** К бициклическим монотерпенам относятся:
- а) гераниол
 - б) цитронеллол
 - в) пинены
 - г) камфора
 - д) лимонен
 - е) терпинены
- 9.** К сесквитерпенам относится:
- а) пинены
 - б) камфора
 - в) лимонен
 - г) фарнезол
- 10.** К дитерпенам относятся:

- а) фитол
- б) камфора
- в) цис- и транс- ретиналь
- г) фарнезол

11. К тритерпенам относятся:

- а) фитол
- б) камфора
- в) сквален
- г) борнеол

12. Сколько изопреновых фрагмента содержат сесквитерпены:

- а) 2
- б) 3
- в) 4
- г) 5
- д) 6

13. К структурным особенностям сердечных гликозидов относятся:

- а) ароматический характер кольца А;
- б) наличие фенольного ОН у атома С-3 и С-14;
- в) наличие ненасыщенного лактонного кольца в положении 17 гонановой системы;
- г) β -гидроксильная группа у атома С₁₁.
- д) наличие разветвленного алкильного радикала С₈-С₁₀ в положении С₁₇.

14. К структурным особенностям кортикостероидов относятся:

- а) ароматический характер кольца А;
- б) наличие ненасыщенного лактонного кольца в положении 17 гонановой системы;
- в) β -гидроксильная группа у атома С₁₁.
- г) наличие винилкетонного (С-3 – С-5) фрагмента
- д) кетонные группы у атомов С-3 и С-21.

15. К структурным особенностям эстрогенов относятся:

- а) ароматический характер кольца А;
- б) наличие фенольного ОН у атома С-3;
- в) наличие ненасыщенного лактонного кольца в положении 17 гонана.
- г) β -гидроксильная группа у атома С₁₁.
- д) наличие разветвленного алкильного радикала С₈-С₁₀ в положении С₁₇.

16. К структурным особенностям андрогенов относятся:

- а) ароматический характер кольца А;
- б) наличие ненасыщенного лактонного кольца в положении 17 гонана;
- в) β -гидроксильная группа у атома С₁₁.
- г) наличие кислородсодержащих функциональных групп (вторичной спиртовой или кетонной) у атомов С-3 и С-17.

17. В основе мужских половых гормонов лежит полициклическая система

- а) андростана
- б) декалина
- в) холана

г) прегнана

д) генина

18. В основе женских половых гормонов лежит полициклическая система

а) андростана

б) декалина

в) холана

г) прегнана

д) генина

е)эстрана

19. В основе желчных кислот лежит полициклическая система

а) андростана

б) декалина

в) холана

г) прегнана

д) генина

20. В основе кортикостероидов лежит полициклическая система

а) андростана

б) декалина

в) холана

г) прегнана

д) генина

е)эстрана

Ответы: 1- в; 2-а; 3-б;4-г; 5-в; 6-а,в,г; 7-б,г,е; 8-в,г; 9-г;10-а;11-г; 12-г;13-б,в; 14-в,г,д; 15- а,б; 16-г; 17-а; 18- е; 19- в; 20-г;

Занятие 25

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 21.

ТЕМА: АЛКАЛОИДЫ.

Алкалоиды - это сильнодействующие вещества растений основного характера, в состав которых входят азотсодержащие гетероциклы, обуславливающие их основной характер. Происхождение названия: «алкалоид»- подобный щелочи. Алкалоиды обладают сильным физиологическим действием, поэтому на их основе созданы ценные лекарственные препараты.

Студент должен знать:

1. Что такое алкалоиды? Признаки классификации алкалоидов.

2. Общие реакции на алкалоиды. На каких свойствах алкалоидов основаны реакции их осаждения и окрашивания?

3. Экстракцию -метод выделения алкалоидов из растительного сырья.

Студент должен уметь:

1. Проводить общие и некоторые частные реакции на алкалоиды.

2. Извлекать алкалоиды из растительного сырья методом экстракции.

3. Из предложенных соединений выбрать алкалоиды.

Оборудование: Пробирки, предметные стекла, пипетки, кварцевая лампа

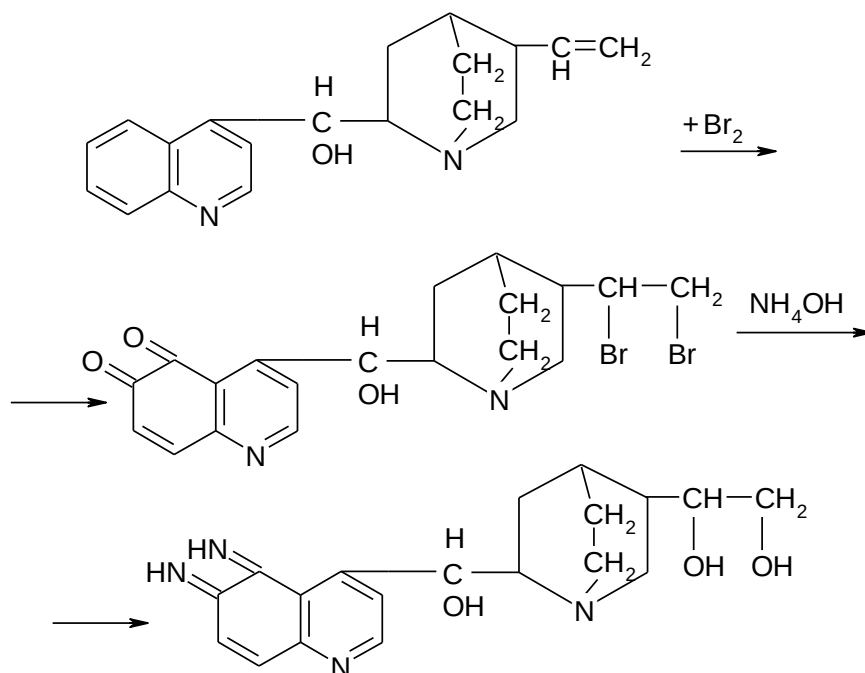
Реактивы: 2н. H_2SO_4 , 1%-ный р-р солянокислого хинина, р-р I_2 в KI , 0,5 %-ный р-р танина, насыщ. р-р пикриновой к-ты, 2н. NaOH , 2н. р-р NH_4OH , хлороформ, бромная вода.

Опыт 1. Общие реакции на алкалоиды. К одной капле 1%-ного раствора солянокислого хинина добавить 5 капель воды. 3 капли полученного раствора нанести на предметное стекло на некотором расстоянии друг от друга. К первой капли добавить сбоку 1 каплю I_2 в KI , ко второй 1 каплю 0,5%-ного раствора танина, к третьей – 1 каплю насыщенного раствора пикриновой кислоты. Везде выпадают осадки. Наблюдения записать в тетрадь.

Опыт 2. Отношение к растворителям солей алкалоидов и их свободных оснований. К оставшемуся раствору хлористоводородной соли хинина добавить 1 каплю 2н. NaOH – выделяется белый осадок свободного хинина нерастворимого в воде. Добавить в пробирку 8 капель хлороформа, взболтать, дать отстояться полученной эмульсии примерно 10 минут. Одну каплю водного слоя над хлороформом нанести на предметное стекло, добавить 1 каплю насыщенного раствора пикриновой кислоты, убедиться, что в подщелочённом водном растворе хинина нет (осадка нет). Добавить в пробирку 2 капли 2н. H_2SO_4 встряхнуть. Записать наблюдения и схему реакции. Дав смеси отстояться, вновь взять 1 каплю водного раствора и поместить на предметное стекло, добавить 1 каплю насыщенного раствора пикриновой кислоты. В подкисленном водном растворе вновь появился хинин, который в виде сернокислой соли хорошо растворим в воде и не растворим в хлороформе. Сохранить раствор для следующего опыта.

Опыт 3. Флуоресценция разбавленных растворов сернокислого хинина. К отстоявшемуся в пробирке раствору сернокислого хинина добавить воду почти доверху и взболтать – появляется слабая синяя флуоресценция, которую лучше наблюдать сверху в толстом слое жидкости при освещении сбоку не очень ярком. При подкислении соляной кислотой или подщелачивании раствора флуоресценция пропадает. Проявляется сильнее при УФ освещении.

Опыт 4. Реакция хинина с бромной водой и аммиаком. (талейохинная проба). К одной капле 1% -ного раствора солянокислого хинина добавить 5 капель воды и 2 капли насыщенного раствора бромной воды, а затем 1 каплю 2н. NH_4OH появляется изумрудно-зелённая окраска.



Все приведённые реакции – это частные реакции на алкалоиды, которые используются в судебно-медицинской экспертизе, после того как проведены общие реакции на алкалоиды и установлено их наличие.

Опыт 5. Выделение алкалоидов табака: поместить в пробирку измельченные листья табака так, чтобы высота слоя была 1 см. Залить сырье 3-4 мл разбавленной соляной кислоты и нагревать на кипящей водяной бане 10-15 минут. Отфильтровать, фильтрат поделить на 3 части: к первой добавить раствор NaOH до слабо-щелочной среды, ко второй – раствор танина, к третьей – раствор пикриновой кислоты. В каждой из пробирок должен образовываться осадок. (так как алкалоиды не подвергались очистке, цвет осадков может быть темным. В каком случае осадок соответствует свободным алкалоидам, а в каком – их солям.

Реакции осаждения основаны на образовании алкалоидами нерастворимых солей. Солеобразование с танином используется для оказания первой помощи при отравлении алкалоидами: пострадавшему дают для питья раствор танина или крепкий чай, также содержащий дубильные вещества. Алкалоиды при этом превращаются в организме в нерастворимый, а потому малоядовитый осадок.

Контрольные вопросы, вопросы для самостоятельной работы:

1. Какие общие реакции на алкалоиды вам известны?
2. Строение молекулы хинина.
3. Качественные реакции на хинин.

Литература:

1. Л.Б.Дзарева Руководство к проведению лабораторных занятий по органической химии. Владикавказ, 2017
2. Э.Т.Оганесян Органическая химия. М. «Академия», 2011, с.409.
3. Под ред. Н.А.Тюкавкиной. Органическая химия. Специальный курс. – М.: Дрофа, 2008. с.228.

Тестовые задания к работе №21.

1. Алкалоиды – это производные
 - а) кислородсодержащих гетероциклов
 - б) серусодержащих гетероциклов
 - в) фосфорсодержащих гетероциклов
 - г) азотсодержащих гетероциклов
2. В состав молекулы хинина входят кольца гетероциклов
 - а) хинолин
 - б) изохинолина
 - в) хинуклидин
 - г) пиридина
3. В состав молекулы папаверина входит кольцо:
 - а) изохинолина
 - б) пиридин
 - в) хинолина
4. Кокаин в своем составе имеет асимметрических атомов углерода
 - а) 1 б) 2 в) 3 г) 4
5. Исходным веществом для синтеза никотиновой кислоты служит:
 - а) кониин
 - б) никотин
 - в) β -пиколин
 - г) анабазин
6. Кониин относится к ряду:
 - а) пиридина
 - б) тропана
 - в) пиперидина
 - г) изохинолина
7. Толеохинная проба – это проба на
 - а) хинин
 - б) никотин
 - в) атропин
8. К пуриновым алкалоидам относятся
 - а) кофеин
 - б) теofilлин
 - в) теобромин
 - г) морфин
9. Структурную основу никотина и анабазина составляет
 - а) хинолин
 - б) изохинолин
 - в) хинуклидин
 - г) пиридин
10. В состав молекулы алкалоида никотина входят гетероциклы
 - а) пирролидин
 - б) изохинолин
 - в) хинуклидин

г) пиридин

11. В состав молекулы алкалоида анабазина входят гетероциклы

а) пирролидин

б) изохинолин

в) пиперидин

г) пиридин

12. Наличие у азота пары электронов является причиной проявления алкалоидами:

а) кислотных свойств

б) основных свойств

в) электрофильных свойств;

г) амфотерных свойств;

13. Кофеин – это

а) 3,7-диметилксантин;

б) 1,3,7-триметилксантин;

в) 1,3-диметилксантин.

14. Теобромин – это

а) 3,7-диметилксантин;

б) 1,3,7-триметилксантин;

в) 1,3-диметилксантин.

15. Теофиллин – это

а) 3,7-диметилксантин;

б) 1,3,7-триметилксантин;

в) 1,3-диметилксантин.

Ответы: 1-г; 2-а, в; 3-а; 4-г; 5-в; 6-в; 7-а; 8-а, б, в; 9-г; 10-а, г; 11-в, г; 12-б; 13-б; 14-а; 15-в;

Вопросы к модулю № 6 Терпены. Стероиды. Алкалоиды

1. Терпены: классификация,

2. Ациклические монотерпены: мирцен, оцимен; кислородсодержащие производные: гераниол, нерол, линалоол, цитраль.

3. Моноциклические монотерпены: дипентен, терпинены, фелландрены. Кислородсодержащие моноциклические терпены: спирты, кетоны, пероксиды, оксиды. Нахождение в природе, применение.

4. Ментан и его производные. Ионы, ионы.

5. Бициклические монотерпены: классификация, основные представители, нахождение в природе, применение.

6. Группа карана, пинана, туйана, камфана. Основные представители.

7. Тетратерпены: каротиноиды, витамины группы А: сырьевые источники, применение. Витамины группы К (филлохиноны, менахиноны). Природные источники, биологическая активность.

8. Сесквитерпены: ациклические (фарнезен, фарнезол), циклические (цингиберен, гвайазулен, хамазулен).

9. Простагландины, их строение, биологическая активность.
10. Стероиды: общие принципы строения. Стереои́зомерия: цис-, транс-сочленение циклогексановых колец. Родоначальные углеводороды стероидов: эстран, андростан, прегнан, холан, холестеран.
11. Производные холестерана (стерины): холестерин, эргостерин, витамины Д.
12. Желчные кислоты: строение (структурные особенности), биологическая роль.
13. Стероидные гормоны: кортикостероиды, половые гормоны (гестагены, эстрогены, андрогены).
14. Сердечные гликозиды: агликоны сердечных гликозидов, общие принципы строения. Распространение в природе, биологическая роль.
15. Алкалоиды: классификация, номенклатура.
16. Алкалоиды группы пиридина и пиперидина: никотин, анабазин
17. Алкалоиды группы хинолина: хинин, хинуклидин.
18. Алкалоиды группы изохинолина: наркотин, папаверин, кодеин, морфин, героин.
19. Алкалоиды группы тропана: атропин, кокаин.
20. Алкалоиды группы пурина: кофеин, теобромин, теофиллин.

СОДЕРЖАНИЕ

	Стр.
Введение.	1
Занятие №1. Правила техники безопасности. Классификация, изомерия и номенклатура органических соединений	4
Занятие №2. Лабораторная работа №1 Качественный элементный анализ органических соединений	11
Занятие №3. Лабораторная работа №2 Предельные, непредельные углеводороды.	17
Занятие № 4. Лабораторная работа №3 Ароматические углеводороды	24
Занятие № 5. Спектральная идентификация углеводородов.	29
Занятие № 6. Лабораторная работа №4 Галогенопроизводные углеводородов.	34
Занятие № 7. Лабораторная работа №5 Спирты и простые эфиры	39
Занятие № 8. Лабораторная работа №6 Фенолы	49
Занятие № 9. Лабораторная работа №7 Альдегиды и кетоны	54
Занятие №10. Лабораторная работа №8 Алифатические карбоновые кислоты и их производные. Омыляемые липиды. Мыло	60
Занятие № 11. Лабораторная работа №9 Ароматические карбоновые кислоты	66
Занятие №12. Спектральная идентификация монофункциональных углеводородов.	70
Занятие №13. Лабораторная работа №10 Алифатические амины	78
Занятие №14. Лабораторная работа №11 Ароматические амины	84
Занятие №15. Лабораторная работа №12 Диазосоединения и азокрасители	89
Занятие № 16. Лабораторная работа №13 Окси- и оксокислоты	96
Занятие № 17. Лабораторная работа №14 Углеводы: моносахариды	101
Занятие № 18. Лабораторная работа №15 Углеводы: ди- и полисахариды	106
Занятие № 19. Лабораторная работа №16 Пятичленные гетероциклы с одним гетероатомом	112
Занятие № 20. Лабораторная работа №17 Пятичленные гетероциклы с двумя гетероатомами	116
Занятие № 21. Лабораторная работа №18 Шестичленные гетероциклы с одним гетероатомом	119
Занятие № 22. Лабораторная работа №19 Гетероциклы с конденсированными ядрами	122
Занятие № 23. Лабораторная работа №20 Неомыляемые липиды: терпеноиды.	129
Занятие № 24. Лабораторная работа №21 Неомыляемые липиды: стероиды.	132
Занятие № 25. Лабораторная работа № 22 Алкалоиды	136