

Документ подписан простой электронной подписью  
Информация о владельце:  
ФИО: Локтионова Оксана Геннадьевна  
Должность: проректор по учебной работе  
Дата подписания: 14.11.2022 14:44:40  
Уникальный программный ключ:  
0b817ca911e6668abb13a50470019e37fc11eabb75e945267ca48b1fda56d089

## **МИНОБРНАУКИ РОССИИ**

**Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего профессионального образования  
«Юго-Западный государственный университет»  
(ЮЗГУ)**

**А.А.Корчевский, Л.М.Миронович**

### **ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ. Ч.1**

Учебное пособие

*Утверждено учебно-методическим советом Юго-Западного  
государственного университета*

Курск 2015

УДК 547 (076.5)

ББК 24.2я7

К 703

Рецензенты:

Доктор фармацевтических наук, профессор, заведующая кафедрой  
общей и биоорганической химии Курского государственного  
медицинского университета

*Е.В. Будко*

Доктор химических наук, профессор кафедры физиологии и химии  
Курской государственной сельскохозяйственной академии

*Л.А. Жукова*

**К 703 Корчевский А.А., Миронович Л.М. Лабораторный практикум по органической химии. Ч.1:** учебное пособие / А.А.Корчевский, Л.М.Миронович; Юго-Зап. Гос. ун-т. Курск, 2015. 103 с.: ил.19. Библиогр.: с 9

**ISBN**

В пособии излагаются основные методы очистки и идентификации органических соединений, а также методики выполнения лабораторных работ по малому практикуму.

Пособие предназначено для студентов, магистрантов и аспирантов химиков-технологов, а также для всех заинтересованных лиц.

**ISBN**

© Юго-Западный государственный университет, 2015

© А.А.Корчевский

Л.М.Миронович, 2015

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие .....	4
Введение .....	5
<b>1 ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ И ОРГАНИЗАЦИИ РАБОТЫ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ.</b> .....	7
1.1 Общие правила работы в лаборатории. ....	7
1.2. Меры предосторожности при работе в лаборатории. . .	9
1.3. Работа с легковоспламеняющимися веществами. ....	9
1.4. Работа со стеклом. ....	10
1.5. Первая помощь при несчастных случаях. ....	10
1.6. Тушение местных загораний и горячей одежды. ....	11
<b>2. ХАРАКТЕРИСТИКА ЛАБОРАТОРНОЙ ПОСУДЫ И ПРАВИЛА РАБОТЫ С НЕЙ.</b> .....	13
2.1. Основная химическая посуда. ....	13
2.2. Сборка химических установок. ....	17
2.3. Мытье и сушка приборов. ....	17
2.4. Правила оформления отчета. ....	18
Вопросы для самопроверки. ....	20
<b>3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ КОНСТАНТ, ИДЕНТИФИКАЦИЯ И ОЧИСТКА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.</b> .....	21
3.1. Хроматографический метод анализа. ....	21
3.2. Определение физических констант органических соединений. ....	33
3.3. Очистка твердых и жидких веществ. ....	41
3.3.1. Перекристаллизация, как метод очистки кристаллических соединений. ....	41
3.3.2. Возгонка (сублимация). ....	44
3.3.3. Экстракция. ....	45
3.3.4. Очистка жидкостей от примесей методом перегонки. .	46
3.3.5. Очистка скипидара от примесей. ....	52
Вопросы для самопроверки. ....	57
<b>4. КАЧЕСТВЕННЫЙ ЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ.</b> .....	58

Вопросы для самопроверки . . . . .	65
5. УГЛЕВОДОРОДЫ. . . . .	66
5.1. Предельные углеводороды. . . . .	66
5.2. Этиленовые углеводороды. . . . .	69
5.3. Ацетиленовые углеводороды. . . . .	73
Вопросы для самопроверки. . . . .	76
6. АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ. . . . .	78
Вопросы для самоподготовки. . . . .	87
7. ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ . . . . .	88
Вопросы для самоподготовки. . . . .	94
8. АМИНЫ. . . . .	95
Вопросы для самопроверки. . . . .	100
ЗАКЛЮЧЕНИЕ. . . . .	101
РЕКОМЕНДАТЕЛЬНЫЙ СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ . . . . .	102

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Лабораторный практикум предназначен для выполнения лабораторных работ по малому практикуму для студентов направления подготовки 020100.62 Химия и специальности 020201.65 Фундаментальная и прикладная химия, а также для всех заинтересованных неспециалистов, желающих познакомиться с основами очистки и идентификации органических соединений, а также с методиками выполнения лабораторных работ малого практикума. Лабораторный практикум отвечает программе курса.

В условиях технического прогресса подготовка квалифицированных химиков приобретает все большее значение. Многоуровневая система высшего образования, требует подготовки бакалавров и специалистов, способных адаптироваться в современных химических лабораториях и могущих работать в смежных отраслях.

Практикум по органической химии повторяет теоретический курс, изложенный на лекциях и классических учебниках по органической химии, среди которых, заслуживает особого внимания учебник профессора В. Ф. Травеня «Органическая химия» в трех томах, изданного в 2013 году. Предлагаемый лабораторный практикум отличается от изданных тем, что в нем большое внимание уделено методам очистки органических соединений, детально рассмотрены вопросы техники безопасности в химической лаборатории, определения чистоты синтезированных соединений методом хроматографии.

Мы надеемся, что данное учебное пособие будет способствовать более глубокому усвоению материала, касающегося очистки синтезированных органических соединений и их идентификации, а также химических свойств и способов получения углеводов и их производных. Авторы не претендуют на исчерпывающую полноту изложенного материала и с благодарностью отнесутся к пожеланиям и критическим замечаниям, которые возникнут у читателей при изучении данного раздела органической химии.

## ВВЕДЕНИЕ

Органическая химия является одним из самых перспективных разделов химии, позволяющих получать новые органические соединения различных классов, проявляющих различные виды биологической активности. Получение новых органических соединений требует фундаментальной подготовки в области выполнения эксперимента.

Основная цель лабораторного практикума заключается в ознакомлении и получении навыков работы с химическим оборудованием, методами и приёмами органической химии. Предложенные лабораторные работы позволяют студентам изучить реакции основных классов углеводородов и их производных.

Лабораторные работы, приведенные в данном учебном пособии, позволяют не только овладеть экспериментальными навыками при работе в лабораториях органического синтеза, но и более глубоко усвоить теоретический материал по отдельным классам органических соединений.

Предлагаемые опыты подобраны таким образом, чтобы студент приобрел навыки экспериментальной работы, получил реальное представление о протекающих химических процессах, развил мышление, мог делать выводы и проявил самостоятельность при выполнении лабораторных работ. При выполнении лабораторного практикума студент более глубоко изучает теоретический материал, учится составлять отчеты.

Лабораторные работы проводятся после изучения соответствующих тем.

Большинство опытов являются пробирочными, за исключением процессов перегонки, очистки и идентификации соединений. Проведение опытов не требует дорогостоящего оборудования и малодоступных реактивов.

Для более глубокого изучения материала приведены вопросы для самопроверки, которые активизируют самостоятельную работу при подготовке к занятиям.

# 1. ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ И ОРГАНИЗАЦИИ РАБОТЫ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ

При работе в химической лаборатории всегда нужно помнить, что многие органические и неорганические соединения в той или иной мере ядовиты, а некоторые из них огнеопасны и взрывоопасны. Поэтому в процессе работы необходимо соблюдать чистоту, следить за тем, чтобы вещества не попадали на кожу, не трогать руками лицо и глаза, не принимать пищу в химической лаборатории, после работы и перед едой тщательно мыть руки. Категорически запрещается работать в химической лаборатории одному. Существует ряд общих правил, выполнение которых строго обязательно

## 1.1. Общие правила работы в лаборатории

- 1) Во время работы в химической лаборатории необходимо соблюдать тишину, порядок, чистоту, рационально организовывать свою деятельность.
- 2) Нельзя приступать к работе без разрешения преподавателя или лаборанта.
- 3) Запрещается находиться в лаборатории одному.
- 4) Каждый студент должен работать на месте, закрепленном за ним, или специально отведенном для данной работы.
- 5) Рабочий стол надо содержать в чистоте, нельзя загромождать его.
- 6) Необходимо экономить газ, воду, электричество, реактивы.
- 7) Работать в лаборатории следует в халате.
- 8) Обращение с химической посудой, реактивами или приборами должно быть аккуратным и осторожным. Во избежание несчастных случаев вследствие возможных выбросов реакционной смеси запрещается заглядывать в пробирки или колбы сверху.
- 9) Нельзя работать с грязной посудой и оставлять ее невымытой.
- 10) Не следует запускать приборы без предварительной проверки. Не оставляйте действующий прибор без присмотра.
- 11) Не выносите из лаборатории приборы, посуду и реактивы.
- 12) Работу с ядовитыми веществами проводите в вытяжном шкафу.

- 13) Соблюдайте меры предосторожности при работе с взрывоопасными и легковоспламеняющимися веществами.
- 14) Не выливайте в раковины остатки кислот, щелочей, огнеопасных жидкостей. Сливайте эти вещества в специальные склянки, помещенные в вытяжном шкафу. Не бросайте в раковину бумагу, песок, другие твердые вещества.
- 15) Растворы, содержащие концентрированные кислоты и щелочи, перед тем, как выливать в канализационную систему, нейтрализуйте. Остро пахнущие и ядовитые вещества должны быть обезврежены химической обработкой или сожжены в специально отведенном месте вне пределов лаборатории, желательно на воздухе.
- 16) Не оставляйте вещества в посуде без этикеток.
- 17) Работайте с кислотами и щелочами только на столах со специальным покрытием.
- 18) Не путайте пробки от склянок, содержащих разные реактивы, во избежание загрязнения веществ.
- 19) При взвешивании сухих реактивов, не высыпайте их прямо на чашку весов.
- 20) Запрещается курить и принимать пищу в лаборатории.
- 21) При возникновении пожара, немедленно выключите газ и электричество во всей лаборатории, уберите из помещения все горючие вещества, засыпьте песком и прикройте одеялом очаг пожара и сообщите дежурному пожарной охраны о случившемся. Усвойте и соблюдайте правила пожарной безопасности.
- 22) Уходя из химической лаборатории обязательно проверьте выключены ли газ, вода и электричество.

## **1.2. Меры предосторожности при работе в лаборатории**

### **1) Работа с ядовитыми веществами:**

- все работы с ядовитыми и горючими газами и парами следует проводить в вытяжном шкафу;
- не закрывайте плотно дверцы и оставляйте их на указанном преподавателем уровне;
- не влезайте в вытяжной шкаф с головой;
- не разбирайте прибор, пока из него под тягой не будет вытеснен водой или воздухом ядовитый газ и пары;



- работая с хлором, бромом и другими ядовитыми веществами необходимо иметь наготове противогаз.

2) Измельчение едких щелочей, натронной извести, йода, хромпика, солей анилина проводите в вытяжном шкафу, и надевайте защитные очки.

3) При обращении с концентрированными кислотами, олеумом и аммиаком следует соблюдать особые меры предосторожности:

- разливать указанные жидкости только через воронку или под тягой;

- при разбавлении концентрированной серной кислоты вливать кислоту порциями в воду и слегка перемешивать;

- не разбавлять олеум водой;

- при растворении концентрированной серной кислоты в воде, при изготовлении хромовой смеси, при смешивании концентрированной серной и азотной кислот можно пользоваться также тонкостенной химической посудой.

4) Не вливайте горячие жидкости в толстостенную посуду и приборы.

5) Работать с бромом следует в вытяжном шкафу, при этом необходимо:

- остерегаться вдыхать его пары, беречь глаза, руки;

- при наливании брома тщательно снимать каплю с края горлышка склянки о край сосуда;

- при переливании брома, надевать резиновые перчатки.

6) При работе с металлическим натрием необходимо соблюдать особую осторожность:

- для защиты лица и головы следует применять очки и экран из органического стекла;

- хранить натрий нужно под слоем керосина в банке, закрытой корковой пробкой;

- резать натрий нужно только на сухой бумаге;

- не бросать обрезки натрия в раковину и не оставлять их на столе открытыми, а сразу же собирать в банку с керосином;

- брать натрий только пинцетом или щипцами.

### **1.3. Работа с легковоспламеняющимися веществами**

В препаративной органической химии часто приходится пользоваться огнеопасными растворителями, такими как спирты,

бензол, ацетон и т.д. Работать с этими веществами нужно особенно осторожно, т.к. их пары могут воспламениться.

- 1) Не держите легковоспламеняющиеся растворители вблизи открытого огня, в теплом месте или вблизи нагревательных приборов.
- 2) Не нагревайте их на открытом огне, на сетке, вблизи огня или открытых сосудах, а только на водяной бане с обратным водяным холодильником.
- 3) Не храните в тонкостенной посуде с плотно закрытой пробкой.
- 4) Не выливайте в раковину.
- 5) Не держите больших количеств на рабочем месте.
- 6) Перегоняйте только на водяной бане с водяным холодильником на специальном лабораторном столе. При работе с эфиром нагревание водяной бани должно быть произведено вдали от места перегонки.
- 7) Не перегоняйте долго хранившийся эфир без предварительной проверки на присутствие пероксидов.
- 8) Если в лаборатории пролито значительное количество легковоспламеняющейся жидкости, то необходимо погасить все горелки и выключить электронагревательные приборы, открыть окна и собрать пролитую жидкость тряпкой или полотенцем.

#### **1.4. Работа со стеклом**

- 1) При разламывании надрезанных напильником стеклянных трубок или палочек необходимо разорвать их так, чтобы не порезать руки краями стекла.
- 2) Вставляя стеклянную трубку, холодильник, капельную воронку, термометр в пробку, следует держать их рукой как можно ближе к вставляемому концу и не вдавливать в пробку, а слегка ввинчивать. В случае применения резиновых пробок следует смазать их глицерином, а затем избыток глицерина снять.
- 3) Нельзя нагревать толстостенную нетермостойкую посуду.

#### **1.5. Первая помощь при несчастных случаях**

- 1) При легких термических ожогах кожу следует обмыть спиртом, а затем смазать глицерином или вазелином. При более сильных

поражениях обожженное место промывают концентрированным раствором перманганата калия и спиртом, а затем смазывают мазью от ожогов (например, сульфединовой эмульсией).

2) При ожогах бромом следует тщательно обмыть пораженное место бензолом или спиртом, а затем 10% раствором тиосульфата натрия. При вдыхании паров брома пострадавшему дают понюхать разбавленный раствор аммиака и выводят на свежий воздух.

3) При ожогах жидким фенолом необходимо растереть побелевший участок глицерином до тех пор, пока не установится нормальный цвет кожи, затем промывают пораженный участок водой и накладывают компресс из ваты или марли, смоченной глицерином.

4) При ожогах крепкими кислотами следует немедленно обмыть обожженное место большим количеством воды, а затем 3%-ным раствором соды или нашатырного спирта.

5) При ожогах крепкими щелочами кожу промывают водой, а затем нейтрализуют 1%-ным раствором борной кислоты. Аммиак почти не действует на кожу, однако при попадании в глаза может вызвать сильные повреждения и даже слепоту.

6) При попадании реактивов внутрь нужно выпить большое количество воды, а также: а) при отравлении кислотами: стакан 2%-ного карбоната натрия; б) при отравлении щелочами: стакан 2%-ной уксусной или лимонной кислоты.

7) При сильном отравлении необходимо вывести пострадавшего на свежий воздух, сделать искусственное дыхание и вызвать врача.

8) При порезах и ранениях осколками стекла в первую очередь необходимо удалить из раны осколки, края раны дезинфицировать 3%-ным спиртовым раствором йода, а затем наложить стерильную повязку. При сильных кровотечениях следует наложить жгут выше раны, вызвать врача и направить пострадавшего в поликлинику.

## **1.6. Тушение местных загораний и горящей одежды**

1) В случае воспламенения горючей жидкости следует погасить все горелки, погасить пламя асбестовым полотенцем или засыпать его песком, или воспользоваться углекислотным огнетушителем.

2) Растворимые в воде огнеопас

ные вещества, такие как спирт, ацетон и другие, можно тушить водой.

3) Если горит малорастворимое в воде вещество (эфир, бензол, скипидар, бензин), то нельзя применять для тушения воду, т.к. пожар может усилиться. Пламя тушат с помощью песка или огнетушителя.

4) В случае воспламенения следует как можно быстрее набросить на пострадавшего халат, пиджак, брезент, или специальное одеяло, которое должно всегда лежать на видном и доступном месте.

## 2. ХАРАКТЕРИСТИКА ЛАБОРАТОРНОЙ ПОСУДЫ И ПРАВИЛА РАБОТЫ С НЕЙ

Химическая посуда очень специфична и многообразна. Работа в химической лаборатории требует постоянного использования химической посуды. Для правильного выполнения различных химических операций необходимо знать устройство и правила работы с химической посудой. Данная глава посвящена изучению основной химической посуды и правилам работы с ней.

### 2.1. Основная химическая посуда

В зависимости от выполняемых операций применяют различную химическую посуду. Широко используют круглодонные колбы: для проведения непосредственно органического синтеза, перегонки различных жидкостей.

Для проведения синтеза используют, в основном, одногорлые, двугорлые, трехгорлые колбы (рис.2в, г). Двух- и трехгорлые колбы очень удобны для одновременного проведения нескольких операций (прибавление второго компонента с использованием капельной воронки, измерением температуры реакционной смеси, использованием обратного холодильника) в процессе органического синтеза.

Для перегонки жидкостей используют специальные круглодонные колбы, например перегонные колбы Антшютца (рис.1а) и колбы Вюрца (рис. 1б, в), колбы Кляйзена (рис.2а), колбы Фаворского (рис.2б) и другие.

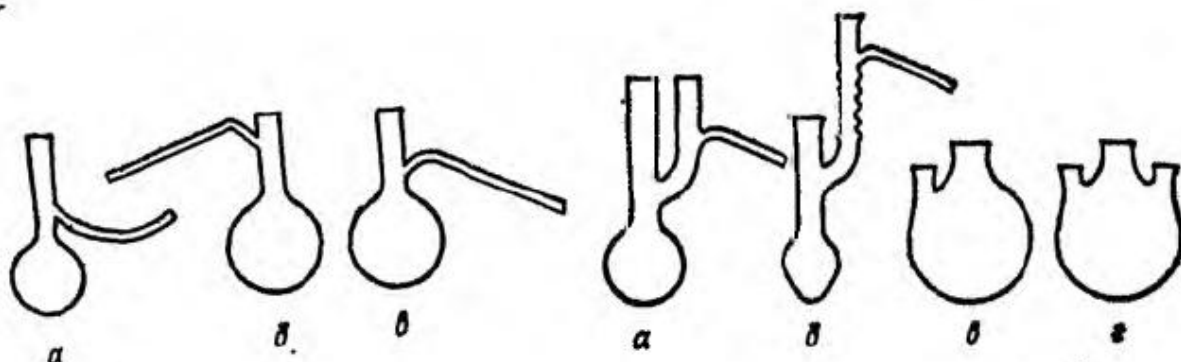


Рис. 1. Колбы: Аншютца (а), Вюрца (б, в)

Рис. 2. Специальные круглодонные колбы: а – Кляйзена; б – Фаворского в – двугорлая; г – трехгорлая

Приведенные колбы используют в зависимости от назначения и физических свойств используемых жидкостей. Так, колбы Антшютца применяют при перегонке быстро застывающих веществ. Колбы Кляйзена и Фаворского применяют при перегонке жидкостей в вакууме. Для этого в колбах предусмотрены специальные отводы, куда вставляют капилляр, через который идет сообщение с воздухом и реакционной колбой, для предотвращения ее разрушения в результате возникающего вакуума при вакуумной перегонке.

Если же в лаборатории отсутствуют колбы Антшютца, Вюрца, Кляйзена, Фаворского, то для проведения органического синтеза или перегонки используют круглодонные одногорлые колбы с форштоссами (рис. 3). Форштоссы выпускаются в промышленном масштабе и могут быть на шлифах или без шлифов. В случае наличия шлифов перед установкой их обязательно смазывают вакуумным маслом (можно вазелиновым маслом, глицерином) для предотвращения спекания между шлифом форштосса и шлифом горла колбы во время проведения химических операций.

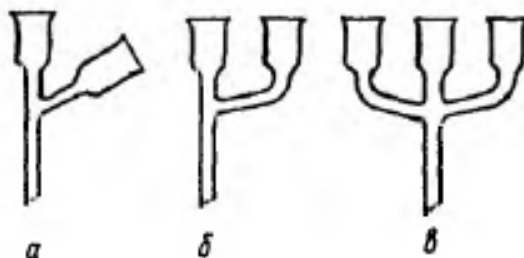


Рис. 3. Форштоссы

Выполнение многих химических операций: органический синтез, перегонка жидкостей, требует возврата растворителя в реакционную колбу (конденсация паров) для поддержания объема растворителя или его удаление из реакционной колбы (охлаждение и конденсация паров). Для осуществления данных операций применяют холодильники различной конструкции (рис. 4).

По своему назначению холодильники бывают прямыми и обратными; воздушными и охлаждаемые водой. Охлаждающими агентами для холодильников являются воздух (воздушный холодильник) и вода (водяной холодильник).

Холодильники называют *обратными*, если конденсирующиеся в них пары жидкости (растворителя) возвращаются в реакционную смесь (рис. 5а). *Прямыми* (нисходящими) называют их в том случае, когда при перегонке конденсат из холодильника поступает в приемник (рис. 5б) и не возвращается в реакционную емкость.

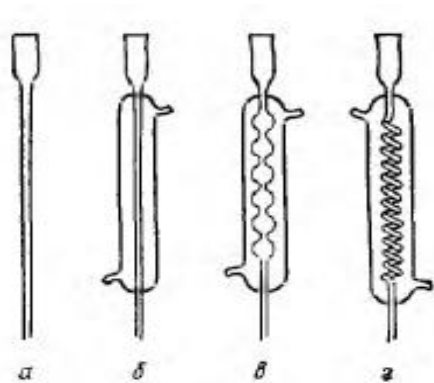


Рис. 4. Холодильники:  
а – воздушный; б – Либиха;  
в – шариковый; г – змеевиковый.

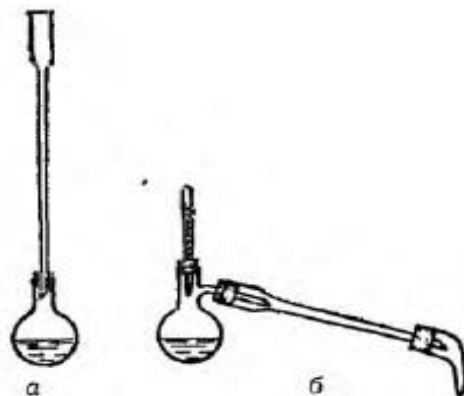


Рис. 5. Применение воздушного холодильника в качестве: а – обратного, б – нисходящего

Наиболее простым холодильником является воздушный, который может применяться в качестве обратного и прямого, при перегонке жидкостей с небольшими температурами кипения. Часто их применяют с водяными холодильниками для жидкостей с температурами кипения  $150^{\circ}\text{C}$  и выше (водяные холодильники вследствие высокого перепада температур могут треснуть) собирая последовательно установку с воздушным холодильником, на который помещают водяной холодильник.

Чаще всего применяют холодильники Либиха. На рисунке 6 приведены примеры применения водяных холодильников Либиха при проведении химических исследований.

В химических лабораториях часто применяют холодильники и других типов – шариковый (рис. 4в) и змеевиковый (рис. 4г). Шариковый холодильник, в основном, используют в качестве обратного холодильника, так как шаровидное расширение внутренней трубки значительно улучшает его охлаждающее действие. Змеевиковый холодильник применяют только как нисходящий для низкокипящих жидкостей и никогда не используют как обратный, в связи с тем, что конденсат, стекающий по изгибам, может быть выброшен из холодильника.

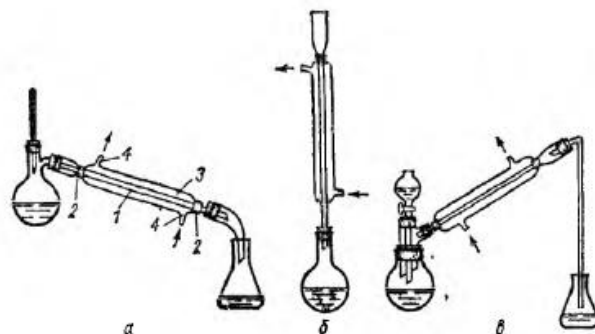


Рис. 6. Применение холодильника Либиха, как нисходящего (а) и как обратного (б, в)

Во избежание аварий при проведении химического процесса необходимо следить за тем, чтобы не прерывался ток охлаждающей воды (напор должен быть постоянным).

Наряду с простой перегонке применяют и фракционную перегонку жидкостей, когда в реакционной смеси получают несколько продуктов реакции, которые кипят при разных температурах (зачастую очень близких) и которые необходимо разделить для их идентификации и получения конкретных органических соединений. В этом случае используют *дефлегматоры* (рис. 7). На рисунке 8 представлена установка для фракционной перегонки.

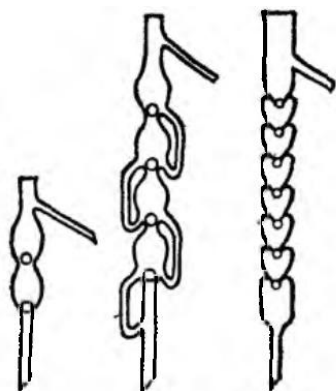


Рис 7. Дефлегматоры

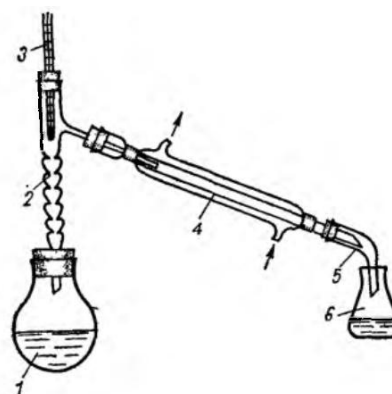


Рис. 8. Прибор для фракционной перегонки. 1 – реакционная колба, 2 – дефлегматор, 3 – термометр, 4 – холодильник Либиха, 5 – аллонж, 6 – приемник



## 2.2. Сборка химических установок

Прежде чем проводить химический эксперимент необходимо собрать установку для проведения химического синтеза или процесса и убедиться в правильности его сборки. Соединять отдельные части прибора надо осторожно во избежание поломки. При наличии шлифов проводить смазку одного из шлифов и при сборе обязательно распределить смазку по всей поверхности соприкасающихся шлифов, осторожно вращая их относительно друг друга. Подгонку резиновых и других пробок, а также отдельных соединений следует производить до закрепления прибора в штативе.

После того как подобраны и собраны основные части прибора, его укрепляют в штативах. Для предотвращения поломок в собранном приборе, необходимо всегда обращать внимание на наличие резиновых (асбестовых или других) прокладок на зажимах и захватах лапок. Крепить приборы следует не за середину горла, а около пробки. Аппаратуру больших размеров нельзя закреплять слишком жестко. Мешалки, дефлегматоры необходимо закреплять строго вертикально. Обязательно проверить работу мешалки и в случае необходимости отцентрировать ее вращение. После окончания сборки установки следует тщательно осмотреть аппаратуру и убедиться в правильности сборки. Включить воду на охлаждение холодильника (при его наличии). После этого можно проводить загрузку компонентов в соответствии с методикой проведения органического синтеза.

## 2.3. Мытье и сушка приборов

Химическая посуда должна быть чистой, так как примеси, находящиеся в химической посуде, могут резко изменить ход синтеза. Необходимо твердо усвоить: химическую посуду следует мыть сразу же по окончании химического эксперимента. Посуда считается чистой, если на ее стенках не образуется отдельных капель и вода оставляет равномерную пленку. Удалить загрязнения со стенок сосудов можно различными методами: механическими, физическими, химическими и т.п.

Если химическая посуда загрязнена растворимыми в воде веществами, то ее можно мыть теплой водой, применяя щетки и

ерши. Для удаления жировых загрязнений лучше мыть посуду струей водяного пара, но этот способ очень длителен и применяется довольно редко. Применяют для мытья горячую воду с поверхностно-активными веществами (моющими порошками, хозяйственным мылом).

Продукты перегонки нефти (парафин, керосин, воск, масло), а также другие нерастворимые органические соединения удаляют с использованием органических растворителей (диэтиловый эфир, ацетон, спирт, бензин, скипидар и др.).

Большинство органических растворителей – огнеопасные жидкости, поэтому работать с ними нужно осторожно, вдали от огня. Загрязненные органические растворители следует собирать в отдельные емкости, а затем очищать перегонкой для повторного использования. Сушат в сушильных шкафах или специальных сушилках, поворачивая химическую посуду вниз для стекания избытка воды.

## 2.4. Правила оформления отчета

В зависимости от проводимого химического эксперимента правила оформления отчета по выполнению лабораторной работы могут отличаться, но в основном студенты должны использовать приведенную схему отчета по выполнению лабораторной работы органического синтеза.

Лабораторная работа № \_\_

тема: « \_\_\_\_\_ »,

дата: \_\_\_\_\_

студент \_\_\_\_\_ факультет \_\_\_\_\_ курс \_\_\_\_\_ группа \_\_\_\_\_

Краткие теоретические сведения.

1. Уравнения реакций:

а) главные реакции; б) побочные реакции:

2. Свойства используемых и получаемых соединений по литературным данным:

мол. масса \_\_\_\_\_, т.пл.  $^{\circ}\text{C}$  \_\_\_\_\_, т. кип.  $^{\circ}\text{C}$  \_\_\_\_\_, плотность \_\_\_\_\_ г/мл, показатель преломления \_\_\_\_\_ (для жидкостей)

3. Особые свойства получаемого препарата, промежуточных продуктов и исходных веществ.

Данные заносят в таблицу 1.

Таблица 1

## Свойства исходных и конечных соединений

Название соединения	Мол. вес, г/моль	$T_{пл}$ ( $T_{кип}$ )	$n_D$ , моль	Масса, г	Объем, мл	Примечание
						Выход

Для проведения экспериментальной части необходимо выполнить расчеты:

- расчеты по химическим уравнениям (теоретическая масса необходимых реагентов для химического синтеза).
- теоретический выход (исходя из количества взятых реагентов).

Результаты занести в таблицу 1.

Описать ход проводимого химического эксперимента. Собрать установку для проведения эксперимента и зарисовать ее в тетрадь.

Получить разрешение преподавателя на проведение синтеза:

” \_\_\_\_\_ ” \_\_\_\_\_ 20\_\_ года.

После этого можно приступать к выполнению химического эксперимента.

Обязательно описать после получения конечного продукта метод очистки, который применялся в конкретном случае (перекристаллизация, перегонка, экстракция и т.д.)

Данные эксперимента заносят в таблицу 1.

После обработки результатов эксперимента сделать вывод.

Работа выполнена

Преподаватель \_\_\_\_\_

*Малый лабораторный практикум*

1 лист - Титульный  
Лабораторная работа № \_\_\_\_\_,  
тема: \_\_\_\_\_,  
дата: \_\_\_\_\_

студент \_\_\_\_\_ факультет \_\_\_\_\_ курс \_\_\_\_\_ группа \_\_\_\_\_

2 лист и далее – Описание опытов:

Опыт № \_\_\_\_\_ « \_\_\_\_\_ »

Цель:

Реактивы и оборудование:

Ход выполнения:

Схема-рисунок установки (если используется):

Уравнения реакций:

а) главные реакции:

б) побочные реакции:

Выводы по работе:

Работа выполнена «\_\_» \_\_\_\_\_ 20 г.

Преподаватель \_\_\_\_\_

**Вопросы для самопроверки**

1. В каких случаях для проведения химических реакций используют одно-, двух-, трехгорлые колбы?
2. Чем отличаются по конструкции колбы Аншютца от колб Вюрца?
3. Чем отличаются по конструкции колбы Клайзена от колб Фаворского?
4. В каких случаях применяют в органическом синтезе форштоссы?
5. Какие холодильники называют обратными? Их применение.

### **3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ КОНСТАНТ, ИДЕНТИФИКАЦИЯ И ОЧИСТКА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

В настоящей главе рассматриваются основные приемы определения физических констант органических соединений, а также методы очистки и идентификации веществ.

Органическое соединение, полученное в результате химического эксперимента, должно быть индивидуальным. Индивидуальность органического соединения подтверждается хроматографическим методом. О чистоте органических веществ также судят и на основании их физических констант.

#### **3.1. Хроматографический метод анализа**

Среди химических, физико-химических методов разделения, анализа, исследований структуры и свойств индивидуальных химических соединений и их сложных смесей ведущее место занимает хроматографии.

Российский ученый Михаил Семенович Цвет (1872-1919 гг) в 1903 году открыл хроматографию при исследовании механизма преобразования солнечной энергии в растительных пигментах и является основателем научного метода - хроматографии. Ученый создал основу многоступенчатого разделения смесей, связав различные варианты хроматографии единственной теорией. В последнее время широко используют инструментальные методы анализа (газовую, жидкостную, высокоэффективную жидкостную хроматографии) для быстрого и качественного анализа воды, почвы, воздуха, биологического материала окружающей среды и разделения смесей.

Хроматографические методы анализа классифицируют по трем основным признакам:

1) по среде, в которой происходит анализ (газовые, жидкостные и газожидкостные);

2) по механизму, который используют при анализе (адсорбционную ионообменную, осадочную, окислительно-восстановительную и другие виды хроматографии);

3) по форме проведения анализа. Может быть выполнен в колонках, на бумаге, в тонком слое сорбента.

Хроматографические методы в зависимости от процесса, положенного в основу разделения веществ, делят на:

- адсорбционную хроматографию, основанную на различной способности компонентов смеси к избирательной адсорбции на сорбенте;
- распределительную хроматографию, базирующуюся на различном распределении растворенных веществ между двумя растворителями, которые не смешиваются;
- ионообменную хроматографию, в основе которой лежит различная способность компонентов смеси к обменной адсорбции;
- осадочную хроматографию, использующую осаждение малорастворимых соединений.

*Газовая хроматография (ГХ).* Газовая хроматография объединяет все хроматографические методы анализа, в которых подвижной фазой является газ. По характеру взаимодействия между сорбентом и веществами, которые разделяют, данный метод относят к разделению нейтральных молекул между сорбентом и газовой фазой. Он может реализоваться либо в разделении их между твердой и газовой фазами, что основано на адсорбции веществ на поверхности твердого носителя (газоадсорбционная хроматография – ГАХ), либо в разделении между жидкой и газовой фазами, базирующееся на растворении веществ в тонком слое жидкой пленки – неподвижной фазы, которая нанесена на пористый инертный носитель (газожидкостная хроматография – ГЖХ).

Газовая хроматография получила развитие с 1952 г., с разработкой данного метода А. Джеймсом и А. Мартином.

*Газовая адсорбционная хроматография.* Разделение компонентов в газоадсорбционной хроматографии проходит за счет процессов адсорбции – десорбции на поверхности твердого носителя – адсорбента при прохождении газовой подвижной фазы.

*Адсорбенты* делят на две основные группы:

- полярные (гидрофильные) – силикагель, оксид алюминия, искусственные и природные силикаты;
- неполярные (гидрофобные) – активированный уголь, кизельгур, диатомит.

В зависимости от конкретных условий проведения процесса в качестве *газа – носителя*, как правило, используют азот, гелий,

аргон, оксид углерода (IУ), воздух, водород. Перечисленные газы практически инертны к большинству веществ, которые разделяются, и сорбентов.

На практике для жидкостной адсорбционной хроматографии в качестве адсорбентов чаще всего используют силикагель и оксид алюминия.

*Газожидкостная хроматография (ГЖХ).* Удобным и практически важным хроматографическим методом является газожидкостная хроматография. В газожидкостной хроматографии используют приборы такого ж типа, как и в газоадсорбционной хроматографии. Установки отличаются только твердыми носителями.

*Жидкостная хроматография (ЖХ).* Хроматографические методы с жидкой подвижной фазой на практике различают по форме и виду твердой неподвижной фазы, которую применяют, или твердым носителем для неподвижной жидкой фазы: хроматография на колонке (КХ); хроматография в тонком слое (тонкослойная, ТСХ); хроматография на бумаге (БХ), причем две последние можно рассматривать как особые двухмерные варианты трехмерной хроматографии на колонке (“открытые колонки”). Если неподвижная фаза твердая, обычно преобладает адсорбция; жидкую неподвижную фазу (воду, органические растворители) наносят на твердые носители, удерживающие ее адсорбционно, частично при набухании. В результате этого адсорбционные и разделительные процессы в определенной мере всегда сосуществуют.

*Высокоэффективная жидкостная хроматография (ВЭЖХ).* Движение жидкости через пористый носитель под действием силы тяжести очень мало и является постепенным процессом при хроматографическом жидкостном анализе на колонке. Для ускорения процесса хроматографии ее проводят под давлением. Такой метод называют *высокоэффективной жидкостной хроматографией (ВЭЖХ)*. ВЭЖХ позволяет проводить анализ в более короткое время.

В настоящее время метод используют для разделения, идентификации и количественного определения сложных веществ: смесей углеводородов, ароматических карбоновых кислот, стероидов, гербицидов, инсектицидов, антибиотиков, красителей и их полупродуктов, алкалоидов, нуклеиновых кислот.

*Молекулярно-ситовая хроматография (МСХ)* Метод молекулярно–ситовой хроматографии (гель–хроматографии, гель–проникающей хроматографии или эксклюзивной хроматографии) – это тип твердожидкостной хроматографии, которая основана на различной способности молекул веществ, отличающихся своими размерами, проникать вглубь заполненных растворителем пор неподвижной фазы и удерживаться там различное время. Молекулы, имеющие большие размеры, не проникают или проникают только в меньшую часть пор носителя и поэтому вымываются из колонки раньше, чем маленькие молекулы, что способствует разделению их в соответствии с размерами.

*Хроматография на бумаге (БХ).* Метод разделения веществ, основанный на разнице их коэффициентов распределения между двумя жидкими фазами, которые не смешиваются, и одна из которых нанесена на бумагу, называется *распределительной бумажной хроматографией*.

В данном виде хроматографического анализа роль колонки выполняет полоска фильтровальной бумаги для хроматографирования, на которую нанесена небольшая порция исследуемого раствора. Далее фильтровальная бумага промывается смесью воды с органическим растворителем или смесью двух (или нескольких) органических растворителей. Вода или органический растворитель, закрепленный на волокнах бумаги, играет роль неподвижной жидкой фазы; роль подвижной жидкой фазы выполняет другой органический растворитель (или их смесь).

Теория распределительной колоночной хроматографии, разработанная А.Мартинем, Р.Синджем и И.А.Фуксом, может быть применена также и к бумажной хроматографии.

В распределительной колоночной хроматографии движение компонентов смеси, которая разделяется, количественно описывается подвижностью  $R$ , являющейся функцией поперечных растворов подвижной и неподвижной фаз и коэффициента распределения. Для бумажной хроматографии величину  $R$  измерить невозможно, но можно определить коэффициенты распределения. Поэтому для количественной оценки способности разделения веществ на бумаге введен коэффициент  $R_f$ , который является отношением движения зоны вещества к движению фронта растворителя:



$$R_f = \frac{\text{Скорость движения зоны одного компонента}}{\text{Скорость движения фронта подвижной фазы}} .$$

*Техника проведения хроматографии на бумаге.* В настоящее время получили развитие виды проведения хроматографического процесса на бумаге: одномерная и двумерная (восходящая и нисходящая), круговая и электрофоретическая хроматографии. Для успешного разделения необходимо, чтобы атмосфера камер, где производится разделение, была насыщена всеми компонентами системы растворителей. Это насыщение обычно осуществляют, помещая на дно камеры чашку с обеими фазами системы растворителей или укрепляя на стенках камеры бумагу, смоченную растворителями.

Хроматографическое разделение проводят при комнатной температуре. Лишь при разделении низкокипящих жидкостей или при использовании легколетучих растворителей рекомендуется проводить разделение при пониженных температурах. Хроматографирование при повышенных температурах хотя и ускоряет анализ, однако не влияет на качество разделения.

*Носители и растворители.* Бумага для хроматографии. В распределительной хроматографии к бумаге предъявляют ряд требований: она должна быть химически чистой, химически и адсорбционно нейтральной, однородной по плотности, обеспечивать определенную скорость движения растворителя.

Чтобы получить химически чистую бумагу, товарную бумагу обрабатывают различными реагентами (аминоуксусной кислотой, трилоном Б, 8-оксихинолином и др.), которые образуют растворимые комплексные соединения с имеющимися в бумаге неорганическими ионами. Соединения вымывают затем растворителями и получают бумагу без неорганических примесей.

Для хроматографирования можно применять не только специальную бумагу с параллельно ориентированными волокнами, но и плотные сорта фильтровальной бумаги, ватмана и др. В настоящее время выпускают четыре сорта хроматографической бумаги: № 1, № 2, № 3, № 4. Они отличаются по плотности, а отсюда и по скорости движения растворителя. Бумага № 1 и 2 менее плотна, поэтому называют "быстрыми". Бумага № 3 и 4 называют "медленными", потому что они более плотные.

*Качественный анализ.* Методика анализа. В большинстве случаев хроматограмма на бумаге после разделения смеси веществ и испарения подвижной фазы бесцветна, поэтому на основе ее нельзя не только идентифицировать вещества, но и иметь представление о степени разделения их смеси. Поэтому полученные хроматограммы следует проявить. Для этого применяют растворы различных веществ, при взаимодействии которых с компонентами исследуемой смеси, образуются окрашенные соединения. В проявленной хроматограмме по окраске пятна, образованного теми или иными веществами смеси и проявителем, можно идентифицировать вещество. Если проявитель образует со всеми веществами смеси одинаково окрашенные пятна, то идентификацию проводят по месту размещения пятна на бумаге. Качественное обнаружение веществ в проявленной хроматограмме возможно в ультрафиолетовом свете.

*Тонкослойная хроматография (ТСХ).* В обычном варианте тонкослойная хроматография является твердожидкостной адсорбционной хроматографией, в которой вместо заполненной адсорбентом колонки применяют пластинки с поверхностью, покрытой тонким слоем адсорбента.

Метод хроматографии в тонком слое был впервые описан в 1938 г. Н.А. Измайловым и М.С. Шрайбергом, разделивших экстракты лекарственных растений на адсорбентах, помещенных в виде тонкого слоя на стеклышки для микроскопа.

В настоящее время хроматография в тонком слое – один из наиболее простых, дешевых и эффективных методов разделения летучих компонентов сложных органических смесей. Метод широко используют для качественного и полуколичественного контроля промышленных процессов органического синтеза, в лабораториях при проведении научных исследований в химии природных соединений, фармакологии, клинической диагностике.

Схема разделения смеси веществ методом ТСХ приведена на рисунке 9.

На пластинку с тонким слоем адсорбента (неподвижная фаза) на определенном месте (“стартовая линия”) наносят пробы соединений и их смесей. Затем пластинку ниже стартовой линии опускают в растворитель (подвижная фаза). По мере движения растворителя (элюента) на пластинке проходят процессы адсорбции и десорбции соединений, которые анализируются, в

результате чего они разделяются. Отметив границу подъема растворителя (линию фронта), пластинку вынимают и сушат, проводят операции по выявлению и определению соединений, которые анализировались.

Размещение пятен соединений, которые разделяются в ТСХ аналогично бумажной хроматографии, описывают константой  $R_f$ , характеризующей положение соединения на данной хроматограмме.

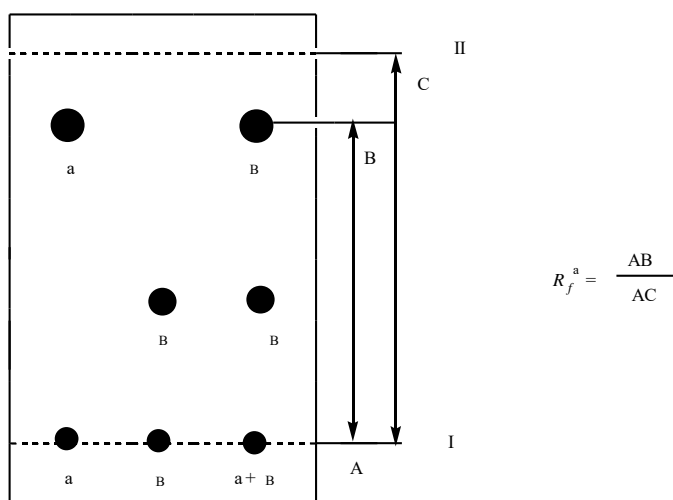


Рис. 9. Принципиальная схема разделения смеси соединений методом тонкослойной хроматографии:

$a$ ,  $b$  – индивидуальные соединения;  $(a + b)$  – смесь соединений  $a$  и  $b$ ; I – линия старта; II – фронт растворителя; AB – высота подъема соединения  $a$ ; AC – высота подъема растворителя

Наибольшее применение тонкослойная хроматография нашла в анализе органических соединений природного и синтетического происхождения. В настоящее время разработано большое количество методик разделения и определения различных классов органических соединений – от простых углеводов до витаминов, антибиотиков и нуклеиновых кислот.

*Техника проведения тонкослойной хроматографии.* Выбор подложки. Пластинки для хроматографирования в тонком слое имеют тонкий слой адсорбента (толщиной 0,1-1 мм), который

распределен по подложке - пластинке из стекла, алюминиевой фольги или пластмассы.

Для приготовления слоев в лабораторных условиях почти всегда используют стеклянные пластинки толщиной 2-4 мм. Стекло легко очистить, повторно использовать в работе, с ним можно применять самые разнообразные растворители и реагенты. Обычно для хроматографии применяют стеклянные пластинки длиной 15-20 см и шириной 4-20 см.

Использованные пластинки очищают, промывают проточной водой, погружают на сутки в дистиллированную воду, которая содержит 1% раствор моющего порошка, после чего еще раз промывают дистиллированной водой и высушивают.

Стеклянную пластинку после нанесения слоя сорбента (для закрепленного слоя) оставляют на 20 мин. на горизонтальной поверхности, затем активируют нагреванием в сушильном шкафу при 110°C в течение 30 мин. В некоторых случаях применяют пластинки, высушенные на воздухе. Пластинки хранят в эксикаторе или в сушильном шкафу над силикагелем или над хлоридом кальция.

При рассмотрении в подвижном освещении слой сорбента, покрывающий пластинку, должен быть равномерным (в нем не должно быть неровностей, комков, воздушных пузырьков).

В последние годы все чаще пользуются готовыми пластинками промышленного производства с нанесенным слоем сорбента (Silufol UV-254).

*Нанесение образца.* Пробы исследуемого вещества (0,1-50 мкг) наносят на пластинку в неполярном летучем растворителе. Растворитель должен быть неполярным для уменьшения размывания пятна в точке нанесения образца. Он также должен быть низкокипящим, поскольку до начала проявления растворитель необходимо быстро выпарить. Растворитель должен быть таким, чтобы растворенное вещество не выкристаллизовывалась из раствора при нанесении его на адсорбент.

Пробы наносят в виде точки или полосы 6-7 мм с помощью пипетки на 0,1 мл, специально приготовленного капилляра или микрошприца. Отмечают стартовую линию и наносят пробу. Расстояние между отдельными пробами должно быть не менее 1 см. Ожидают испарения растворителя. Далее пластинку помещают в хроматографическую камеру, в которой налит элюент, так чтобы

не смывалась нанесенная проба. Ожидают поднятия растворителя до линии фронта растворителя. Вынимают, сушат на воздухе и обрабатывают хроматограмму.

*Осадочная хроматография.* В основу осадочной хроматографии положено образование малорастворимых соединений, вследствие взаимодействия исследуемого вещества с осадителем, который находится на носителе. Осадочная хроматография разработана российскими учеными Е.Н. Гапоном и Т.Б. Гапон. Позднее В.Б.Алесковский и З.И.Хейфец предложили вместо смеси носителя и осадителя применять ионообменные смолы, “заряженные” ионами, способными образовывать труднорастворимые осадки с ионами исследуемого раствора.

*Осадители* – это реагенты, образующие труднорастворимые осадки с веществом, которое исследуется. *Носителями* для осадочной хроматографии являются: силикагель (гель  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ), гидроксид алюминия, оксид алюминия, сульфат бария, крахмал, песок и др. Носитель должен быть индифферентен к осадителю исследуемых веществ и осадков, которые образуются. Осадочные хроматограммы могут быть получены на колонке, бумаге, в тонком слое сорбента.

Данный метод применяют для качественного и количественного определения содержания катионов и анионов отдельных соединений, а также для маркировки сплавов.

*Адсорбенты* бывают:

-полярные (гидрофильные) - силикагель, оксид алюминия, искусственные и природные силикаты;

-неполярные (гидрофобные) - активированный уголь, кизельгур, диатомит.

На полярном адсорбенте энергия адсорбции возрастает с увеличением размеров молекул адсорбированного вещества, причем энергия адсорбции тем выше, чем больше полярность адсорбированного вещества. Неполярные адсорбенты не проявляют селективности относительно полярных молекул.

Важным требованием к адсорбентам является постоянство их свойств, что позволяет сопоставить данные, полученные разными авторами, и выбрать оптимальные условия проведения хроматографического анализа.

Важнейшим свойством адсорбента является адсорбционная емкость, то есть концентрация активных адсорбционных центров

на поверхности адсорбента, количество которых может изменяться от способа получения сорбента, его дальнейших обработок и хранения. В адсорбционной хроматографии стандартизируют адсорбенты по активности, вводя различные количества воды в адсорбент, так как вода, являющаяся полярным соединением, способна дезактивировать центры адсорбции.

Степень активности адсорбентов, например, оксида алюминия, выражают процентным содержанием в нем воды: I - 0%; II - 3%; III - 6%; ИУ - 10%; В - 15%.

Большое значение имеет степень дисперсности адсорбента: чем меньше частицы адсорбента, тем быстрее устанавливается адсорбционное равновесие и тем лучше работает колонка. С возрастанием степени дисперсности растет сопротивление колонки течения жидкости, что требует увеличения давления в системе.

На практике как адсорбенты чаще применяют силикагель и оксид алюминия.

*Силикагель.* В адсорбционной хроматографии широко используют адсорбенты общей формулы  $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (силикагель). Силикагель характеризуется высокой емкостью, инертностью в отношении многих соединений и доступностью. Он является лучшим адсорбентом для хроматографического разделения смесей нефтяных углеводородов, высших жирных кислот и их сложных эфиров, нитро- и нитрозопроизводных, ароматических аминов, гетероциклических соединений, биологически активных соединений и многих других органических соединений.

Поверхность силикагеля обладает слабыми кислотными свойствами (рН 3-5), поэтому соединения основного характера (отрицательный логарифм константы диссоциации основания менее 5) адсорбируются на ней лучше, чем на нейтральных или на основных адсорбентах. Эти свойства силикагелей обусловлены наличием на его поверхности различных гидроксильных групп в зависимости от обработки силикагеля.

*Оксид алюминия* - один из наиболее часто используемых адсорбентов, на котором удается хроматографически разделить большое количество различных смесей веществ.

Оксид алюминия - амфотерный адсорбент, позволяет проводить разделение смесей как в полярных, так и неполярных растворителях.

Энергия адсорбции молекул, содержащих изолированные и сопряженные двойные связи, на оксиде алюминия выше, чем на силикагеле. Поэтому диапазон значений адсорбционных коэффициентов таких веществ на нем шире, и он больше подходит для разделения смесей соединений, имеющих близкое химическое строение, например ароматических углеводов.

Оксид алюминия содержит ряд сильноосновных центров и поэтому лучше адсорбирует соединения кислотного характера. Сильные кислоты ( $pK_a$  5,  $pK_a$  - отрицательный логарифм константы диссоциации кислоты) хемосорбируются на оксиде алюминия, а более слабые разделяются в соответствии с их значениями  $pK_a$ , особенно при использовании основных элюентов.

Активность оксида алюминия в значительной степени зависит от содержания в нем влаги. Это имеет важное практическое значение для адсорбционной хроматографии, так как позволяет заменить набор адсорбентов различной адсорбционной емкости одним адсорбентом.

Наряду с силикагелем и оксидом алюминия используют и такие адсорбенты, как оксид кальция и магния, карбонат кальция, тальк, крахмал, а также природные адсорбенты (глины, диатомит, кизельгур и др.). Поскольку значение этих адсорбентов значительно меньше, чем оксида алюминия и силикагеля, то их используют для решения отдельных специальных задач разделения в химии.

*Растворители.* После того как подобран тип адсорбента и в соответствии с максимальной емкостью стандартизирована его активность, существенное значение имеет правильный выбор жидкой фазы (растворителя), особенно для анализа промывкой.

Выбор растворителя тесно связан с природой адсорбента и со свойствами компонентов исследуемой смеси. Растворители должны прежде всего удовлетворять следующим основным требованиям: хорошо растворять все компоненты исследуемой смеси, минимально адсорбироваться на выбранном адсорбенте и не реагировать химически с опытными веществами и с адсорбентом.

Одной из основных характеристик растворителя является его элюирующая способность, то есть способность десорбировать вещества из адсорбента.

## **Опыт 1. Качественное определение $\alpha$ -аминокислот хроматографическим методом**

**Цель работы:** определить качественный состав  $\alpha$ -аминокислот в исследуемой смеси.

**Реактивы:** фенол (насыщенный р-р), смесь  $\alpha$ -аминокислот, нингидрин.

**Оборудование:** большая пробирка, фильтровальная бумага, нитка или проволока, сушильный шкаф, пульверизатор

**Выполнение эксперимента:**

Вырезают полоску фильтровальной бумаги длиной 12-15 см и шириной 1,5 см (должна быть ровной, плотной и чистой; получившиеся пятна должны быть округлой формы или овальной, тогда как на непригодной бумаге пятна после обработки нингидрином сильно вытянутые).

Через верхний конец полоски протягивают нитку или проволоку длиной 15-20 см и завязывают узелком. На нижнем конце полоски на расстоянии 1 см от края наносят карандашом кружочек диаметром 3-4 мм.

В середину кружка при помощи капилляра наносят маленькую каплю исследуемого раствора смеси  $\alpha$ -аминокислот и высушивают место нанесения смеси.

На дно большой пробирки наливают 15-20 капель фенола (осторожно, не смачивая стенок!). Приготовленную бумажную полоску опускают в пробирку с фенолом, придерживая за нитку, таким образом, чтобы она погрузилась на 2-3 мм. Полоска фильтровальной бумаги должна висеть вертикально, не касаясь стенок пробирки.

Пробирку закрывают пробкой, ставят в штатив и помещают в термостат при температуре 35-40°C на 1,5-2 ч. За это время фронт растворителя поднимается на 10-12 см. По истечении этого времени полоску вынимают из пробирки, подвешивают в вертикальном положении на 10-15 минут в сушильном шкафу при температуре 50-100°C.

После испарения фенола полоску вынимают из сушильного шкафа, подвешивают на штатив и опрыскивают из пульверизатора 0,1-0,2%-ным раствором нингидрина и вновь помещают в сушильный шкаф на 5-6 минут при температуре 100-110°C.



В результате нагревания в местах, где присутствуют  $\alpha$ -аминокислоты, появляются синие или фиолетовые пятна. Бумажную полоску кладут на стеклянную пластинку 20x10 см и при помощи линейки измеряют расстояния:

- 1) от места нанесения капли раствора до середины каждого пятна (a);
- 2) от места нанесения капли раствора до фронта растворителя (b).

Вычисляют коэффициент распределения по формуле:

$$R_f = a / b.$$

Расположение пятен отдельных  $\alpha$ -аминокислот на хроматограмме проверяют по контрольным измерениям, полученным для каждой  $\alpha$ -аминокислоты в отдельности.

### **3.2. Определение физических констант органических соединений**

Физические константы имеют большое значение для установления строения известного соединения, а также проверки его чистоты. Важнейшими константами являются температура плавления (твердых соединений), температура кипения, плотность и показатель преломления (жидкостей).

Важным параметром является температура плавления кристаллического соединения. В зависимости от химической природы исследуемого соединения оно может плавиться (при охлаждении капилляра расплав превращается в исходное соединение по внешнему виду); осмоляться (при охлаждении капилляра хорошо видна смолка); разлагаться (при нагревании по стенкам капилляра начинают подниматься пары соединения, а при охлаждении капилляра соединение не принимает первоначальную форму). Для жидкостей важной характеристикой является температура кипения, которую практически используют при отгонке исследуемого соединения из реакционной смеси, а также для идентификации по известным температурам плавления органических жидкостей.

### Опыт 1. Проверка термометра

Термометр, при помощи которого определяют температуру плавления, должен быть предварительно проверен, так как периодическое нагревание и охлаждение термометра приводит к смещению нулевой точки.

Нулевую точку устанавливают, погружая термометр в смесь воды со льдом, полученным замораживанием дистиллированной воды (рис. 10).

Точку, отвечающую температуре  $100^{\circ}\text{C}$ , проверяют, помещая термометр в пары кипящей воды (рис.11). Если атмосферное давление при этом отличается от 760 мм. рт. ст., то на каждые 10 мм. рт. ст. вводят поправку в  $0,37^{\circ}$ , т.е. при давлении, пониженном на 30 мм. рт. ст. показания термометра завышены на  $1,11^{\circ}$ .

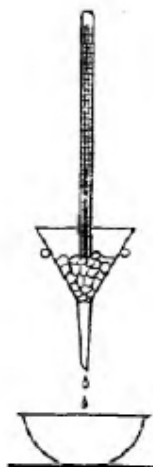


Рис.10. Установка для поверки нулевой точки термометра

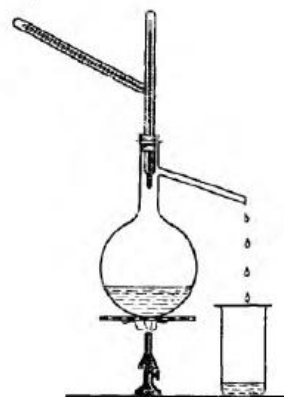


Рис.11. Установка для установления температуры кипения воды

Точки вблизи  $200^{\circ}\text{C}$  могут быть проверены помещением термометра в пары кипящего анилина ( $184,4^{\circ}\text{C}$ ) или нафталина ( $218^{\circ}\text{C}$ ).

Поправка на колебание атмосферного давления в случае анилина равна  $0,51^{\circ}$ , а в случае нафталина  $0,58^{\circ}$  на каждые 10 мм. рт. ст.

Термометр дает правильные показания лишь в том случае, если весь столбик ртути нагрет до измеряемой температуры. В описанном выше приборе для определения температуры плавления

это условие не соблюдается: ртутный столбик, находящийся над поверхностью жидкости, будет иметь более низкую температуру.

Поэтому для установления истинной температуры плавления приходится вводить поправку в показания термометра.

Поправку находят по формуле:

$$Dt = kn(t_1 - t_2),$$

где:  $Dt$  - температурная поправка в  $^{\circ}\text{C}$ ;

$k$  - дифференциальный коэффициент расширения ртути в стекле ( $k$  в пределах от  $0^{\circ}$  до  $150^{\circ}$  равен  $0,000158$ , в пределах от  $150$  до  $250^{\circ}$  -  $0,000160$  и при  $300^{\circ}$  -  $0,000164$ );

$n$  - длина столбика ртути, выступающего над жидкостью, выраженная числом градусов;

$t_1$  - температура жидкости;

$t_2$  - средняя температура выступающего столбика (определяется при помощи вспомогательного термометра, шарик которого прикладывают к середине выступающего ртутного столбика).

*Пример.* Исследуемое вещество плавится при  $230^{\circ}$ . Длина выступающего столбика ртути равна  $180^{\circ}$ , его средняя температура равна  $100^{\circ}$ . Тогда поправка составляет  $0,00016 \cdot 180(230 - 100) = 3,7^{\circ}$ , или (округленно)  $4^{\circ}$ . Следовательно, истинная температура плавления будет равна  $230 + 4 = 234^{\circ}$ . Она обозначается так:  $234^{\circ}$  (испр.).

## **Опыт 2.** Определение температуры плавления

Наиболее удобно (и обычно принято) определять температуру плавления в капилляре. Для приготовления капилляров берут широкую (диаметром около 10 мм) тонкостенную стеклянную трубку, тщательно моют ее дистиллированной водой и высушивают в сушильном шкафу. Высушенную трубку нагревают (непрерывно вращая) на пламени паяльной горелки до размягчения, затем быстро вынимают из огня и вытягивают до получения капилляра около 1 мм.

После охлаждения полученную капиллярную трубку нарезают острым напильником на отрезки 40-50 мм. С более узкого конца эти капилляры запаивают, для чего их вводят направленным вверх

концом в пламя горелки и, вращая, нагревают в течение непродолжительного времени.

Для заполнения капилляра его вводят открытым концом в тонко измельченное исследуемое вещество, при этом некоторое количество последнего попадает в капилляр.

Вещество перемещают на дно капилляра следующим образом. Берут тонкую стеклянную трубку (длиною 30-50 см) и ставят ее в вертикальном положении на стеклянную подложку. В верхний конец трубки вносят капилляр и отпускают его. Падая, капилляр ударяется о подложку, в результате чего вещество падает на дно и уплотняется там. Такой прием повторяют несколько раз. Для определения температуры плавления исследуемое вещество должно заполнить капилляр слоем высотой в 2-3 мм.

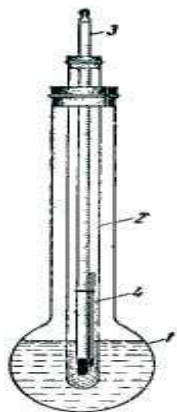


Рис.12. Установка для определения температуры плавления



Рис.13. Прибор для определения температуры кипения

Капилляр прикрепляют к термометру при помощи отрезка резиновой трубки шириной в 1 мм или нихромовой спиральки. Столбик вещества должен находиться на уровне середины шарика термометра. Резиновое кольцо (нихромовая спиралька) охватывает верхний конец капилляра. Термометр с капилляром при помощи пробки с прорезом укрепляют в пробирке, имеющей расширение в верхней части; эту пробирку вставляют, как показано на рис. 12, в небольшую колбу. В колбу наливают вазелиновое масло. В случае необходимости проводить нагревание до температуры выше  $140^{\circ}\text{C}$  в колбу помещают

концентрированную серную кислоту. Так как горячая серная кислота может причинить тяжелые ожоги, то при работе с ней надо соблюдать осторожность (предохранительные очки!).

Серная кислота в приборе для определения температуры плавления со временем темнеет вследствие попадания органических загрязнений. Это потемнение легко устраняется прибавлением небольшого кристаллика селитры. Во избежание загрязнения серной кислоты нужно следить, чтобы она не смачивала резиновое колечко, прикрепляющее капилляр к термометру.

Прибор нагревают на сетке с небольшим пламенем горелки (лучше плитки) так, чтобы температура повышалась медленно. Если температура плавления вещества известна и определение производят с целью установления степени чистоты вещества, то сначала быстро нагревают прибор до температуры, лежащей примерно на  $10^{\circ}\text{C}$  ниже ожидаемой температуры плавления; затем пламя горелки уменьшают и далее поднимают температуру очень медленно (не более чем на  $1^{\circ}$  в минуту).

Температурой плавления считается та температура, при которой замечается первое появление жидкой фазы. Если вещество чистое, то оно полностью плавится в пределах  $0,5-1,0^{\circ}$ .

Определение температуры плавления проводят не только с целью установления чистоты известного продукта, но и для идентификации вещества, т. е. установления тождества исследуемого соединения с каким-либо известным (описанным в литературе) соединением.

Часто на основании представления о вероятном ходе реакции и на основании предварительного ознакомления со свойствами и составом полученного соединения можно сделать предположение о его структуре. Прежде чем предпринимать обстоятельное исследование для установления структуры данного вещества, следует проверить, не было ли ранее описано в химической литературе соединение с аналогичными свойствами.

Однако не всегда по данным определения температуры плавления соединения можно провести идентификацию, так как не исключена возможность, что различные соединения могут иногда оказаться обладающими одинаковыми или весьма близкими температурами плавления.

В таких случаях прибегают к определению температуры плавления так называемой смешанной пробы обоих веществ. Для этого берут небольшое количество подлежащего идентификации соединения и смешивают его с равным количеством чистого препарата того вещества, тождество с которым хотят установить.

Измельчают и перемешивают смесь, помещают в капилляр и обычным порядком определяют температуру его плавления. Если оба вещества идентичны, то их смесь будет плавиться при той же температуре, что и исследуемое соединение. Если же соединения имеют различную химическую структуру, то их смесь, как правило, плавится при более низкой температуре (очень редко при более высокой температуре), чем индивидуальные соединения (температура депрессии образцов).

### **Опыт 3.** Определение температуры кипения

Определение температуры кипения обычно производят при перегонке вещества в процессе его очистки. Для получения более точных данных исследуемое вещество перегоняют из перегонной колбочки, применяя поверенный термометр.

Удобно пользоваться набором термометров с укороченной шкалой, так как при этом отпадает необходимость вводить поправку на выступающий над пробкой столбик ртути. В колбочку обязательно нужно бросить капилляры или кусочки пористой глиняной тарелки для устранения перегрева жидкости и обеспечения равномерности кипения.

Надо следить также за тем, чтобы не подвергались нагреванию непокрытые жидкостью стенки колбы, так как при этом может происходить перегрев паров кипящей жидкости, и термометр будет показывать более высокую температуру.

Если нагревание ведут на голом пламени горелки, то колбу следует вставить в круглое отверстие, вырезанное в куске асбестового картона.

Диаметр этого отверстия должен быть несколько меньше (около  $\frac{3}{4}$ ) диаметра колбы. Определение температуры кипения малого количества жидкости удобно проводить микрометодом Сиволобова. Каплю жидкости помещают в запаянную с одного конца тонкостенную стеклянную трубку диаметром 2,5-3 мм. В трубку опускают запаянный с верхнего конца капилляр, прикрепляют трубку к термометру (рис. 13) и нагревают в приборе для определения температуры плавления. Как только исследуемая

жидкость в капилляре нагреется до температуры чуть выше температуры ее кипения (перегрев!), из капилляра непрерывной струей начнут выходить пузырьки (капилляр при этом содрогается). Для точного установления температуры кипения дальнейшее нагревание прекращают и отмечают ту температуру, при которой перестанут выделяться пузырьки.

#### **Опыт 4. Определение плотности**

Плотность наиболее точно определяют при помощи пикнометра. Для удобства взвешивания к пикнометру прикрепляют петлю из тонкой алюминиевой проволоки. Емкость резервуара пикнометра может быть различной; обычно пользуются пикнометрами от 1 до 5 мл.

Сначала на аналитических весах определяют вес пустого пикнометра (вместе с проволокой). Затем при помощи маленькой воронки с оттянутым в капилляр концом (такую воронку легко сделать самому из битой пробирки) пикнометр наполняют свежеперегнанной дистиллированной водой и помещают в водяную баню, имеющую температуру  $20^{\circ}\text{C}$ .

Температуру воды поддерживают постоянной, приливая небольшими порциями теплую (или холодную, в зависимости от температуры помещения) воду и хорошо ее перемешивая.

Для измерения температуры пользуются выверенным термометром с делениями на  $0,2^{\circ}$ . По истечении 20-30 мин вода в пикнометре приобретает температуру воды в сосуде; тогда устанавливают уровень воды в пикнометре точно по метке, удаляя ее избыток при помощи капиллярной пипетки.

Капли воды, приставшие к стенкам горла пикнометра, удаляют при помощи фильтровальной бумаги. Пикнометр закрывают пробкой, вынимают из бани, тщательно обтирают снаружи фильтровальной бумагой и взвешивают. Вес пикнометра с водой определяют дважды и из полученных величин берут среднее значение. Вычитая из найденного веса вес пустого пикнометра, узнают вес воды, содержащейся в пикнометре при  $20^{\circ}\text{C}$ .

Затем удаляют из пикнометра воду, высушивают его, споласкивая последовательно спиртом и эфиром (сушить пикнометр путем нагревания нельзя), удаляют остатки эфира просасыванием воздуха и наполняют пикнометр исследуемой жидкостью. Пикнометр с жидкостью снова выдерживают 20-30

минут в водяной бане при 20°C, доводят уровень жидкости до метки и взвешивают. Из полученной величины вычитают вес пустого пикнометра и находят вес жидкости, содержащейся в пикнометре при 20°.

Отношение найденного веса жидкости к весу воды, содержащейся в пикнометре при 20°C, дает плотность данного вещества при 20°C по отношению к воде при 20°C; эта плотность обозначается символом  $d_{20}^{20}$ .

В научных исследованиях обычно принято вычислять плотность вещества по отношению к весу воды при 4°C так как плотность воды при 20°C равна 0,9982, то ранее найденный удельный вес нужно умножить на эту величину.

Обозначая плотность жидкости при 20°C по отношению к воде при 4°C символом  $d_4^{20}$ , получим:

$$d_4^{20} = d_{20}^{20} \cdot 0,9982$$

Не обязательно, чтобы температура бани была равна 20°C. Важно лишь то, чтобы во время опыта она поддерживалась постоянной. Так как плотность воды при различных температурах хорошо известна (табл. 2), то простым пересчетом можно найти вес соответствующего объема воды при 20°C (или при 4°C).

Желательно все же, чтобы температура воды не отличалась сильно от 20°C, так как в противном случае необходимо вводить поправку на расширение стекла пикнометра.

Таблица 2

Плотность воды при различных температурах

t, °C	ρ, г/мл	t, °C	ρ, г/мл	t, °C	ρ, г/мл
0	0,99987	14	0,9993	20	0,9982
4	1,00000	15	0,9991	21	0,9980
10	0,9997	16	0,9990	22	0,9978
11	0,9996	17	0,9988	23	0,9976
12	0,9995	18	0,9986	24	0,9973
13	0,9994	19	0,9984	25	0,9971



### 3.3. Очистка твердых и жидких веществ

Органические соединения, применяемые для проведения химических превращений, должны быть химически чистыми и не содержать примеси, которые могут влиять на протекание химической реакции. Применяют различные методы очистки твердых органических соединений, среди которых наиболее распространена их перекристаллизация. Жидкие органические соединения, в основном, очищают перегонкой. Применяют и другие методы очистки веществ, например экстракцию.

#### 3.3.1. Перекристаллизация, как метод очистки кристаллических соединений

Перекристаллизация является очень важным и распространенным методом очистки органических веществ. Для ее проведения необходимо знать кристаллизацию.

Кристаллизация – это процесс образования и роста кристаллов из раствора, расплава или газовой среды. Метод основан на различной растворимости органического вещества и сопутствующих ему примесей в данном растворителе при различных температурах.

Загрязненное примесями вещество растворяют при нагревании в подходящем растворителе, а затем горячий раствор отфильтровывают от нерастворимых примесей и охлаждают. Выпавший осадок отфильтровывают и сушат. Часто для вызывания процесса кристаллизации в пересыщенном растворе, в него добавляют несколько кристаллов того вещества, которое необходимо выкристаллизовать, в качестве «затравки». Помогает в этом случае и потирание стенок сосуда (в растворе) стеклянной палочкой.

Суть метода перекристаллизации состоит в приготовлении насыщенного раствора кристаллизуемого вещества в растворителе при температуре кипения этого раствора, с последующим его охлаждением, после чего из раствора выпадают кристаллы вещества той или иной степени чистоты. Примеси остаются в растворе.

Для очистки органических веществ с т. пл.  $>50^{\circ}\text{C}$  чаще всего применяют перекристаллизацию их из растворителей, в которых

очищаемое вещество хорошо растворяется только при нагревании, а примеси или очень хорошо растворимы при любой температуре, или нерастворимы вообще.

Растворитель должен обладать достаточно низкой температурой кипения, что обеспечит легкость его удаления при окончательном высушивании кристаллов и позволит избежать нежелательного случая, когда температура кипения растворителя будет выше температуры плавления, очищаемого вещества. При выборе растворителя можно руководствоваться правилом «подобное растворяется в подобном». Окончательный выбор растворителя можно установить лишь опытным путем в пробирках с малыми количествами вещества, подвергаемого очистке. В таблице 3 приведены характеристики наиболее применяемых при перекристаллизации.

Таблица 3

## Характеристики растворителей

Растворитель	$T_{\text{кип.}} \text{ } ^\circ\text{C}$	Примечание
Вода	100	
Этанол	78,1	Легко воспламеняется
Диоксан	101,3	Легко воспламеняется
Ацетон	56,1	Легко воспламеняется
Бензол	80,1	Легко воспламеняется
Толуол	110,6	Легко воспламеняется
Циклогексан	81	Легко воспламеняется
Петролейный эфир	35-50	Легко воспламеняется
2-пропанол		Легко воспламеняется
Хлороформ	61,3	Пары ядовиты
Этилацетат	77,2	Легко воспламеняется, взрывоопасен

Имеется ряд общих закономерностей, облегчающих выбор подходящего растворителя для очистки органических соединений перекристаллизацией. Так, растворимость соединений, имеющих ионное строение, а также соединений с сильно поляризованными связями увеличивается с увеличением диэлектрической постоянной используемых растворителей.

Соединения, молекулы которых ассоциированы за счет образования водородных связей (спирты и карбоновые кислоты)

или содержат атомы кислорода или азота, которые могут служить акцепторами атомов водорода, обладающих протонной подвижностью (некоторые простые эфиры и амины), очень легко растворяются в протонных растворителях (в этаноле).

Если же в соединении нет ионных и полярных связей, и оно не способно образовывать водородные связи (углеводороды и некоторые их галогенпроизводные), то такое соединение будет лучше растворимо в малополярных растворителях с низкой диэлектрической постоянной.

Для приготовления насыщенного раствора кристаллизуемое вещество помещают в круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, и приливают минимальное количество растворителя, так, чтобы образовалась густая кашица. Смесь нагревают до кипения. Затем через форштос холодильника приливают небольшими порциями растворитель, доводя смесь до кипения после каждого прибавления, пока не будет получен однородный раствор.

*Запрещается оставлять колбу с растворителем без присмотра на плитке или водяной бане.*

Если после добавления последующей порции растворителя количество нерастворенного вещества не уменьшается, значит, это примесь, которую следует удалить фильтрованием горячего раствора.

Горячий раствор фильтруют по методу горячего фильтрования или методом фильтрования под вакуумом. Далее дают прозрачному насыщенному раствору медленно охладиться.

Из маточных растворов можно извлечь добавочное количество соединения, используя упаривание до  $1/3$  объема с последующим охлаждением. При этом соединение будет менее чистым и его надо подвергать вторичной перекристаллизации.

**Опыт 1.** Очистка бензойной кислоты от примесей методом перекристаллизации

**Цель работы:** освоение студентами метода перекристаллизации на примере очистки бензойной кислоты.

Реактивы: бензойная кислота, техническая - 3 г

Оборудование: установка для горячего фильтрования: водяная баня, химические воронки, фильтровальная бумага, стаканы (100-

150 мл) - 2 шт; стакан (250- 300мл) - 1шт; колба Бунзена, воронка Бюхнера.

#### Выполнение эксперимента

3г загрязненной бензойной кислоты помещают в стакан емкостью 100 мл, заливают 60 мл дистиллированной воды и нагревают при перемешивании стеклянной палочкой до кипения.

Если в растворе остается белый осадок бензойной кислоты, добавляют дополнительно 10-15 мл кипящей дистиллированной воды. Кипящий раствор бензойной кислоты отделяют от нерастворимых примесей методом горячего фильтрования, для чего в стакан емкостью 150-200 мл наливают около 20 мл воды (толщина слоя должна быть около 10 мм), закрывают стакан обычной воронкой с фильтром и нагревают на плитке.

Когда воронка с фильтром нагреется парами кипящей воды, начинают фильтрование. Растворение бензойной кислоты и подготовку установки для горячего фильтрования начинают одновременно. Фильтрат медленно (не встряхивая) охлаждают.

Когда основная масса бензойной кислоты закристаллизуется, стакан с фильтратом охлаждают холодной водой. Полученный продукт отфильтровывают. После высушивания определяют массу и температуру плавления очищенной бензойной кислоты. Ожидаемый выход 2,5 г. Делают вывод.

### 3.3.2. Возгонка (сублимация)

Возгонка или сублимация связаны с переходом кристаллического вещества, нагретого ниже его температуры плавления в парообразное состояние (минуя жидкую фазу), а затем при охлаждении – опять в твердое состояние. Этим способом хорошо очищают вещества, если летучесть сопутствующих загрязнений отличается от летучести основного вещества.

Возгонкой хорошо можно очистить бензойную кислоту, антрацен, нафталин и т.д. Для возгонки веществ при нормальном давлении используют фарфоровую чашку, в которую помещают вещество и стеклянную воронку, которой накрывают (в опрокинутом виде) чашку. Отводную трубку воронки закрывают куском ваты. Между чашкой и воронкой помещают фильтровальную бумагу с небольшими отверстиями во многих

местах для пропускания пара. Это делают для того, чтобы кристаллы вещества, образовавшиеся на холодной поверхности воронки, не падали опять на возгоняемое вещество. Воронку охлаждают, прикладывая к наружной поверхности смоченный в воде кусок ткани.

Фарфоровую чашку с веществом медленно и осторожно нагревают на бане.

### **Опыт 1. Возгонка нафталина**

Реактивы: нафталин.

Оборудование: микроскоп; предметное стекло; стеклянная палочка; фильтровальная бумага, пробирки.

В сухую пробирку помещают несколько кристаллов нафталина и укрепляют ее в штативе вертикально. Верхнюю половину пробирки обертывают влажной фильтровальной бумагой и начинают очень осторожно нагревать дно пробирки. В охлаждаемой части пробирки образуются кристаллы нафталина.

Стеклянной палочкой переносят кристаллы на предметное стекло и рассматривают под микроскопом. Рекомендуется зарисовать форму кристаллов. Способность нафталина возгоняться используют в промышленности для его очистки.

### **3.3.3. Экстракция**

Для извлечения индивидуальных соединений из смеси применяют экстракцию. Выделяемое соединение можно экстрагировать как из смеси твердых веществ, так и из растворов. Экстракция (извлечение) основана на различной растворимости соединений в двух несмешивающихся жидкостях. Чаще всего экстрагированию подвергают водные растворы. Для этого используют делительную воронку, в которую наливают раствор, содержащий экстрагируемое вещество и экстрагирующую жидкость (несмешивающуюся с растворителем раствора), т.е. растворитель, в котором это вещество растворяется лучше. Растворитель для экстракции должен:

а) мало растворяться в другом растворителе, который содержит экстрагируемое вещество;

б) заметно лучше растворять экстрагируемое вещество, чем растворитель, из которого это вещество экстрагируется;

в) не должен химически взаимодействовать ни с экстрагируемым веществом, ни с растворителем, его содержащим;

г) быть сравнительно безопасным;

д) легко удаляться при выделении из него вещества

Делительную воронку, содержащую раствор экстрагируемого вещества и растворитель (не более 2/3 ее объема), закрывают пробкой и осторожно встряхивают. В воронке может повышаться давление за счет испарения растворителя, поэтому нужно периодически открывать кран и выпускают пары растворителя (при этом воронку держать трубкой кверху). После встряхивания делительную воронку закрепляют в штативе и оставляют в покое до полного разделения слоев. Затем открывают пробку и, осторожно открывая кран, медленно сливают нижний слой в стакан, стараясь не слить вместе с нижним слоем и верхний. Оставшийся слой (экстракт) выливают через верхнее отверстие воронки в другую посуду и сушат подходящим осушителем. После этого растворитель отгоняют на бане. Обычно это не вызывает никаких затруднений, т.к. растворители, применяемые для экстракции, кипят при сравнительно низких температурах. Экстракцию повторяют несколько раз для полноты извлечения соединения из смеси с использованием новой порции растворителя. Целесообразно экстрагирование проводить небольшими порциями растворителя.

Для экстракции чаще всего применяют диэтиловый и петролейный эфиры, хлороформ, бензин, бензол, гексан и другие.

### **3.3.4. Очистка жидкостей от примесей методом перегонки**

Одним из важнейших методов очистки и выделения жидких органических веществ является перегонка, представляющая собой процесс разделения жидкой смеси на составные части путем нагревания жидкости до кипения и конденсации ее паров в виде дистиллята в холодильнике.

Существует три способа перегонки жидкости:

а) при нормальном давлении (простая и фракционная перегонка);

б) при пониженном давлении (перегонка в вакууме);

в) с водяным паром.

Над всеми жидкостями в результате их испарения устанавливается равновесие между жидкостью и паром, а, следовательно, и определенное давление пара. Величина этого давления зависит от природы жидкости и температуры. С повышением температуры давление пара над жидкостью сильно возрастает.

Температуру, при которой давление пара становится равным внешнему давлению, называют температурой кипения. Любая жидкость, не разлагающаяся при нагревании до температуры, при которой давление пара становится равным 760 мм рт. ст., имеет свою характерную температуру кипения при обычном давлении.

Поскольку температура кипения сильно зависит от давления, всегда надо указывать давление, при котором эта температура кипения наблюдалась. Если давление не указано, то подразумевается атмосферное давление.

Содержащиеся в веществе примеси могут по-разному влиять на температуру кипения, поэтому она менее пригодна для идентификации жидкостей и характеристики их частоты, чем температура плавления для твердых веществ.

В тех случаях, когда перегоняемое вещество достаточно устойчиво к нагреванию и практически не разлагается при температуре кипения, для очистки пользуются простой перегонкой при атмосферном давлении.

Обычно этот способ перегонки целесообразно применять для жидкостей с температурой кипения от 40 до 150°C, так как выше 150°C многие вещества заметно разлагаются, а жидкости с температурой кипения ниже 40°C перегоняются со значительными потерями.

Часто при перегонке температура кипящей жидкости, вследствие перегрева, несколько выше, чем температура пара. Перегревы, возникающие при отсутствии центров кипения в перегоняемой жидкости, приводят к сильным толчкам, в результате которых вещество вместе с примесями и загрязнениями может быть переброшено в приемник.

Существуют различные способы предотвращения или ослабления толчков при кипении. Чаще всего в колбу с жидкостью, подвергаемой перегонке, вносят так называемые «кипелки».

Часто, перед тем как выделить вещество путем перегонки, приходится в течение многих часов нагревать при температуре кипения смеси реагирующих веществ, чтобы между ними прошла реакция. В таких случаях применяют кипячение жидкости в приборе с обратным холодильником (рис.14).

Если же приходится вести реакцию с одновременным введением в колбу жидкости и перемешиванием, то используют трехгорлую колбу или применяют двурогие или трехрогие форштоссы.

В качестве перегонного сосуда обычно применяют круглодонные колбы, чаще всего колбы Вюрца.

Для перегонки низкокипящих жидкостей берут колбу Вюрца с высоко припаянной отводной трубкой, а для высококипящих веществ – с низко припаянной. Температура кипения обычно контролируется термометром, ртутный шарик которого должен полностью омываться парами кипящего вещества, т. е. верхний край шарика следует устанавливать примерно на 0,5 см ниже отверстия отводной трубки колбы.

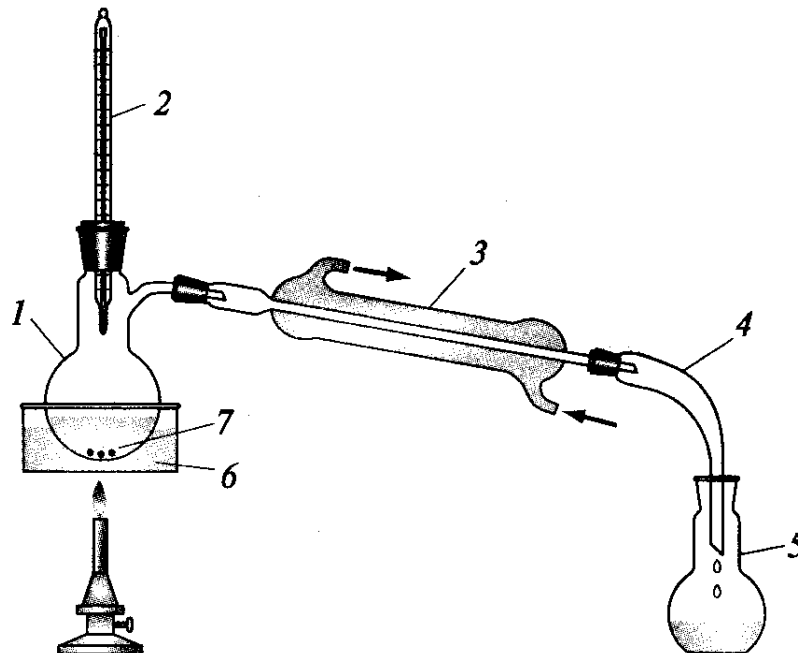


Рис. 14. Схема установки для простой перегонки при атмосферном давлении: 1 – колба Вюрца; 2 – термометр; 3 – холодильник Либиха; 4 – алонж; 5 – колба-приемник; 6 – баня; 7 – кипятилники



Иногда нет необходимости строго контролировать температуру паров при перегонке; в этих случаях горло перегонной колбы Вюрца закрывают пробкой без термометра или применяют круглодонную колбу, которую соединяют с холодильником посредством изогнутой стеклянной трубки.

Объем перегонной колбы выбирают в зависимости от количества перегоняемой жидкости и от температуры ее кипения. Жидкость должна занимать не более  $2/3$  объема колбы, в противном случае возможен выброс жидкости во время кипения в приемник.

Колба не должна быть слишком большой, особенно при перегонке высококипящих жидкостей, так как в ней остается большое количество перегоняемого вещества. Колбу укрепляют в штативе, зажимая ее лапкой выше отводной трубки.

Во избежание загрязнения вещества дистиллят должен по возможности меньше соприкасаться с пробками, поэтому отводную трубку перегонной колбы соединяют с холодильником так, чтобы конец ее выступал из пробки в холодильник не менее чем на 4-5 см и доходил до той части холодильника, которая охлаждается водой.

Размер нисходящего холодильника выбирают в зависимости от скорости перегонки и температуры кипения отгоняемой жидкости. Пары веществ, легко кристаллизующихся при комнатной температуре, не должны охлаждаться в холодильнике до температуры затвердевания.

Для этого холодильник можно периодически прогревать струей теплой воды. Жидкости, кипящие в пределах  $200-300^{\circ}\text{C}$ , перегоняют без холодильника, функцию которого в этом случае может выполнять отводная трубка колбы Вюрца.

Чтобы по возможности снизить потери вещества за счет испарения дистиллята в приемнике, последний присоединяют к форштосу холодильника при помощи аллонжа. В качестве приемника обычно употребляют конические или круглодонные колбы. Для более полной конденсации паров низкокипящих жидкостей приемник помещают в сосуд с охлаждаемой смесью.

Когда весь прибор собран, его тщательно проверяют и только тогда начинают нагревание. В зависимости от температуры кипения нагревание ведут газовой горелкой через асбестовую сетку, на закрытом электронагревательном приборе или на водяной (масляной) бане.

Скорость перегонки обычно выбирают такую, чтобы стекало не более 1-2 капель дистиллята в секунду. Во многих работах часто приходится сначала отгонять легкокипящий растворитель. Эту операцию следует проводить на водяной бане, так как большинство растворителей огнеопасно, а также для того, чтобы вещество не подвергать лишней раз термическому воздействию, если в этом нет необходимости. После отгонки растворителя бросают в охлажденную колбу несколько «кипелок» и проводят перегонку вещества обычным образом.

**Опыт 1.** Очистка 2-пропанола от примесей методом простой перегонки

**Цель работы:** очистить 2-пропанол от примесей методом простой перегонки.

**Реактивы:** 2-пропанол, технический или загрязненный.

**Оборудование:** круглодонная колба (150-200 мл), холодильник Либиха, кипелки, электроплитка, асбестовая сетка, приемник.

Собирают установку для простой перегонки. Круглодонную колбу емкостью 200 мл закрепляют в лапке штатива, наливают примерно 100 мл спирта таким образом, чтобы жидкость занимала не более половины объема колбы и добавляют в колбу «кипелки». Устанавливают двугорлый форштосс, к которому присоединяют холодильник Либиха, включают воду для охлаждения. Устанавливают термометр и нагревают колбу на электроплитке.

2-Пропанол перегоняется при  $85^{\circ}\text{C}$ . Полученный дистиллят собирают в приемник и проверяют его на чистоту, измеряя плотность.

**Опыт 2.** Разделение смеси органических веществ методом перегонки

**Цель работы:** разделить смесь диэтилового эфира, 2-пропанола и хлорбензола методом перегонки.

**Реактивы:** диэтиловый эфир, 2-пропанол, хлорбензол.

**Оборудование и материалы:** колба Вюрца (100-150 мл), холодильник Либиха, термометр, аллонж, приемник, дефлегматор.

Преподавателем выдается один из вариантов смеси диэтилового эфира, 2-пропанола и хлорбензола. Собирают установку для прямой перегонки. Колбу Вюрца закрывают пробкой, в которую вставлен термометр, таким образом, чтобы дно термометра находилось чуть ниже отводного отверстия. Подсоединяют нисходящий холодильник и включают воду для охлаждения. Наливают в колбу Вюрца перегоняемую смесь (до 2/3 объема) и помещают «кипелки».

Осторожно нагревают смесь на водяной бане и при температуре термометра 34-35°C (температура кипения диэтилового эфира) отгоняется диэтиловый эфир. После полной отгонки диэтилового эфира (температура начинает подниматься) меняют приемник и нагревают колбу Вюрца до 82-83°C. При этом испаряется 2-пропанол, который охлаждается в нисходящем холодильнике и собирается в приемнике. После полной отгонки 2-пропанола температура начинает повышаться и необходимо поменять приемник для сбора хлорбензола, который перегоняется при 131°C. Снимают водяную баню и нагрев колбы Вюрца проводят на электроплитке. После отгонки хлорбензола полученные жидкости идентифицируют, измеряя их плотности (таблица 4).

Вычисляют абсолютную и относительную погрешности по данным плотности.

Определяют фракционный состав смеси по объему, данные заносят в таблицу 5.

Таблица 4

Физические константы некоторых органических соединений

№	Соединение	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$\rho$ (г/мл)
1	Бутиловый спирт	+ 117,7	- 89,5	0,8095
2	<i>Втор</i> -бутиловый спирт	+ 98,5	- 114,7	0,8067
3	<i>Трет</i> -бутиловый спирт	+ 82,25	+ 25,5	0,7858
4	2-Пропанол	+ 82,4	- 89,5	0,7851
5	Диэтиламин	+ 55,5	-	0,7056
6	Диэтиловый эфир	+ 34,51	- 116,3	0,7135
7	Изоамиловый спирт	+ 132	- 117,2	0,812
8	Пропиловый спирт	+ 97,4	- 126	0,8035
9	Муравьиная кислота	+ 100,7	+ 8,3	1,221
10	Уксусная кислота	+ 117	16,6	1,0492

11	Этилацетат	+ 77	- 84	0,901
12	Этилбензол	+ 136	- 94	0,8669
13	Хлорбензол	+ 131	- 45	1,1016
14	Этанол	+ 78	- 117	0,7893
15	Циклогексан	+ 80,7	+ 6,5	0,7783

Таблица 5

## Фракционный состав смеси

Вариант	Диэтиловый эфир, %	2-Пропанол, %	Хлорбензол, %
1			
2			

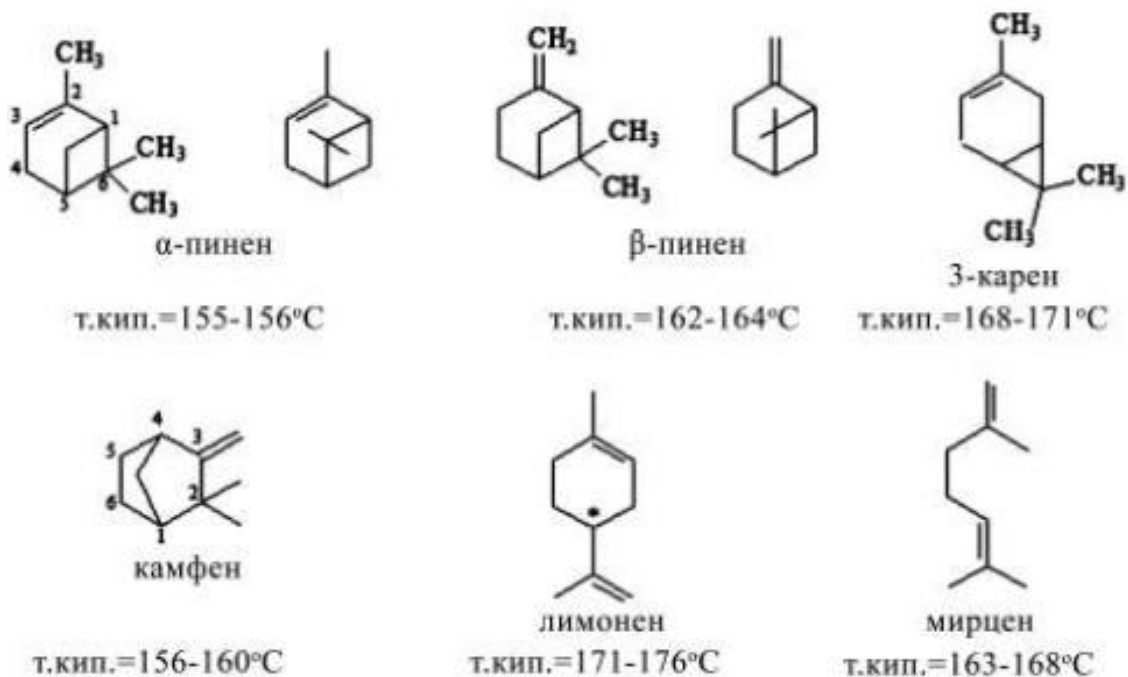
Делают вывод.

### 3.3.5. Очистка скипидара от примесей

Скипидар представляет собой смесь терпеновых углеводородов общей формулы  $C_{10}H_{16}$ . Терпеновые углеводороды и другие компоненты можно выделить из скипидара при его перегонке (фракционирование). Терпены обладают высокой реакционной способностью, которая обуславливается их химическим строением. Наличие в них двойных связей, трех- и четырехчленных циклов делает их способными вступать во многие реакции присоединения.

Наиболее характерной чертой бициклических терпенов является их склонность к изомеризационным превращениям, приводящим иногда к очень глубоким изменениям строения исходного терпена. Изомеризационные превращения вызываются действием самых разнообразных агентов: действием высокой температуры, солнечного света, кислорода воздуха.

В состав живичного скипидара, полученного перегонкой живичной хвои, входят следующие терпены:



Скипидар очень легко окисляется кислородом воздуха, особенно на свету. В результате этого превращения он желтеет, становится вязким, повышается его показатель преломления, плотность и температура кипения, уменьшается удельное вращение. При сравнительно недолгом стоянии (8-10 недель) в неплотно закрытых сосудах скипидар приобретает кислую реакцию и сильные окислительные свойства.

Такой скипидар выделяет йод из йодистого калия, окисляет закисные соли железа, обесцвечивает раствор индиго и т.д. При длительном соприкосновении с воздухом скипидар «стареет», и из него выпадает осадок. Процесс окисления скипидара представляет собой комплекс различных превращений входящих в него терпеновых углеводородов. Помимо окисления совершаются и другие побочные реакции. Первоначально образуются гидропероксиды (кислород внедряется в  $\alpha$ -положении по отношению к двойной связи).

В результате превращений, которые часто сопровождаются изомеризацией, образуется сложная и пестрая смесь спиртов, альдегидов, кетонов, кислот, эфиров, полимеров и других соединений. На основании изучения продуктов окисления терпеновых углеводородов признано, что спирты образуются непосредственно из гидропероксидов, карбонильные соединения, могут образовываться также и из спиртов, при дальнейшем их

окислении, а кислоты - в результате окисления вторичных продуктов, главным образом, кетонов.

Гидропероксиды терпенов взрываются от нагревания и являются сильными окислителями. Присутствие в скипидаре больших количеств гидроперекисей может вызвать при его перегонке бурный процесс окисления и привести вследствие этого к сильному вскипанию жидкости - горячей массы скипидара из перегонной колбы. Поэтому скипидар, длительное время находившийся в соприкосновении с воздухом и сильно окислившийся небезопасно подвергать фракционированию без предварительной обработки.

Обычно с целью разрушения пероксидов скипидар перегоняют с водяным паром. При этом удается не только разрушить пероксидные соединения, но и отделить от терпенов ряд продуктов, образовавшихся в процессе окисления и трудно перегоняющихся с водяным паром. Некоторые кислоты сравнительно летучи, и их перед перегонкой с паром удаляют из скипидара промывкой с содовым раствором.

**Опыт 1.** Очистка 2-пропанола от примесей методом простой перегонки

**Цель работы:** очистить 2-пропанол от примесей методом простой перегонки.

**Реактивы:** 2-пропанол, технический или загрязненный.

**Оборудование:** круглодонная колба (150-200 мл), холодильник Либиха, кипелки, электроплитка, асбестовая сетка, приемник.

Собирают установку для простой перегонки. Круглодонную колбу емкостью 200 мл закрепляют в лапке штатива, наливают примерно 100 мл спирта таким образом, чтобы жидкость занимала не более половины объема колбы и добавляют в колбу «кипелки». Устанавливают двугорлый форштосс, к которому присоединяют холодильник Либиха, включают воду для охлаждения. Устанавливают термометр и нагревают колбу на электроплитке.

2-Пропанол перегоняется при 85°C. Полученный дистиллят собирают в приемник и проверяют его на чистоту, измеряя плотность.

**Опыт 2.** Разделение смеси органических веществ методом перегонки

**Цель работы:** разделить смесь диэтилового эфира, 2-пропанола и хлорбензола методом перегонки.

Реактивы: диэтиловый эфир, 2-пропанол, хлорбензол.

Оборудование и материалы: колба Вюрца (100-150 мл), холодильник Либиха, термометр, аллонж, приемник, дефлегматор.

Преподавателем выдается один из вариантов смеси диэтилового эфира, 2-пропанола и хлорбензола. Собирают установку для прямой перегонки. Колбу Вюрца закрывают пробкой, в которую вставлен термометр, таким образом, чтобы дно термометра находилось чуть ниже отводного отверстия. Подсоединяют нисходящий холодильник и включают воду для охлаждения. Наливают в колбу Вюрца перегоняемую смесь (до 2/3 объема) и помещают «кипелки».

Осторожно нагревают смесь на водяной бане и при температуре термометра 34-35°C (температура кипения диэтилового эфира) отгоняется диэтиловый эфир. После полной отгонки диэтилового эфира (температура начинает подниматься) меняют приемник и нагревают колбу Вюрца до 82-83°C. При этом испаряется 2-пропанол, который охлаждается в нисходящем холодильнике и собирается в приемнике. После полной отгонки 2-пропанола температура начинает повышаться и необходимо поменять приемник для сбора хлорбензола, который перегоняется при 131°C. Снимают водяную баню и нагрев колбы Вюрца проводят на электроплитке. После отгонки хлорбензола полученные жидкости идентифицируют, измеряя их плотности (таблица 4).

Вычисляют абсолютную и относительную погрешности по данным плотности.

Определяют фракционный состав смеси по объему, данные заносят в таблицу 5.

Таблица 4

Физические константы некоторых органических соединений

№	Соединение	$t_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$t_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	$\rho$ (г/мл)
1	Бутиловый спирт	+ 117,7	- 89,5	0,8095
2	Втор-бутиловый спирт	+ 98,5	- 114,7	0,8067

3	Трет-бутиловый спирт	+ 82,25	+ 25,5	0,7858
4	2-Пропанол	+ 82,4	- 89,5	0,7851
5	Диэтиламин	+ 55,5	-	0,7056
6	Диэтиловый эфир	+ 34,51	- 116,3	0,7135
7	Изоамиловый спирт	+ 132	- 117,2	0,812
8	Пропиловый спирт	+ 97,4	- 126	0,8035
9	Муравьиная кислота	+ 100,7	+ 8,3	1,221
10	Уксусная кислота	+ 117	16,6	1,0492
11	Этилацетат	+ 77	- 84	0,901
12	Этилбензол	+ 136	- 94	0,8669
13	Хлорбензол	+ 131	- 45	1,1016
14	Этанол	+ 78	- 117	0,7893
15	Циклогексан	+ 80,7	+ 6,5	0,7783

Таблица 5

## Фракционный состав смеси

Вариант	Диэтиловый эфир, %	2-Пропанол, %	Хлорбензол, %
1			
2			

Делают вывод.

### Вопросы для самопроверки

1. Чем отличается прямая перегонка от фракционной?
2. Какие виды холодильников применяют для прямой перегонки?
3. При каких температурных режимах нельзя использовать водяные холодильники?
4. Какие условия необходимо учитывать для осуществления прямой перегонки?
5. Какие виды холодильников не применяют для прямой перегонки?
6. При каких температурных режимах можно использовать водяные холодильники?
7. Можно ли разогнать смесь этилацетата и уксусной кислоты прямой перегонкой? Ответ поясните.
8. Допустимо ли применять для прямой перегонки веществ холодильник Либиха? Почему?



9. Какие продукты образуются в результате промышленной ректификации нефти?
10. Напишите уравнения реакции лимонена:
  - а) с бромной водой;
  - б) хлороводородом;
  - г) раствором перманганата калия в кислой среде.
11. В чем суть хроматографического метода анализа?
12. Классификация методов хроматографического анализа.
13. В чем заключается принципиальное отличие метода газоадсорбционной хроматографии от газожидкостной хроматографии?
14. Суть метода осадочной хроматографии.
15. Можно ли использовать метод осадочной хроматографии, если образуется бесцветный осадок?

#### **4. КАЧЕСТВЕННЫЙ ЭЛЕМЕНТНЫЙ АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

В состав органических соединений, кроме углерода, чаще всего входят еще водород, кислород и азот. Наряду с ними в молекулу органического вещества могут входить и другие элементы, например сера, галогены, фосфор и др.

Для определения элементов, входящих в состав органических соединений, их необходимо предварительно перевести в неорганические соединения, для дальнейшего исследования которых применяют методы обычного качественного анализа. Например, специальными методами углерод переводят в диоксид углерода, водород – в воду, азот – в цианистый натрий, серу – в сульфид натрия и т. д. Для определения кислорода обычно не используют качественные реакции. О его присутствии чаще всего судят по данным количественного анализа.

##### **Опыт 1. Определение углерода пробой на обугливание**

**Цель работы:** обнаружить присутствие углерода в исследуемом соединении.

Реактивы и материалы: глюкоза кристаллическая (или сахар); казеин сухой; серная кислота 0,1 н. раствор.

Оборудование: фильтровальная бумага; скальпель (или крышка тигля).

*Специальное указание: опыт проводят в вытяжном шкафу!*

Присутствие углерода во многих органических веществах можно обнаружить по обугливанию вещества при осторожном его прокаливании.

1. На кончик скальпеля (или крышку тигля) помещают несколько кристаллов глюкозы (или сахара) и осторожно нагревают в пламени горелки. Глюкоза расплавляется, темнеет и загорается. На скальпеле остается обуглившаяся масса черного цвета – углерод.

Следовательно, глюкоза содержит углерод и является органическим веществом.

2. На кончик скальпеля (или крышку тигля) помещают крупинку казеина и осторожно нагревают в пламени горелки. Казеин вспучивается, обугливается и загорается. На кончике скальпеля остается обуглившаяся черная масса – углерод.

Следовательно, белки являются органическими веществами, содержащими в своем составе углерод. При сгорании натурального белка ощущается характерный запах жженных волос или перьев.

Иногда обугливание наблюдается также при действии на органические вещества (сахар, крахмал, клетчатку, спирты и т. д.) водоотнимающих веществ, например концентрированной серной кислоты.

Особенно ясно обугливание проявляется при нагревании. Так, при нагревании обугливающее действие оказывает даже разбавленная серная кислота.

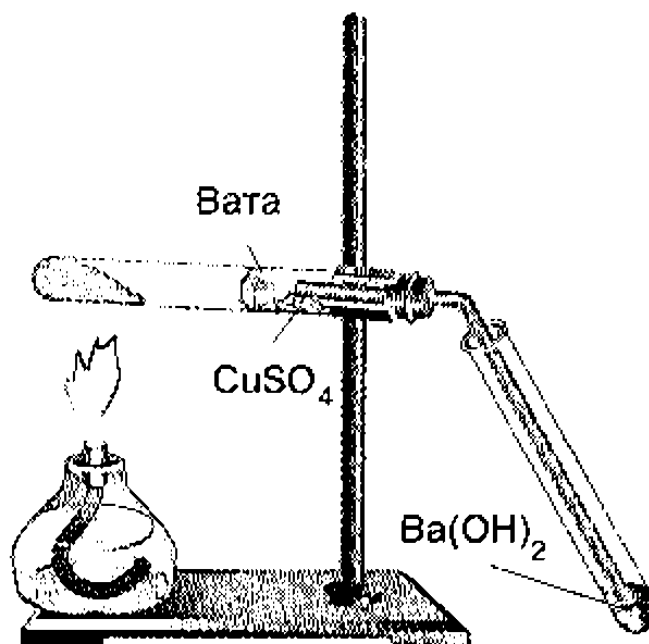
3. На кусочек фильтровальной бумаги (клетчатка) помещают каплю раствора серной кислоты. При высыхании на бумаге не остается следа. Осторожно подогревают бумагу над пламенем горелки. Участок фильтровальной бумаги, смоченной серной кислотой, обугливается раньше, чем чистая бумага. Следовательно, и клетчатка относится к органическим веществам, содержащим углерод в своем составе.

Проба на обугливание является только вспомогательным способом определения углерода в исследуемом веществе, так как она достоверна только при наличии обугливания. Если обугливание

не происходит, то это не дает основание делать вывод об отсутствии в исследуемом веществе углерода, так как ряд веществ нельзя обугливать обычным путем.

Некоторые органические вещества, например спирт и эфир, при нагревании испаряются раньше, чем успевают обуглиться; другие, например мочеви́на, фталевый ангидрид, возгоняются.

Поэтому наиболее общим методом открытия углерода и одновременно с ним водорода является сжигание органического вещества в смеси с окислителем, в качестве которого применяют мелкий порошок окси́да меди.



**Опыт 2.** Определение углерода и водорода сожжением вещества с оксидом меди (II)

**Цель работы:** определить наличие в исследуемом образце углерода и водорода.

Реактивы и материалы: глюкоза (или глицерин, крахмал, сахар); оксид меди (II) (порошок); баритовая вода, насыщенный водный раствор; сульфат меди (II) безводный.

Оборудование: газоотводная трубка с пробкой; стеклянная палочка; микролопатка.

В сухую пробирку насыпают черный порошок окси́да меди (II) (слой высотой около 5 мм).

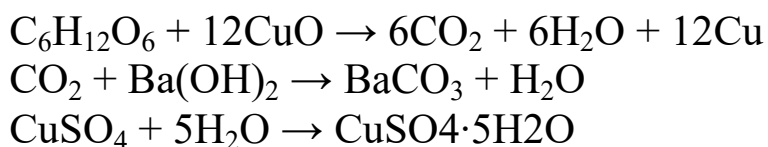
Добавляют половину микролопатки глюкозы и тщательно перемешивают, встряхивая пробирку. В верхнюю часть пробирки помещают небольшой комочек ваты, на который насыпают немного белого порошка безводного сульфата меди (II). Пробирку

закрывают пробкой с газоотводной трубкой. При этом конец трубки должен почти упираться в вату с  $\text{CuSO}_4$  (рис.17).

Рис.17. Установка для определения углерода и водорода

Нижний конец трубки опускают в другую пробирку, предварительно налив в нее 5-6 капель баритовой (или известковой) воды. Пробирку со смесью нагревают на пламени горелки. Через несколько секунд из газоотводной трубки начинают выходить пузырьки газа, и баритовая вода мутнеет вследствие выделения белого осадка углекислого бария. Пробирку с осадком удаляют. Продолжают нагревать пробирку смесь, пока пары воды не достигнут белого порошка обезвоженного медного купороса, находящегося на ватной пробке, и не вызовут изменения его окраски вследствие образования кристаллогидрата  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

Химизм процесса:



Метод основан на том, что при прокаливании органического вещества в смеси с окислителем ( $\text{CuO}$ ) происходит окисление углерода органического вещества в диоксид углерода, а водорода – в воду. Оксид меди при этом восстанавливается до металлической меди.

Выделение диоксида углерода доказывают появлением белого осадка углекислого бария. Воду в продуктах сжигания обнаруживают по образованию синих кристаллов медного купороса.

**Опыт 3.** Определение азота сплавлением вещества с металлическим натрием

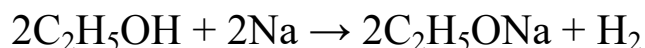
**Цель работы:** определить наличие азота в исследуемом образце.

Реактивы: мочевины кристаллическая; натрий; сульфат железа (II)  $\text{FeSO}_4$ , 0,1 н. раствор; хлорид железа (III)  $\text{FeCl}_3$ , 0,1 н. раствор; соляная кислота, 2 н. раствор; этиловый спирт, 90%-ный.

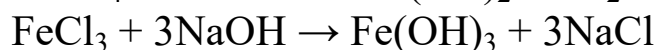
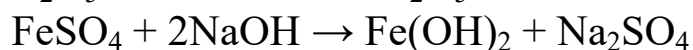
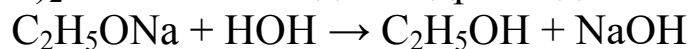
Оборудование: стекла предметные; пипетки, пробирки.

В сухую пробирку помещают 5-10 мг мочевины (несколько кристаллов) и вносят небольшой кусочек металлического натрия (следы керосина удаляют фильтровальной бумагой). Смесь осторожно нагревают в пламени микрогорелки до сплавления мочевины с натрием. При этом иногда наблюдается небольшая вспышка.

После охлаждения пробирки со сплавом в нее добавляют 3 капли этанола для устранения остатков металлического натрия, который реагирует со спиртом, но не так бурно, как с водой. При этом образуется алкоголят натрия и выделяется водород:

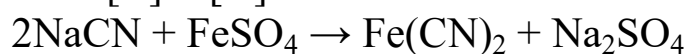


Затем в пробирку добавляют 5 капель дистиллированной воды и нагревают на пламени горелки для растворения образовавшегося цианистого натрия. С помощью пипетки переносят раствор цианистого натрия на предметное стекло, добавляют 1 каплю железного купороса и 1 каплю хлорида железа (III), которые в присутствии щелочи, образовавшейся при реакции алкоголята натрия с водой, дают грязно-зеленый осадок гидроксида железа (II)  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  и желтый осадок гидроксида железа (III)  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ :



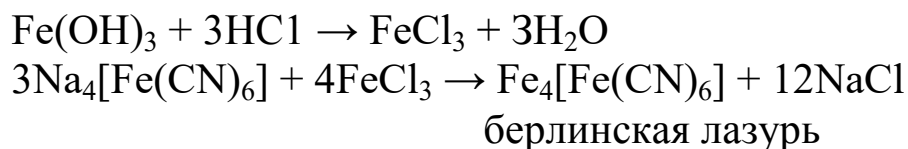
Если в растворе имеется избыток цианистого натрия, то образуется гексациано(II)феррат натрия  $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . Наносят пипеткой на фильтровальную бумагу (30x30 мм) одну каплю мутной жидкости. После того как капля впитается, на это же место наносят одну каплю соляной кислоты.

Химизм процесса:



гексацианоферрат(II)натрия

Образовавшийся комплекс с солями железа (III) может дать синий осадок – берлинскую лазурь. Однако присутствующая в растворе щелочь связывает ионы  $\text{Fe}^{3+}$  в гидроксид железа (III). Поэтому берлинская лазурь может образоваться только после растворения гидроксида в кислоте:



При проведении опыта необходимо обратить внимание на то, чтобы натрий плавился вместе с органическим веществом. Если натрий плавится отдельно от вещества, то даже при наличии в веществе азота цианистый натрий не образуется и опыт будет неудачным.

#### **Опыт 4.** Определение серы сплавлением вещества с натрием

**Цель работы:** определить наличие серы в исследуемом образце.

**Реактивы:** натрий; стрептоцид белый (или сульфаниловая кислота); этанол; уксуснокислый свинец, 0,1 н. раствор; нитропруссид натрия, 0,5 н. раствор.

**Оборудование:** пробирки, спиртовая горелка, фильтровальная бумага.

В сухую пробирку помещают испытуемое вещество, например белый стрептоцид или сульфаниловую кислоту (несколько крупинок, 5-6 мг), и вносят небольшой кусочек натрия, предварительно очищенного от керосина.

Держа пробирку вертикально, нагревают смесь докрасна, чтобы натрий плавился в смеси с веществом. Затем пробирку со сплавом охлаждают и добавляют в нее 3 капли этанола для удаления остатка натрия. После окончания выделения пузырьков газа (водорода) сплав растворяют при нагревании в 5 каплях дистиллированной воды.

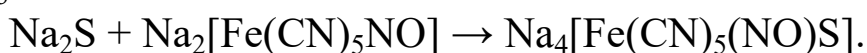
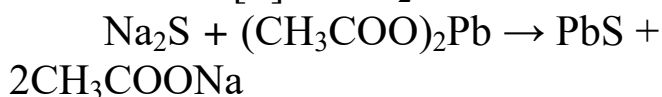
Складывают вместе два кусочка фильтровальной бумаги 30x30 мм и наносят с помощью пипетки по 2 капли полученной жидкости на противоположные углы бумажки.

Верхняя фильтровальная бумажка служит фильтром, через который фильтруется раствор сернистого натрия от частичек угля, образовавшегося при обугливания вещества.

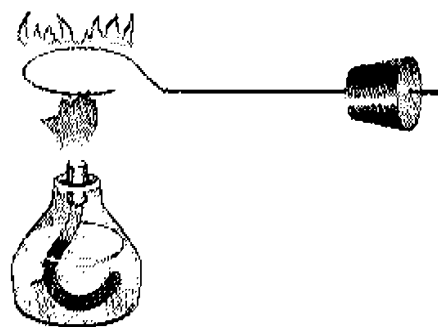
На нижней фильтровальной бумажке появляются два бесцветных пятна. На одно из них наносят каплю раствора уксуснокислого свинца: мгновенно появляется коричневое окрашивание от образовавшегося сульфида свинца. На другое пятно наносят одну каплю свежеприготовленного раствора нитропруссид натрия  $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]$ , при этом появляется красно-фиолетовое окрашивание, постепенно изменяющее свой цвет.

Эта цветная реакция на ион  $\text{S}^{2-}$  обусловлена образованием комплексной соли состава  $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})\text{S}]$ .

Химизм процесса:



Делают вывод.



### Опыт 5. Определение хлора по зеленой окраске пламени.

**Цель работы:** определить наличие хлора в исследуемом образце.

Реактивы и материалы: хлороформ (или дихлорэтан); медная проволока, спиртовая горелка.

Галогены проще всего открывают по пробе Бейльштейна – прокаливанием органического вещества с оксидом меди в пламени горелки.

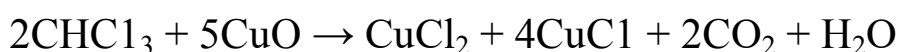
Медную проволоку длиной 10 см с петлей на конце прокаливают на пламени горелки до исчезновения посторонней окраски пламени (признак отсутствия загрязнения медной петли). Остывшую петлю, покрывшуюся черным налетом оксида меди, опускают в

пробирку с 2-3 каплями испытуемого вещества, например хлороформа, и вновь вносят в пламя горелки (рис.18.)

Рис.18. Установка для горелки определения хлора в пламени

Немедленно появляется характерная ярко-зеленая окраска пламени. При прокаливании кислород оксида меди окисляет углерод и водород органического вещества в диоксид углерода и воду, медь же образует с галогеном летучие соединения, которые и окрашивают пламя горелки в зеленый цвет. Появление зеленого окрашивания указывает на присутствие в органическом соединении галогена.

Химизм процесса:



Чтобы очистить проволоку, ее смачивают соляной кислотой и снова прокалывают. Для открытия галогенов органическое вещество разрушают. При этом галогены переходят в неорганические соли, которые могут быть обнаружены обычными ионными реакциями.

Галогены можно отщепить и перевести в соли галогеноводородных кислот методом А. В. Степанова – действием металлического натрия на спиртовой раствор органического вещества. Этот метод будет рассмотрен нами в дальнейшем.

### Вопросы для самопроверки

1. Определите формулу углеводорода, массовая доля углерода в котором 75% , а водорода — 25% и назовите его.
2. Углеводород, плотность паров которого по водороду равна 15, содержит 80,0% углерода. Найдите его молекулярную формулу.
3. При сгорании 5,6 л газа получен оксид углерода (IV) объемом 16,8 л и вода массой 13,5 г. 1 л газа при н.у. весит 1,85 г. Выведите формулу газа.
4. Выведите формулу органического вещества, если при сгорании его массой 13,8 г получен оксид углерода (IV) массой 26,4 г и вода массой 16,2 г. Плотность паров этого вещества по воздуху равна 1,578.
5. Определите молекулярную формулу предельного углеводорода, если при полном сгорании его образца в кислороде образуется 11,2 л  $\text{CO}_2$  (н. у.) и 10,8 г водяных паров. Составьте структурную



формулу изомера данного углеводорода с четвертичным атомом углерода и назовите его.

6. Газ А, без цвета, без вкуса, без запаха подвергается термическому разложению при  $1500^{\circ}\text{C}$  с образованием газа Б, имеющего специфический запах и дающего температуру  $3500^{\circ}\text{C}$  и газа В, который сгорает со взрывом с образованием жидкости Г, имеющей плотность 1. При взаимодействии Б с Г образуется вещество Д, имеющее в разбавленной концентрации запах свежих яблок.

## 5. УГЛЕВОДОРОДЫ

В настоящей главе представлен малый лабораторный практикум по теме «Предельные и непредельные углеводороды», рассмотрены реакции, характеризующие химические свойства и особенности идентификации данного класса органических соединений. Также предложены методики синтеза получения углеводородов, рассмотрены особые меры предосторожности при проведении данных работ.

### 5.1. Предельные углеводороды

**Цель работы:** получение и изучение свойств предельных углеводородов

**Реактивы:** уксуснокислый натрий, обезвоженный; натронная известь; бромная вода, насыщенный раствор; перманганат калия, 1 н. раствор.

**Оборудование:** газоотводная трубка, пробирки, горелка.

**Опыт 1.** Получение метана и изучение его свойств

**Реактивы:** уксуснокислый натрий, обезвоженный; натронная известь.

**Оборудование:** газоотводная трубка, пробирки, горелка.

В сухую пробирку, снабженную пробкой с газоотводной трубкой, помещают смесь из обезвоженного уксуснокислого натрия и натронной извести (смеси едкого натра и оксида кальция в отношении 1:2 для предотвращения разрушения стекла щелочью) (высота слоя 6-10 мм). Затем укрепляют пробирку горизонтально и нагревают смесь в пламени горелки.

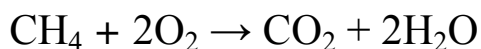
При нагревании натриевой соли уксусной кислоты с натронной известью происходит расщепление соли с образованием метана. Нагревание натриевых солей карбоновых кислот с натронной известью является общим лабораторным способом получения предельных углеводородов.

Химизм процесса:



Поджигают выделяющийся газообразный метан у конца газоотводной трубки. Метан горит голубоватым несветящимся пламенем.

Химизм процесса:



Делают вывод.

**Опыт 2.** Отношение метана к бромной воде и перманганату калия.  
 Реактивы: бромная вода, насыщенный раствор; перманганат калия, 1 н. раствор.  
 Оборудование: газоотводная трубка, пробирки, горелка.

При обычных условиях алканы устойчивы к действию окислителей. Реакции замещения идут в довольно жестких условиях, к реакциям присоединения алканы не способны.

В первую пробирку помещают 5 капель раствора перманганата калия и во вторую пробирку 3-5 капель бромной воды. Не прекращая нагревания смеси в пробирке опыта 1, вводят поочередно конец газоотводной трубки в пробирки с перманганатом калия и с бромной водой. Наблюдают за изменениями в пробирках и делают вывод.

**Опыт 3.** Бромирование предельных углеводородов

Реактивы и материалы: жидкие алканы; раствор брома в органическом растворителе; аммиак, 25%-ный раствор; лакмусовая бумага синяя.

Оборудование: пинцет; стеклянная палочка, пробирки.

*Специальное указание: опыт проводят в вытяжном шкафу!*

Реакция бромирования жидких алканов сопровождается выделением бромистого водорода и проходит значительно медленнее, чем бромирование газообразных алканов. Бромирование ускоряется добавлением катализаторов: железных опилок, амальгамированного алюминия, кристаллического йода.

Легче всего галогенируются углеводороды с третичным атомом углерода в молекуле, труднее всего замещаются атомы водорода при первичном атоме углерода. Энергия связи водорода с третичным атомом углерода равна 90 ккал/моль (376,8 кДж/моль), у вторичного – 94 ккал/моль (393,5 кДж/моль), а у первичного – 99 ккал/моль (414,5 кДж/моль). Разница в скорости реакции галогенирования особенно сказывается при действии брома.

В сухую пробирку помещают 4 капли смеси жидких алканов и добавляют 1-2 капли раствора брома. Содержимое пробирки перемешивают на холоду. Окраска брома при этом не исчезает. Нагревают содержимое пробирки до исчезновения окраски. В отверстие пробирки вносят стеклянную палочку, смоченную раствором аммиака, - появляется белый дымок  $\text{NH}_4\text{Br}$ . Пинцетом вносят в пробирку синюю лакмусовую бумагу, смоченную водой, - лакмусовая бумага краснеет.

Химизм процесса:

2-метилбутан

2-бром-2-метилбутан

#### **Опыт 4.** Окисление предельных углеводородов

Реактивы: жидкие алканы; перманганат калия, 1 н. раствор; углекислый натрий, 1 н. раствор.

В пробирку помещают 1 каплю исследуемого алкана (или смеси алканов), 1 каплю раствора углекислого натрия и 2-3 капли раствора перманганата калия. Содержимое пробирки энергично взбалтывают. Фиолетовая окраска водного слоя не изменяется, так как алканы в этих условиях не окисляются. Делают вывод.

**Опыт 5.** Действие концентрированной серной кислоты на предельные углеводороды

Реактивы: жидкие алканы; серная кислота концентрированная ( $d = 1,84 \text{ г/см}^3$ ).

При небольшом нагревании дымящая серная кислота образует с алканами, содержащими третичный углеродный атом, сульфокислоты. При высоких температурах серная кислота действует как окислитель.

В пробирку помещают 2 капли жидкого алкана и 2 капли серной кислоты. Содержимое пробирки энергично перемешивают 1-2 мин, охлаждая пробирку проточной водой. В условиях опыта алканы с серной кислотой не реагируют.

**Опыт 6.** Действие концентрированной азотной кислоты на предельные углеводороды

Реактивы: жидкие алканы; азотная кислота ( $d = 1,4 \text{ г/см}^3$ ).

Концентрированная азотная кислота на холоду не реагирует с алканами, при высокой температуре она действует как окислитель. Реакция нитрования алканов идет хорошо с разбавленной азотной кислотой при нагревании и повышенном давлении.

Легче всего нитруются алканы, содержащие в молекуле третичный углеродный атом. Алканы легко нитруются в газовой фазе двуокисью азота или парами азотной кислоты при  $250-500^\circ\text{C}$ . Эта реакция идет по радикальному механизму.

В пробирку помещают 2 капли исследуемого алкана и добавляют 2 капли азотной кислоты. Смесь встряхивают в течение 1-2 мин. Никакого изменения в пробирке не наблюдается. Делают вывод.

## 5.2. Этиленовые углеводороды

**Цель работы:** получение и изучение свойств этиленовых углеводородов.

**Опыт 1.** Получение этилена и его горение

Реактивы: этанол, 96%-ный; серная кислота ( $d=1,84 \text{ г/см}^3$ ).

Оборудование: песок, газоотводная трубка.

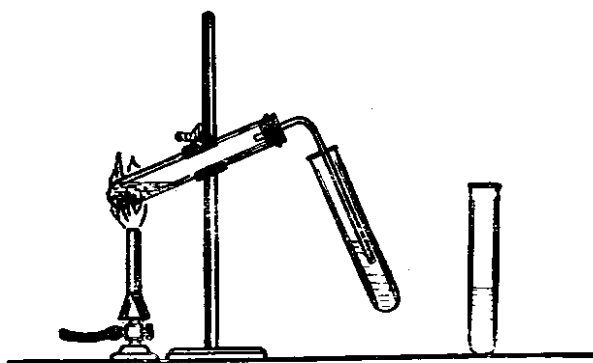
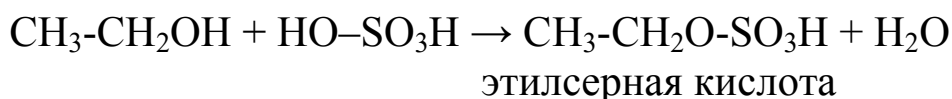


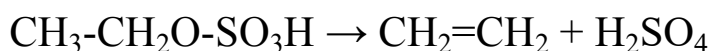
Рис.19. Прибор для получения этилена

В сухую пробирку помещают несколько крупинок песка, 6 капель этанола и 8 капель концентрированной серной кислоты. Закрывают пробирку пробкой с газоотводной трубкой и осторожно нагревают смесь на пламени горелки. Выделяющийся газ поджигают у конца газоотводной трубки – он горит светящимся пламенем.

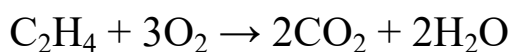
Химизм процесса:



Этилсерная кислота – моноэфир неорганической двухосновной кислоты – при нагревании разлагается:



Выделяющийся этилен горит светящимся пламенем:



Концентрированная серная кислота является окислителем. При нагревании смеси спирта с концентрированной серной кислотой образуется кроме этилена и следов диэтилового эфира ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-C}_2\text{H}_5$ ) ряд продуктов окисления органических соединений, например  $\text{CO}_2$ , уголь С (обычно смесь в пробирке чернеет). Серная кислота при этом восстанавливается углеродом до диоксида серы:



Диоксид серы также может обесцвечивать растворы брома и перманганата калия подобно этилену. Поэтому обычно образующийся этилен промывают раствором щелочи для очистки от SO<sub>2</sub>. Если реакцию вести в присутствии песка, сульфата алюминия (катализаторы, ускоряющие дегидратацию спирта), почернения смеси не происходит, следовательно, диоксид серы не образуется. Дегидратация спиртов является общим способом получения непредельных углеводородов.

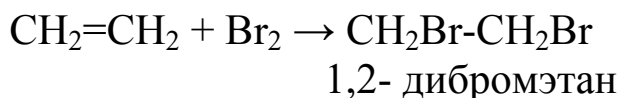
### **Опыт 2.** Присоединение к этилену брома

Реактивы: этилен; бромная вода, насыщенный раствор.

Для алкенов характерны реакции присоединения по двойной связи. Реакция обесцвечивания водного раствора брома служит качественной реакцией на двойную связь.

Не прекращая нагревания пробирки со смесью спирта и серной кислоты (см. опыт 1), опускают конец газоотводной трубки в пробирку с 5 каплями бромной воды. Бромная вода быстро обесцвечивается вследствие присоединения атомов брома по двойной связи.

Химизм процесса:



### **Опыт 3.** Бромирование непредельных углеводородов

Реактивы и материалы: жидкие алкены (керосин); раствор брома в органическом растворителе; аммиак, 25%-ный раствор; лакмусовая бумага синяя.

Оборудование: стеклянная палочка, пробирки.

*Специальное указание: опыт проводят в вытяжном шкафу!*

В сухую пробирку помещают 1 каплю смеси жидких алкенов, добавляют 1-2 капли раствора брома и перемешивают смесь. Если желтая окраска не исчезает, то смесь нагревают в пламени горелки до исчезновения окраски.

В пробирку вносят синюю лакмусовую бумагу, предварительно смоченную водой. Цвет лакмусовой бумаги не

изменяется. Раствор аммиака, внесенный на стеклянной палочке в пробирку, не вызывает образования белого дыма.

Химизм процесса:

2-метил-2-бутен

2,3-дибром-2-метилбутан

Присоединение брома по двойной связи в алкенах протекает по механизму электрофильного присоединения через образование промежуточного комплекса.

#### **Опыт 4.** Окисление непредельных углеводородов

Реактивы: жидкие алкены (керосин); перманганат калия  $\text{KMnO}_4$ , 0,1 н. раствор; карбонат натрия  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 1 н. раствор.

В пробирку вводят 1 каплю жидкого алкена, 1 каплю раствора углекислого натрия и добавляют при энергичном взбалтывании 2-3 капли раствора перманганата калия. Фиолетовый цвет исчезает, и появляется коричневая окраска (диоксид марганца):

Реакция окисления алкенов перманганатом калия в нейтральном или щелочном водных растворах служит аналитической реакцией на двойную связь. В более жестких условиях – в кислой среде и при нагревании – происходит расщепление молекулы по месту двойной связи. По продуктам окисления устанавливают структуру алкена и положение двойной связи.

#### **Опыт 5.** Действие концентрированной серной кислоты на непредельные углеводороды.

Реактивы: жидкие алкены; серная кислота ( $d=1,84 \text{ г/см}^3$ ).

В пробирку помещают 2 капли жидкого алкена и 2 капли серной кислоты. Содержимое пробирки хорошо перемешивают в течение 1-2 мин, охлаждая пробирку проточной водой. Смесь разогревается, слой алкена исчезает.

Химизм процесса:

2-метил-2-бутен

изоамилсерная кислота

Серная кислота взаимодействует с алкенами с образованием алкилсерных кислот. Эту реакцию применяют в газовом анализе для выделения газообразных алкенов из их смеси с другими газами и для получения спиртов.

**Опыт 6.** Действие концентрированной азотной кислоты на непредельные углеводороды

Реактивы: жидкие алкены; азотная кислота ( $d = 1,4 \text{ г/см}^3$ ).

В пробирку помещают 2 капли исследуемого алкена и добавляют 2 капли азотной кислоты. Содержимое пробирки встряхивают в течение минуты. Смесь разогревается и бурлит. В результате реакции образуется сложная смесь, содержащая смолообразные продукты. Алкены способны также присоединять высшие окислы азота и хлористый нитрозил ( $\text{NOCl}$ ) с образованием нитрозитов и нитрозохлоридов:

нитрозит тетраметилэтилена

нитрозохлорид тетраметилэтилена



### 5.3. Ацетиленовые углеводороды

**Цель работы:** получение и изучение свойств ацетиленовых углеводородов.

**Опыт 1.** Получение ацетилена и его горение

**Реактивы:** карбид кальция  $\text{CaC}_2$  (в кусочках).

**Оборудование:** газоотводная трубка с оттянутым концом, пробирки.

Работу с ацетиленом необходимо проводить в вытяжном шкафу, так как неочищенный ацетилен, полученный из карбида кальция, содержит вредные, неприятно пахнущие примеси.

В пробирку помещают маленький кусочек карбида кальция, добавляют 2 капли воды и закрывают пробирку пробкой с газоотводной трубкой, имеющей оттянутый конец. В пробирке бурно выделяется газообразный ацетилен.

Химизм процесса:



Поджигают ацетилен у конца газоотводной трубки. Он горит светящимся, коптящим пламенем. Реакция взаимодействия карбида кальция с водой экзотермична.

Ацетилен, полученный из карбида кальция, содержит незначительные количества  $\text{NH}_3$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{AsH}_3$  и других примесей и поэтому имеет характерный запах. Примеси можно удалить промыванием ацетилена водным раствором дихромата калия, подкисленного серной кислотой.

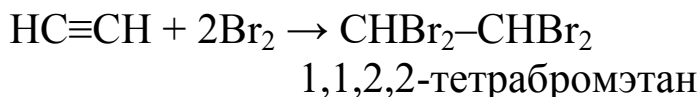
**Опыт 2.** Присоединение к ацетилену брома

**Реактивы:** ацетилен; бромная вода, насыщенный раствор.

**Оборудование:** газоотводная трубка, пробирки.

Добавляют в пробирку с карбидом кальция (см. опыт 1) еще 2 капли воды и закрывают ее пробкой с газоотводной трубкой, конец которой опускают в пробирку с 5 каплями бромной воды. Бромная вода обесцвечивается вследствие присоединения атомов брома по месту тройной связи.

Химизм процесса:



**Опыт 3.** Отношение ацетилен к окислителям

Реактивы: ацетилен; перманганат калия, 0,1 н. раствор.

Оборудование: газоотводная трубка, пробирки.

В пробирку помещают 1 каплю перманганата калия и 4 капли воды. В пробирку с кусочками карбида кальция добавляют еще 2 капли воды и закрывают пробкой с газоотводной трубкой, конец которой опускают в приготовленный раствор перманганата калия.

Раствор быстро обесцвечивается: происходит окисление ацетилена по месту разрыва тройной связи с образованием промежуточного продукта окисления – щавелевой кислоты, которая окисляется дальше до диоксида углерода:

щавелевая кислота

Обесцвечивание бромной воды и раствора перманганата калия доказывает неопределенность ацетилена.

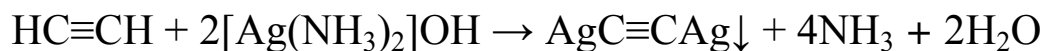
**Опыт 4.** Образование ацетиленида серебра

Реактивы: ацетилен; нитрат серебра, 0,2 н. раствор; аммиак, концентрированный раствор.

В пробирку вносят 2 капли раствора нитрата серебра и прибавляют 1 каплю раствора аммиака – образуется осадок гидроксида серебра. При добавлении 1-2 капель раствора аммиака осадок  $\text{AgOH}$  легко растворяется с образованием аммиачного раствора оксида серебра ( $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ ).

Через аммиачный раствор оксида серебра пропускают ацетилен (см. опыт 1). В пробирке образуется светло-желтый осадок ацетиленида серебра, который затем становится серым.

Химизм процесса:



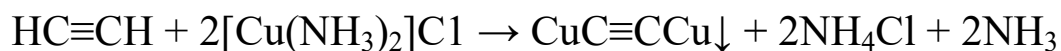
### Опыт 5. Образование ацетиленида меди

Реактивы и материалы: карбид кальция; хлорид меди  $\text{CuCl}_2$ , аммиачный раствор, фильтровальная бумага (полоски размером 5x40 мм).

В сухую пробирку помещают 1-2 кусочка карбида кальция и добавляют 2 капли воды. В отверстие пробирки вводят полоску фильтровальной бумаги, смоченной аммиачным раствором хлорида меди  $\text{CuCl}_2$ , содержащим комплексный аммиакат состава  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$ . Появляется красно-бурое окрашивание вследствие образования ацетиленида меди.

В водных растворах ацетилениды серебра и меди устойчивы. В сухом состоянии при нагревании или при ударе они взрываются с большой силой.

Химизм процесса:



### Опыт 6. Экспериментальная задача

В отдельных склянках содержится предельный, этилеовый и ацетиленовый углеводороды (по выбору преподавателя). С помощью качественных реакций установить, какой углеводород содержится в указанных склянках. Напишите уравнения реакций и сделайте вывод.

### Вопросы для самопроверки

1. Назовите соединения по номенклатуре ИЮПАК:

а)

б)

2. Напишите формулы соединений по их названиям:

- а) 3-метил-2-хлоргептан;  
б) 3,4,5,6-тетраметилоктан;  
в) 4-бром-3-метил-5-йодоктан
3. Напишите реакции в схеме превращения:  
а)  $C_4H_{10} \rightarrow C_4H_8 \rightarrow CO_2$   
б) пропан  $\rightarrow$  2-хлорпропан  $\rightarrow$  2,3-диметилбутан
4. Напишите уравнения реакций гептена-2 со следующими реагентами:  
а) бромом ( $Br_2$ )      г) перманганатом калия в нейтральной среде  
б) водой      д) перманганатом калия в кислой среде  
в) водородом      е) йодоводородом
5. Осуществите превращения:  
 $C_3H_8 \rightarrow$  пропен  $\rightarrow$  2-бромпропан  $\rightarrow$  пропен  $\rightarrow$  пропанол-2.
6. Раствор бромной воды с массой брома 3,2 г количественно прореагировал с 2-метилбутеном-2. Какой объем водорода необходимо взять для полного гидрирования 2-метилбутена-2?
7. Напишите реакции в схеме превращения:  
ацетат калия  $\rightarrow$  X  $\rightarrow$   $C_2H_2 \rightarrow C_2H_3CN$ .

## 6. АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Ароматические соединения – соединения, которые содержат циклические сопряженные  $\pi$ -электронные системы, удовлетворяющие критериям ароматичности. Представителем ароматических углеводородов является бензол, на примере которого сформулированы основные критерии ароматичности. Бензол выделен в 1825 г английским ученым М. Фарадеем из конденсата светильного газа. Синтетически бензол получен декарбоксилированием бензойной кислоты. В 1865 г немецкий химик-органик Ф. Кекуле предложил структурную формулу бензола.

Для ароматических соединений характерны реакции электрофильного замещения. Бромирование и галогенирование бензола и его гомологов проводят в присутствии катализатора – кислоты Льюиса. Иодирование проводят йодом в присутствии окислителя. Прямое фторирование не проводят (возможно взрывание смеси). Сульфирование ароматических соединений проводят серной кислотой, триоксидом серы, олеумом, пиридинсульфотриоксидом и др. Нитрование проводят нитрующей смесью, но можно применять и концентрированную азотную кислоту, ацетилнитрат. Алкилирование ароматических соединений проводят по Фриделю-Крафтсу. В качестве катализатора применяют хлорид или бромид алюминия и реакцию проводят в избытке бензола. Как алкилирующие агенты используют галогеналканы, алкены, спирты, способные образовывать карбокатионы (электрофилы). Частным случаем реакции алкилирования является хлорметилирование по Блану. Ацилирование по Фриделю-Крафтсу проводят действием галогенангидридов, ангидридов в присутствии катализатора (кислоты Льюиса).

Наличие заместителя в бензоле приводит к замещению атомов водорода в строго определенных положениях. Различают заместители первого рода, которые ориентируют электрофил в *орто*-, *пара*- положения. К ним относят электронодонорные заместители и галогены. Электроноакцепторные заместители ориентируют электрофил в *мета*-положение, но они дезактивируют прохождение реакции электрофильного замещения.

Восстановление по Берчу бензола, алкилбензола проводят щелочными металлами в смеси жидкого аммиака и спирта с получением циклогексадиена или его производных.

Для нафталина характерны реакции электрофильного замещения. В зависимости от условий проведения реакции получают  $\alpha$ - или  $\beta$ - замещенные нафталины.

**Цель работы:** изучение химических свойств ароматических соединений.

**Опыт 1.** Проба на ароматическую структуру

Реактивы: хлороформ; ароматический углеводород (толуол); хлорид алюминия, безводный.

В пробирку наливают 5 капель ароматического углеводорода, 4 капли хлороформа и вносят на кончике микролопатки безводный хлорид алюминия. Содержимое пробирки тщательно взбалтывают. Постепенно появляется окраска самых разнообразных оттенков, при стоянии переходящая в коричневое окрашивание. Проведенный опыт является пробой на ароматическую структуру углеводородов.

**Опыт 2.** Получение бензола из бензоата натрия

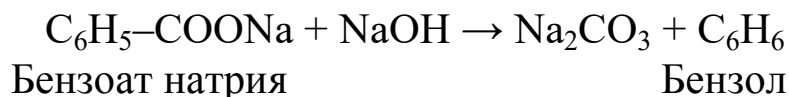
Реактивы: бензоат натрия; натронная известь; серная кислота концентрированная ( $d = 1,84 \text{ г/см}^3$ ).

В сухую пробирку помещают немного заранее приготовленной смеси из бензоата натрия и натронной извести (1 : 1). Пробирку закрепляют в штативе горизонтально и закрывают пробкой с газоотводной трубкой, конец которой опускают в другую пробирку с водой, охлаждаемую льдом.

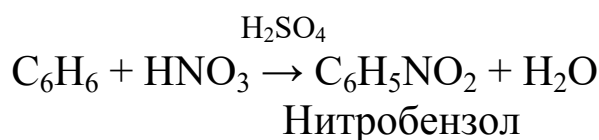
Реакционную пробирку нагревают в пламени горелки. Для предотвращения конденсации бензола на стенках пробирки вначале

нагревают верхнюю часть пробирки, а затем уже реакцию смесь. Через некоторое время в приемнике на поверхности воды появляется маслянистое пятнышко бензола. После того как реакционная пробирка остынет, ее открывают. Ощущается характерный запах бензола.

Химизм процесса:



Если в пробирку-приемник вместо воды налить нитрующую смесь (2 капли концентрированной азотной кислоты и 3 капли концентрированной серной кислоты), будет ощущаться горько-миндальный запах нитробензола, более резкий, чем запах бензола:



### Опыт 3. Свойства бензола

Реактивы: бензол, х.ч.; этанол; диэтиловый эфир; бромная вода; перманганат калия, 0,1 н. раствор; серная кислота, 2 н. раствор.

Оборудование: фарфоровая чашка, пробирки, спиртовая горелка.

#### 1. Растворимость бензола в различных растворителях.

В три пробирки помещают по одной капле бензола. В одну пробирку добавляют 3 капли воды, в другую – 3 капли спирта, в третью – 3 капли эфира. Содержимое пробирок тщательно взбалтывают. В пробирке с водой образуется 2 слоя, в пробирках со спиртом и эфиром получается однородный раствор. Следовательно, бензол в воде практически нерастворим и хорошо растворяется в органических растворителях.

#### 2. Горение бензола. (Опыт проводят в вытяжном шкафу!)

В фарфоровую чашечку помещают одну каплю бензола и поджигают. Бензол горит ярким коптящим пламенем.

### *3. Действие бромной воды на бензол.*

В пробирку помещают 3 капли бромной воды и 2 капли бензола. Содержимое пробирки энергично взбалтывают и дают отстояться. Нижний слой (бромная вода) обесцвечивается, а верхний слой (бензол) окрашивается в коричневато-желтый цвет.

Бром лучше растворяется в бензоле, чем в воде, поэтому бром переходит в верхний бензольный слой. Бром не реагирует с бензолом.

### *4. Действие перманганата калия.*

В пробирку помещают 3 капли воды, каплю раствора перманганата калия и каплю раствора серной кислоты. К полученному раствору добавляют каплю бензола и встряхивают содержимое пробирки. Раствор при этом не обесцвечивается.

Одним из важнейших свойств бензола является его устойчивость к действию окислителей. Наиболее резкое отличие ароматических углеводородов от ненасыщенных углеводородов жирного ряда – отношение к окислителям.

*Примечание:* Бензол предварительно очищают от примесей, охлаждая его до  $+5^{\circ}\text{C}$ . При этом, бензол затвердевает, а примеси остаются жидкими и легко отделяются. Очистку бензола проводят 2-3 раза.

### **Опыт 4.** Окисление гомологов бензола

Реактивы: толуол; перманганат калия, 0,1 н. раствор; серная кислота, 2 н раствор.

Гомологи бензола окисляются значительно легче бензола. Ароматическое ядро более устойчиво к действию окислителей, чем соединенные с ядром углеводородные радикалы. Как бы ни была сложна боковая цепь, она при действии сильных окислителей разрушается, за исключением атома углерода, ближайшего к ядру.



Атом углерода, соединенный с ароматическим ядром, окисляется до карбоксильной группы. По основности полученных кислот судят о структуре гомологов бензола.

В пробирку помещают 3 капли воды, каплю раствора перманганата калия и 1 каплю раствора серной кислоты. Затем добавляют каплю толуола и энергично встряхивают в течение 1-2 мин.

Окраска постепенно исчезает, и раствор обесцвечивается.

Химизм процесса:

### **Опыт 5. Бромирование ароматических углеводородов**

Реактивы: бензол; толуол; бром (раствор в четыреххлористом углероде).

*Специальное указание: опыт проводят в вытяжном шкафу!*

Для проведения опыта берут 2 сухие пробирки. В одну пробирку помещают 2 капли бензола, в другую – 2 капли толуола. В обе пробирки приливают по капле раствора брома в тетрахлорметане и встряхивают в течение 1-2 мин.

Признаком идущей реакции является выделение бромистого водорода, дымящего на воздухе, и обесцвечивание брома. В пробирке с бензолом реакция бромирования не обнаруживается.

Толуол в условиях эксперимента бромруется медленно, но вполне отчетливо. Содержимое обеих пробирок нагревают до кипения. Толуол при этом бромруется очень легко, а бензол не бромруется даже при кипячении.

Химизм процесса:

Толуол

Бромфенилметан

Действие хлора и брома на ароматические соединения в условиях радикальной реакции (нагревание, освещение) приводит к замещению водорода в боковой цепи.

### **Опыт 6.** Получение бензолсульфокислоты

Реактивы: бензол; серная кислота ( $d = 1,84 \text{ г/см}^3$ ).

Оборудование: водяная баня, пробирки, держатель.

В пробирку помещают 3 капли бензола и 5 капель концентрированной серной кислоты. Содержимое пробирки нагревают в кипящей водяной бане при постоянном взбалтывании реакционной смеси. После получения однородного раствора выливают реакционную массу в пробирку с 10 каплями холодной воды.

Если сульфирование прошло полностью, образуется прозрачный раствор, так как сульфокислоты растворимы в воде.

Химизм процесса:

Чтобы полностью использовать серную кислоту, реакцию сульфирования ведут в избытке бензола при нагревании.

### **Опыт 7.** Получение трифенилметана

Реактивы: бензол; хлороформ; хлористый алюминий, безводный порошок.

*Специальное указание: опыт проводят в вытяжном шкафу!*

В сухую пробирку помещают немного хлорида алюминия, 4 капли бензола и 2 капли хлороформа. Содержимое пробирки слегка нагревают. Реакция идет очень энергично, выделяется дымящий на воздухе хлороводород. В результате реакции образуется густое окрашенное масло.

Хлорид алюминия образует с исходными, а иногда и с конечными продуктами реакции маслообразные комплексные соединения. Для выделения чистого конечного продукта комплекс разрушают соляной кислотой. Три фенильных кольца влияют на атом водорода при третичном атоме углероде, поэтому атом водорода обладает особенно высокой реакционной способностью: легко окисляется, замещается на атом хлора или брома.

Химизм процесса:

### Трифенилметан

#### **Опыт 8.** Бромирование нафталина

Реактивы: нафталин; бром, раствор в четыреххлористом углероде.

В сухую пробирку помещают несколько кристаллов нафталина, приливают 4 капли раствора брома в тетрахлорметане и энергично встряхивают содержимое пробирки. Нафталин постепенно растворяется и бромруется на холоду.

Химизм процесса:

### $\alpha$ -Бромнафталин

Доказательством бромирования нафталина, служит исчезновение окраски брома и выделение пузырьков бромистого водорода, дымящего на воздухе.

В другую сухую пробирку помещают такое же количество нафталина и брома и нагревают содержимое пробирки до кипения. Бромирование нафталина идет значительно быстрее при нагревании.

При действии на нафталин хлора или брома получают  $\alpha$ -галогенпроизводные ( $\beta$ -бромнафталин получают другими методами).

### **Опыт 9. Нитрование нафталина**

Реактивы: нафталин; азотная кислота ( $d = 1,4 \text{ г/см}^3$ ).

Оборудование: водяная баня; стеклянная палочка.

Нитрование нафталина идет значительно легче по сравнению с бензолом. Поэтому вместо нитрующей смеси можно применять концентрированную азотную кислоту. При нитровании нафталина получается  $\alpha$ -нитронафталин. Нитрование в более жестких условиях приводит к образованию 1,5- и 1,8-динитронафталинов.

$\beta$ -Нитронафталин получают диазотированием  $\alpha$ -нафтиламина в азотнокислом растворе в присутствии оксида меди (I)  $\text{Cu}_2\text{O}$  (обмен диазогруппы на  $\text{NO}_2$ ).

Химизм процесса:

### $\alpha$ -Нитронафталин

В пробирку помещают несколько кристаллов нафталина и приливают 5 капель азотной кислоты. Содержимое пробирки перемешивают стеклянной палочкой и нагревают в кипящей водяной бане 1-2 мин.

Горячий раствор выливают в пробирку с холодной водой.  $\alpha$ -Нитронафталин опускается на дно в виде оранжевой маслянистой жидкости, затвердевающей при взбалтывании.

**Опыт 10.** Сульфирование нафталина

Реактивы: нафталин; серная кислота ( $d=1,84 \text{ г/см}^3$ ).

Если на нафталин действовать серной кислотой при  $80^\circ\text{C}$ , получают почти исключительно  $\alpha$ -нафталинсульфокислота. При  $160^\circ\text{C}$  получают  $\beta$ -нафталинсульфокислоту.

Сульфокислоты нафталина - важнейшие промежуточные соединения для получения более сложных производных ряда нафталина.

Химизм процесса:

В сухую пробирку помешают несколько кристаллов нафталина, нагревают в пламени горелки до плавления и охлаждают. К затвердевшему нафталину приливают 5 капель концентрированной серной кислоты и осторожно нагревают смесь при постоянном взбалтывании до получения однородной массы.

После этого дают содержимому пробирки остыть. К полученной реакционной массе добавляют 6 капель воды, слегка нагревают и охлаждают до  $10-12^\circ\text{C}$  – выделяются кристаллы ( $\beta$ -нафталинсульфокислоты).

**Опыт 11.** Растворимость фенола в воде

Реактивы и материалы: бензол, лакмусовая бумажка.

Оборудование: спиртовка, шпатель, пробирки.

В пробирку с 10 мл дистиллированной воды помещают около 1г фенола. Пробирку энергично встряхивают, а затем смеси дают отстояться. Смесь расслаивается: верхний слой – раствор фенола в воде, а нижний слой – фенол. При осторожном нагревании фенол полностью растворяется, и смесь превращается в однородную жидкость, так как с повышением температуры растворимость фенола увеличивается и выше  $68^\circ\text{C}$  он смешивается с водой во всех отношениях. При охлаждении жидкость расслаивается и фенол

собирается на дне пробирки в виде красноватой жидкости. Полученный водный раствор фенола испытывают синей лакмусовой бумажкой. Наблюдают изменение окраски, что указывает на кислый характер фенола.

### **Опыт 12.** Получение 2,4,6-трибромфенола

Реактивы: фенол, бромная вода.

В пробирку с водной эмульсией фенола добавляют при постоянном взбалтывании бромную воду. Образуется 2,4,6 – трибромфенол в виде хлопьевидного осадка.

Является качественной реакцией на фенол.

### **Опыт 13.** Цветная реакция на фенол

В пробирку с раствором фенола добавляют 2–3 капли 1%-ного раствора хлорида железа (III). Появляется фиолетовое окрашивание.

### **Вопросы для самоподготовки**

1. Напишите формулу соединения: 1-метил-3-этил-5-изопропилбензол.
2. Напишите не менее трех уравнений реакций получения бензола.
3. Напишите уравнения реакций толуола со следующими веществами:  
а) йодом ( $I_2$ ); б) перманганатом калия в водной среде; в) водородом; г) озоном; д) азотной кислотой
4. Напишите реакции для следующих превращений: этин  $\rightarrow$  бензол  $\rightarrow$  толуол  $\rightarrow$  2,4,6-тринитротолуол
5. Химические свойства бензола. Реакция электрофильного замещения, ее механизм, понятие о  $\pi$  и  $\delta$  - комплексах.

6. Заместители I и II рода. Правила замещения в бензольном ядре.
7. Ароматические углеводороды. Понятие об ароматическом характере соединений. Строение бензола.
8. Какая масса бензола получится из 1000 м<sup>3</sup> ацетилен (t = 450°C, P = 10 атм.), если практический выход продукта составляет 75%.

## 7. ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

Галогеналканами называют производные алканов, в молекулах которых один или несколько атомов водорода замещены атомами галогенов (фтора, хлора, брома, йода). Моногалогенметаны являются бесцветными газами (за исключением йодметана), а низшие гомологи представляют собой бесцветные жидкости.

Наиболее распространенный метод получения галогеналканов галогенирование алканов. Реакции протекают по радикальному механизму. Региоселективно протекают реакции бромирования, реакции хлорирования протекают с невысокой региоселективностью. Широко применяют замещение гидроксигруппы на галоген в спиртах. Замещение можно проводить действием HBr, SOCl<sub>2</sub>, PCl<sub>3</sub>, PBr<sub>5</sub>, POCl<sub>3</sub>. Наиболее распространен метод замещения гидроксигруппы с использованием хлористого тионила. Галогенирование и гидрогалогенирование алкенов и алкинов проходит региоселективно и применяется в промышленном масштабе.

Характерны реакции нуклеофильного замещения галогена в галогеналканах под действием нуклеофилов, протекающие по механизму S<sub>N</sub>1 или S<sub>N</sub>2. Замещение галогена в алканах позволяет получать разнообразные производные углеводородов. В качестве нуклеофилов выступают нейтральные молекулы, имеющие неподеленную пару электронов, а также анионы. На скорость прохождения реакций нуклеофильного замещения галогена оказывает влияние растворитель, природа уходящей группы, а также строение галогеналкана..

В случае действия сильного нуклеофильного агента (амид-ион, этоксид натрия, *трет*-бутоксид-ион), реакция нуклеофильного замещения галогена не проходит. Проходит отщепление галогена и протона от соседнего атома углерода ( $\beta$ -элиминирование). Элиминирование галогенводорода приводит к непредельным соединениям. Элиминирование для галогеналканов, имеющих несколько  $\beta$ -атомов водорода, протекает по правилу Зайцева. Реакции нуклеофильного замещения и элиминирования конкурируют, поэтому часто получают два продукта.

**Цель работы:** получение и изучение свойств галогенпроизводных углеводородов.

### Опыт 1. Получение бромистого этила

Реактивы: этанол спирт; бромид калия (порошок); серная кислота ( $d = 1,84 \text{ г/см}^3$ ).

Наиболее удобным способом получения галогеналканов является замещение гидроксильной группы спиртов R-OH на галоген.

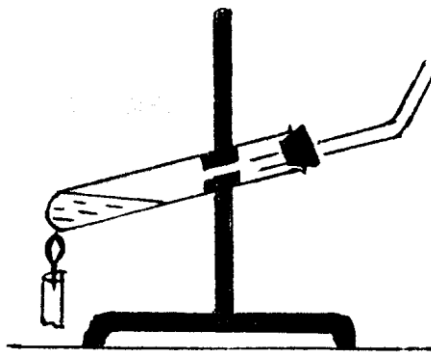


Рис. 20. Прибор для получения бромистого этила

В пробирку с газоотводной трубкой помещают 3 капли спирта, 2 капли воды и 3 капли серной кислоты. Охладив разогревшуюся спирто-кислотную смесь, в нее помещают на конце шпателя несколько кристаллов бромида калия.

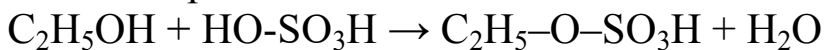
Пробирку укрепляют наклонно в лапке штатива и осторожно нагревают содержимое пробирки до кипения. Конец отводной трубки погружают в другую пробирку, содержащую 6-7 капель воды и охлаждаемую льдом.



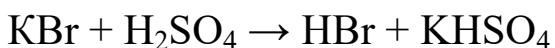
Нагревание ведут до исчезновения кристаллов бромида калия в реакционной пробирке. В приемнике образуется два слоя: нижний – бромистый этил, верхний – вода. С помощью пипетки удаляют верхний слой.

Вносят 1 каплю бромистого этила (медная проволока) в пламя горелки. Пламя окрашивается по краям в зеленый цвет.

Химизм процесса:



Этилсерная кислота



Гидросульфат калия



Бромистый этил

Получение галогенопроизводных из спиртов применяется в промышленных масштабах, так как спирты – легкодоступны. В некоторых случаях при получении галогеналканов вместо галогеноводородов применяют галогениды фосфора.

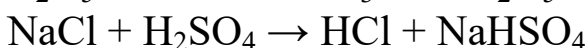
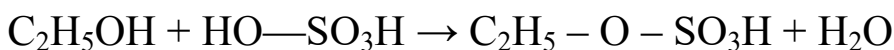
### Опыт 2. Получение хлористого этила

Реактивы: этиловый спирт; серная кислота ( $d = 1,84 \text{ г/см}^3$ ).

В пробирку насыпают мелкие кристаллы хлорида натрия (слой высотой 1 мм), затем добавляют 3 капли этанола, 3 капли концентрированной серной кислоты и нагревают смесь в пламени горелки.

Время от времени подносят отверстие пробирки к пламени горелки. Выделяющийся хлористый этил загорается, образуя характерное колечко, окрашенное в зеленый цвет.

Химизм процесса:

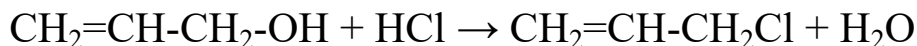


Хлористый этил - газ с т. кип.  $12,4^\circ\text{C}$ .

### Опыт 3. Получение хлористого аллила

Реактивы: аллиловый спирт; концентрированная HCl; однохлористая медь; концентрированная серная кислота.

Оборудование: капельная воронка; колба Вюрца; нисходящий холодильник; колба с дефлегматором; приемники.



В колбу Вюрца, снабженную капельной воронкой и эффективным нисходящим холодильником, помещают 13,1 г аллилового спирта, 22,6 мл концентрированной HCl и 0,5 г CuCl (тяга!). Помещают кипятильные камушки.

Из капельной воронки добавляют 4,5 мл концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: 1 мл вводят сразу, а остальное количество – постепенно, при нагревании на водяной бане и осторожном встряхивании.

Содержимое колбы подвергают перегонке, собирая отгон, с т. кип. до 50°C. Хлористый аллил высушивают над прокаленным CaCl<sub>2</sub> и перегоняют из колбы с дефлегматором. Выход около 12 г (70% от теоретического); т. кип. 43-44°C;  $n_D = 1,4154$ .

**Опыт 4.** Определение хлора действием металлического натрия на спиртовой раствор органического вещества (метод А. В. Степанова)  
Реактивы: хлороформ; этанол; натрий; нитрат серебра, 0,1 н. раствор; азотная кислота, 0,1 н. раствор.

Реакцию образования нерастворимых серебряных солей галогеноводородных кислот при действии азотнокислого серебра непосредственно нельзя использовать для определения галогена в органических соединениях, так как они не диссоциируют на ионы и в растворе нет ионов галогена.

Необходимо сначала перевести галоген в неорганическое соединение – в данном случае хлорид натрия. При действии водорода в момент выделения происходит отщепление галогена.

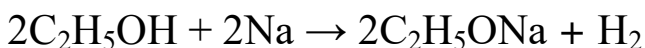
В пробирку помещают 3 капли хлороформа, 3 капли этилового спирта и взбалтывают. Затем вводят в раствор кусочек натрия величиной со спичечную головку (обязательно очищенный от следов керосина). Смесь в пробирке начинает бурно кипеть, и для охлаждения пробирку погружают в холодную воду.

Жидкость в пробирке мутнеет и из нее выпадает осадок плохо растворимого в спирте хлорида RCl. По окончании выделения

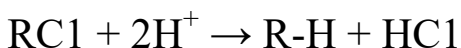
пузырьков водорода проверяют, полностью ли растворился натрий. Если натрий растворился, приливают к смеси 3-4 капли дистиллированной воды и добавляют разбавленную азотную кислоту до кислой реакции.

Затем прибавляют 2-3 капли раствора нитрата серебра – выпадает белый творожистый осадок хлорида серебра.

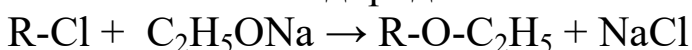
Химизм процесса:



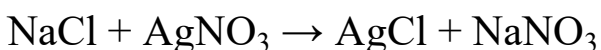
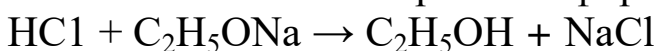
Этилат натрия



Углеводород



Простой эфир



### Опыт 5. Получение йодоформа из этилового спирта

Реактивы: этанол; едкий натр, 2 н. раствор; раствор йода в йодиде калия.

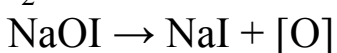
Оборудование: микроскоп; предметное стекло.

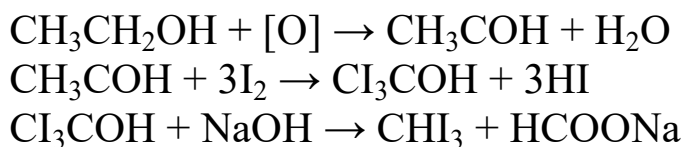
В пробирку помещают 1 каплю этанола, 3 капли раствора йода в йодиде калия и 3 капли раствора едкого натра. Содержимое пробирки нагревают, не допуская закипания раствора, так как в кипящем растворе йодоформ расщепляется щелочью.

Появляется муть, из которой постепенно при охлаждении образуются кристаллы йодоформа. Если муть растворяется, то добавляют еще 3-4 капли раствора йода к теплой реакционной смеси и тщательно перемешивают содержимое, пока не начнется выделение кристаллов.

Две капли осадка переносят на предметное стекло и рассматривают их под микроскопом. Кристаллы йодоформа имеют вид шестиугольников или шестиконечных снежинок.

Химизм процесса:





Йодоформ образует кристаллы желтого цвета с т. пл. 119°C, обладает сильным, очень навязчивым запахом. Прекрасный антисептик.

### Опыт 6. Получение бромбензола

Реактивы: бензол; бром; железо (опилки); натронная известь; едкий натр, 2 н. раствор.

Оборудование: пробирка с плотно вставленной изогнутой отводной трубкой: стеклянная трубка-поглотитель; ватный тампон; водяная баня, термометр.

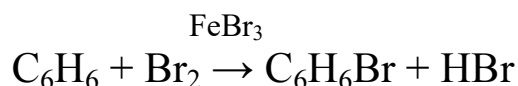
*Специальное указание: опыт проводят в вытяжном шкафу!*

В сухую пробирку помещают немного железных опилок, 5 капель бензола и 2 капли брома. Отверстие пробирки сразу же закрывают пробкой с газоотводной трубкой, к которой прикреплена стеклянная трубка-поглотитель с натронной известью.

Реакция начинается немедленно, смесь при этом почти не разогревается. После того как в реакционной пробирке прекратится выделение пузырьков HBr и исчезнут окрашенные пары брома, ее помещают в водяную баню и нагревают 2 мин при температуре 60-70°C.

Полученный бромбензол охлаждают и промывают от следов брома раствором едкого натра почти до обесцвечивания. Верхний водный слой отбирают при помощи пипетки. С бромбензолом проводят качественную реакцию на галоген (проба Бельштейна).

Химизм процесса:



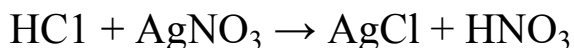
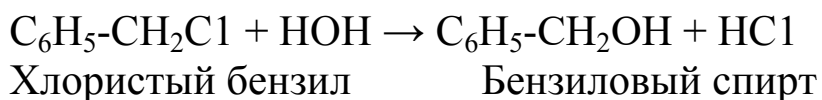
### Опыт 7. Нуклеофильное замещение галогена в боковой цепи ароматических соединений

Реактивы: хлористый бензил; нитрат серебра, 0,2 н. раствор.

В пробирку помещают 1 каплю хлористого бензила, 5 капель воды, нагревают до кипения и прибавляют 1 каплю раствора

нитрата серебра. Немедленно выпадает белый осадок хлорида серебра.

Химизм процесса:



Атом галогена у углеродного атома боковой цепи обладает большой подвижностью.

### Вопросы для самоподготовки

1. Напишите формулу соединения: 1,3,4,5-тетрахлор-2-метилбензол;
2. Напишите уравнение реакции получения 1,1-дибромэтана из ацетилена.
3. Напишите уравнения реакций 2-хлорпропена с реагентами:
  - а) йодом (I<sub>2</sub>); б) перманганатом калия в водной среде; в) водородом;
  - г) магнием в эфире; д) цианидом калия; е) аммиаком.
4. Напишите реакции в схеме превращения:
 
$$2\text{-бромбутан} \rightarrow \text{бутанол-2} \rightarrow \text{бутен-2} \rightarrow 2,2\text{-дихлорбутан}$$
5. Рассчитайте массу продуктов, полученных при взаимодействии 0,5 моль 3-йодпентана с гидроксидом калия: а) в водном растворе щелочи; б) спиртовом растворе щелочи.
6. Какие меры предосторожности необходимы при работе с йодом и щелочами?

## 8. АМИНЫ

**Амины** – производные аммиака, в которых атомы водорода замещены углеводородным радикалом. Амины классифицируют по числу углеводородных групп у атома азота: первичные, вторичные, третичные. В зависимости от природы углеводородных заместителей различают алифатические, ароматические и

алкилароматические амины. По номенклатуре ИЮПАК названия аминов производят от названия соответствующих углеводородов прибавлением префикса – *амин*. Для ароматических аминов часто применяют тривиальные названия: анилин, толуидин, анизидин.

К наиболее важным аминам относят:

-метиламин, бесцветный газ с т. кип.  $-6,5^{\circ}\text{C}$ , растворимый в воде и органических растворителях;

-триэтиламин, бесцветная жидкость с т. кип.  $89,7^{\circ}\text{C}$ , растворимая в воде и спирте, применяют как органическое основание;

-анилин, бесцветная жидкость с т. кип.  $184,4^{\circ}\text{C}$ , практически не растворима в воде, токсичен.

Существует много способов получения аминов. Широко применяют реакции N-алкилирования и N-арилирования. При этом получают соли аминов, из которых выделяют свободный амин обработкой раствором щелочи. В промышленности амины получают аммонолизом спиртов в присутствии катализаторов дегидратации при  $300-500^{\circ}\text{C}$ . Восстановление нитроаренов приводит к ароматическим аминам. Кроме этого можно восстанавливать нитрилы, оксимы водородом в присутствии катализаторов. Восстановление амидов происходит при действии алюмогидрида лития в эфире. Первичные амины получают из амидов карбоновых кислот в щелочном растворе галогена (перегруппировка Гофмана).

Первичные и вторичные амины являются очень слабыми NH-кислотами. Алифатические амины являются более сильными основаниями чем аммиак. Благодаря основным свойствам амины легко образуют соли с минеральными кислотами, которые имеют ионное строение.

Для аминов характерны реакции алкилирования. Алкилирование проводят спиртами и галогеналканами. В результате действия галогенангидридов и ангидридов кислот на первичные и вторичные амины образуются амиды кислот (реакция ацилирования). Третичные амины в реакцию ацилирования не вступают..

Первичные амины вступают в реакции с кетонами и альдегидами с образованием соответствующих иминов. Вторичные амины образуют с альдегидами и кетонами енамины..

Аминогруппа в бензольном кольце выступает в качестве *орто*, *пара*-ориентанта. Однако в присутствии сильных минеральных кислот аминогруппа протонируется с образованием аммониевой группы, которая является *мета*-ориентантом. Поэтому часто проводят защиту аминогруппы – ацилированием уксусным ангидридом, который легко гидролизуется до свободного амина.

Первичные амины алифатического ряда реагируют с азотистой кислотой с выделением азота (качественная реакция на первичные амины), а ароматического ряда образуют соли диазония. Вторичные амины ароматического ряда образуют с азотистой кислотой N-нитрозоамины (обычно ярко-желтого цвета).

**Цель работы:** синтез алифатических и ароматических аминов и изучение их химических свойств.

**Опыт 1.** Синтез метиламина из ацетамида

Реактивы: ацетамид, бром, гидроксид натрия (концентрированный и 0,1 н. раствор), лед.

Оборудование: пробирка с газоотводной трубкой, держатель, спиртовка.

В пробирку помещают несколько крупинок ацетамида, 3-4 капли дистиллированной воды и 2 капли брома.

Охлаждают пробирку холодной водой и к смеси добавляют по каплям концентрированный раствор щелочи до обесцвечивания при перемешивании. После обесцвечивания брома добавляют 2 капли разбавленной щелочи. Далее пробирку закрывают пробкой с газоотводной трубкой, конец которой опускают в пробирку с водой, охлаждаемую льдом. Нагревают содержимое пробирки. Появляется запах метиламина – сырой рыбы и аммиака.

Метиламин – газ, который образует с соляной кислотой солянокислый метиламин. Для его получения к газоотводной трубке подносят палочку, смоченную соляной кислотой и наблюдают образование белого кристаллического осадка. Напишите уравнение реакции и сделайте вывод.

### **Опыт 2.** Получение ацетанилида

Реактивы: анилин, уксусный ангидрид.

Оборудование: пробирка, стеклянная палочка, прибор для перекристаллизации.

В пробирку наливают 1-2 капли свежеприготовленного анилина, 2-3 капли дистиллированной воды и 2-3 капли уксусного ангидрида. Стеклянной палочкой тщательно перемешивают содержимое пробирки до образования кристаллов ацетанилида. Фильтруют, осадок сушат на воздухе.

Очистку проводят перекристаллизацией из дистиллированной воды. Для этого к осадку в пробирке наливают 4-6 капель дистиллированной воды, нагревают до кипения, фильтруют, фильтрат охлаждают и осадок отфильтровывают. Измеряют температуру плавления и сравнивают с литературными данными.

### **Опыт 3.** Получение анилина

Реактивы и материалы: нитробензол, гранулы олова, концентрированная кислота, бромная вода.

Оборудование: пробирки, держатель, спиртовка.

В пробирку помещают гранулу олова, наливают 0,5 мл концентрированной соляной кислоты и добавляют каплю нитробензола. Бурно начинается реакция, которая ослабевает через несколько минут. Для полного прохождения реакции содержимое



пробирки нагревают до исчезновения запаха нитробензола (горького миндаля). Охлаждают.

Подтверждают получение анилина реакцией с бромной водой. Для этого помещают 2-3 капли реакционной смеси в отдельную пробирку и добавляют 2-3 капли бромной воды, наблюдают образование белой мути (2,4,6-трибромфенола). Напишите уравнение реакции.

#### **Опыт 4. Образование солей анилина**

Реактивы и материалы: анилин, раствор серной кислоты 0,1н., концентрированная соляная кислота, лакмусовая бумажка, гидроксид натрия 0,1 н. раствор.

Смешивают в пробирке 1-2 капли свежеперегнанного анилина с 7-8 каплями дистиллированной воды. Проверяют реакцию среды лакмусовой бумажкой. Полученную эмульсию переносят в две пробирки (поровну). В первую пробирку добавляют 2-3 капли раствора серной кислоты и наблюдают образование осадка, а в другую пробирку добавляют 2-3 капли концентрированной соляной кислоты до образования прозрачного раствора. Напишите реакции образования солей. Полученные соли разлагаются под действием раствора гидроксида натрия. Для этого добавьте в каждую пробирку несколько капель раствора щелочи до появления мути и проверяют реакцию среды. Напишите реакции.

#### **Опыт 5. Бромирование анилина**

Реактивы: анилин водный, бромная вода.

В пробирку помещают 2-3 капли бромной воды и 1 каплю водного раствора анилина. Появляется осадок светло-желтого цвета (качественная реакция).

### **Опыт 6. Диазотирование анилина и химические превращения**

Реактивы и материалы: анилин, концентрированная соляная кислота, нитрит натрия, йодкрахмальная бумажка, лед, раствор хлорида железа (III),  $\beta$ -нафтол, раствор едкого натрия 0,1 н.

Оборудование: пробирки, водяная баня.

Помещают в пробирку 1 каплю свежеперегнанного анилина, 5 капель концентрированной соляной кислоты и кусочек льда. При непрерывном встряхивании небольшими порциями добавляют 5-6 капель раствора нитрита натрия. Далее проводят пробу по йодкрахмальной бумажке на окончание реакции диазотирования. Для этого опускают в пробирку стеклянную палочку и наносят на йодкрахмальную бумажку. Появление голубого или синего окрашивания указывает на окончание реакции диазотирования. Если проба отрицательна, то добавляют 1-2 капли раствора нитрита натрия и повторяют пробу. После помещают пробирку в лед.

Раствор хлорида фенилдиазония делят на две части и разливают по пробиркам. Одну пробирку нагревают на кипящей водяной бане до прекращения выделения пузырьков. На поверхности образуется темное маслянистое пятно с запахом фенола. Добавляют каплю раствора хлорида железа (III) –

появляется фиолетовое окрашивание (качественная реакция на фенолы).

Во вторую пробирку добавляют 2-3 капли раствора  $\beta$ -нафтола в щелочном растворе. Выпадает осадок оранжево-красного цвета красителя  $\beta$ -нафтилазобензола. Напишите уравнения реакций.

### **Вопросы для самопроверки**

1. Какую среду показывает раствор метиламина в водной среде? Напишите уравнение реакции.
2. По какому механизму протекает ацилирование анилина? Напишите механизм реакции.
3. Напишите качественную реакцию на анилин.
4. В каких условиях можно проводить восстановление нитрогруппы в ароматических соединениях до аминогруппы?
5. Кто является более сильным основанием – анилин или метиламин?
6. Напишите реакцию разложения солянокислого анилина под действием раствора щелочи.
7. Сравните растворимость анилина и его солей.
8. Сравните условия бромирования анилина и бензола.
9. Какие реагенты применяют для диазотирования ароматических аминов?
10. Какие реакции относят к реакциям азосочетания? Где нашли применение продукты реакций азосочетания.

## **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

В предлагаемом учебном пособии подробно рассмотрены основы лабораторного практикума курса органической химии, без которых невозможна подготовка высококвалифицированных бакалавров и специалистов для работы в современных научно-исследовательских институтах химического и смежных профилей, так и в заводских лабораториях.

Работа в химических лабораториях требует знание техники безопасности и оказание мер помощи при попадании различных химических веществ, что подробно рассмотрено в настоящем пособии.

Многообразие выполняемых химических операций ведет к широкому использованию химической посуды, с которой студенты знакомятся в данном пособии. Приведены их конструкции и принципы работы.

Большое внимание в предлагаемом учебном пособии уделено методам подготовки сырья и очистки полученных соединений: хроматографии, возгонки, простой и фракционной перегонке, перекристаллизации. Приведены методы определения основных физических характеристик соединений.

Для усвоения теоретических знаний и получения навыков работы в химической лаборатории приведен довольно обширный лабораторный практикум, в основном, пробирочный. Рассмотрены химические свойства предельных и непредельных углеводов, ароматических соединений, а также производных углеводов и предложена серия опытов по темам.

Считаем, что данное учебное пособие будет полезно для широкого круга студентов, обучающихся на химических и смежных специальностях, а также широкому кругу специалистов, работающих в области органической химии и химии гетероциклических соединений.

## **Рекомендательный список литературы**

### Основной

1. Травень В.Ф. Органическая химия [Текст]: учебное пособие для вузов Т.1. М.: Бином. Лаборатория знаний», 2013. – 368 с.
2. Травень В.Ф. Органическая химия [Текст]: учебное пособие для вузов Т.2. М.: Бином. Лаборатория знаний», 2013. – 517 с.
3. Храмкина М.Н. Практикум по органическому синтезу. Ленинград: Изд. 4-е, испр. «Химия», 1977. – 320 с.
4. Агрономов А.Е., Шабаров Ю.С.. Лабораторные работы в органическом практикуме. Изд. 2-е, пер. и доп. М.: Химия, 1974. – 376 с.

### Дополнительный

1. Физико-химические свойства органических соединений [Текст] : справочник / под общ. ред. А. М. Богомольного. - М.: Химия: КолосС, 2008. – 543 с.
2. Крутов С.М., Лабутин Д.В. Лабораторные работы по органической химии. СПб. Государственная лесотехническая академия, 2007. – 46 с.
3. Аверина А.В., Снегирева А.Я. Лабораторный практикум по органической химии. М.: Высшая школа, 1980. – 184 с.
4. Дерябина В.И., Потапова И.А, Нечаева О.Н. Практикум по органической химии. Часть I. Методы очистки и идентификации органических соединений. Учебное пособие. – Самара: «Универс-Групп», 2005. – 83 с.
5. Артеменко А.И., Тикунова И.В., Ануфриев Е.К. Практикум по органической химии. Учебное пособие. – М: Высшая школа, 2001. – 187 с.



**МИНОБРНАУКИ РОССИИ**

Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего образования  
«Юго-Западный государственный университет»  
(ЮЗГУ)

Кафедра фундаментальной химии и химической технологии

УТВЕРЖДАЮ  
проректор по учебной работе  
\_\_\_\_\_ Иосифонова  
« 4 » 02 (ЮЗГУ) 2018 г



**АЛКАНЫ И ЦИКЛОАЛКАНЫ**

Методические указания к практическим занятиям и  
самостоятельной работы по курсу «Органическая химия» для  
студентов направления подготовки 04.03.01 «Химия»

Курск 2018

УДК 547 (075.8)

Составитель: К. Ф. Янкив, Л. М. Миронович

Рецензент:

доктор химических наук, профессор Ф.Ф.Ниязи

**Алканы и циклоалканы:** методические указания к практическим занятиям и самостоятельной работы по курсу «Органическая химия» для студентов направления подготовки 04.03.01 «Химия» / Юго-Зап. гос. ун-т; сост.: К. Ф. Янкив, Л. М. Миронович. Курск, 2017, 17 с. Библиогр.: 17 с.

Методические указания предназначены для углубленного изучения химических свойств алканов, а также циклоалканов цикла курса «Органическая химия» для студентов очной формы обучения, а также преподавателей, научных сотрудников, аспирантов и инженеров кафедры фундаментальной химии и химической технологии

Методические указания соответствуют требованиям программы, утвержденной учебно-методическим объединением по курсу химия для студентов направления подготовки 04.03.01 «Химия».

Текст печатается в авторской редакции

Подписано в печать

7.02.18

Формат 60x84 1/16

Усл.печ.л. 0,8 Уч.-изд.л. 0,6

Тираж 100 экз. Заказ 636

Бесплатно.

Юго-Западный государственный университет.  
305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94



**СОДЕРЖАНИЕ**

	с
1 Краткие теоретические сведения . . . . .	4
2 Задания для самостоятельного решения. . . . .	5
3 Тестовые задания. . . . .	9
Литература. . . . .	17

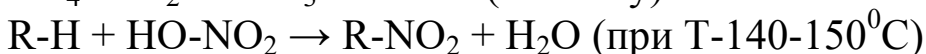
## 1 КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Предельные углеводороды, или алканы, соединения, состав которых выражается общей формулой  $C_nH_{2n+2}$ , где  $n$  – число атомов углерода. Алканы называют также насыщенными углеводородами или парафинами. Для алканов характерна  $sp^3$  – гибридизация, валентный угол между атомами углерода равен  $109^{\circ}28'$ . В молекулах предельных углеводородов атомы углерода связаны между собой одинарными  $\sigma$  связями, а все остальные валентности насыщены атомами водорода.

По номенклатуре ИЮПАК названия алканов образуются при помощи суффикса –ан путем добавления к соответствующему корню от названия углеводорода.

Алканы, начиная с четвертого члена гомологического ряда имеют изомеры простейшего вида структурной изомерии – изомерии углеродного скелета, а начиная с  $C_7H_{16}$  — появляются изомеры с оптической изомерией.

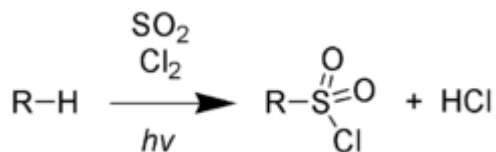
Алканы – насыщенные углеводороды, поэтому для них невозможны реакции присоединения, но характерны реакции замещения и отщепления.



Наиболее важными реакциями алканов являются реакции радикального замещения ( $S_R$ ).

Алканы химически малоактивны. Это объясняется тем, что единичные связи  $C-H$  и  $C-C$  относительно прочны, и их сложно разрушить. Все реакции для алканов можно подразделить на реакции с разрывом связи  $C-H$  (реакции замещения) и реакции с разрывом связи  $C-C$  (крекинг).

При облучении УФ-излучением алканы реагируют со смесью  $SO_2$  и  $Cl_2$  (сульфохлорирование, реакция Рида)



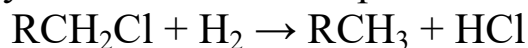
В реакциях каталитического окисления алканов могут образовываться спирты, альдегиды, карбоновые кислоты.

При нагревании выше  $500^{\circ}C$  алканы подвергаются пиролитическому разложению с образованием сложной смеси

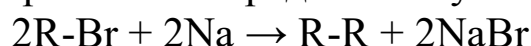
продуктов, состав и соотношение которых зависят от температуры и времени реакции.

Главным источником получения алканов (а также других углеводородов) являются нефть и природный газ.

Каталитическое гидрирование галогенпроизводных алканов в присутствии палладия приводит к образованию алканов:



Получить предельные углеводороды можно методом гидрирования непредельных углеводородов, реакцией Вюрца,



а также с помощью декарбоксилирования солей карбоновых кислот, при сплавлении со щелочью (обычно NaOH или KOH):



*Циклоалканы* – углеводороды с циклическим скелетом, содержащие атомы углерода в цикле только в  $sp^3$ -гибридном состоянии.

Называют по ИЮПАК с добавлением к соответствующему названию алкана префикс *цикло*.

Различают моноциклические алканы (циклопропан), бициклические алканы (спиро[2.4]гептан, бицикло[2.2.0]гексан).

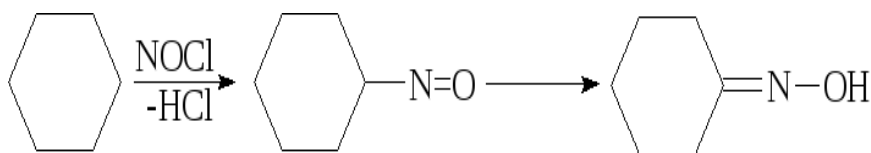
Получают из сопряженных диенов (перициклические реакции), с применением металлоорганического синтеза, пиролизом солей дикарбоновых кислот.

Малые циклы напряжены. С увеличением размера цикла общая энергия напряжения падает. Все циклоалканы не обладают ароматичностью, так как атомы углерода цикла не лежат в одной плоскости.

Для циклоалканов характерны реакции, сопровождающиеся раскрытием цикла (присоединение водорода, минеральных кислот, галогенов).

Циклогексан вступает в реакции нитрозирования, оксимирования, карбоксилирования, окисляется кислородом воздуха в присутствии катализатора до циклогексанола и циклогексанона (сырье для получения полиамидов).

Реакция нитрозирования:



Характерны реакции изомеризации в присутствии хлористого алюминия, подвергается различным перегруппировкам (*Вагнера-Меервейна*)

## 2 ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Напишите продукты реакции нитрования, в условиях реакции М.И. Коновалова, для следующих углеводородов: а) этана; б) н-пентана; в) 2-метилбутана. В каких условиях протекает реакция? Какой углеводород наиболее легко будет подвергаться превращению? Дайте объяснение.

2. Назовите алканы, являющиеся продуктами следующих реакций:



3. Предложите методы синтеза 2,3-диметилбутана из соединений, содержащих в молекуле 3, 4, 6, 7 атомов углерода.

4. Приведите схемы реакций, лежащих в основе промышленных методов получения из метана следующих веществ:

- а) метанола;      б) формальдегида;  
 в) ацетилена;    г) четыреххлористого углерода.

5. Алканы синтезируют, прокаливая натриевые соли карбоновых кислот со щелочами. Например, метан получается при реакции

Напишите реакции, происходящие при прокаливании со щелочью солей и назовите полученные углеводороды

6. В условиях реакции Вюрца получите: а) н-октан; б) 2,5-диметилгексан.

7. Какие продукты получатся, если нагреть с натрием смесь йодэтана и 1-йодбутана?

8. Предложите способ получения 2,4-диметилпентана из соединения, содержащего 8 атомов углерода. Напишите уравнение реакции.

9. По способу Вюрца получите: а) н-декан, б) 2,3-диметилбутан.

10. Напишите уравнения реакций, позволяющих в лабораторных условиях синтезировать этан.

11. Напишите структурные формулы углеводородов, которые получатся при действии металлического натрия на смесь 2-йодпропана с 1-бромбутаном.

12. Один из изомеров гексана при бромировании образует только два монобромпроизводных. Напишите структурную формулу этого изомера и назовите его.

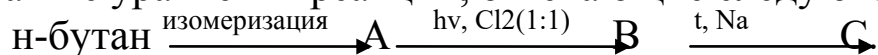
13. Какие соединения можно получить при следующих превращениях:

Напишите соответствующие уравнения реакций.

14. Назовите вещество состава  $C_5H_{12}$ , если при его хлорировании получается преимущественно третичное хлорпроизводное.

15. Один из важных методов производства алканов – крекинг (нагревание углеводородов до 400-500°C в присутствии катализатора). При этом алканы нормального строения переходят в другие изомеры, с разветвленными цепями (происходит реакция изомеризации).

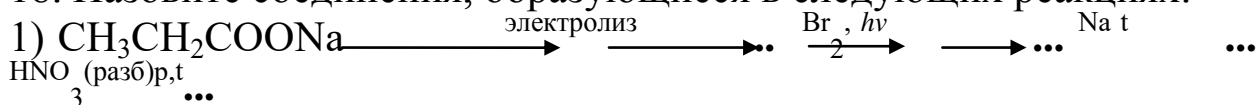
Составьте уравнения реакций, отвечающие следующей схеме:



16. Сколько первичных, вторичных и третичных монобромзамещенных соответствует углеводороду  $(\text{H}_3\text{C})_2\text{CHC}_2\text{H}_5$ ? Напишите структурные формулы.

17. Какие продукты получатся в результате следующих превращений:  $\text{Al}_4\text{C}_3 \xrightarrow{\frac{\text{H}_2\text{O}}{2}} \text{Х} \xrightarrow{\text{Cl}_2} ?$   
Напишите уравнения реакций.

18. Назовите соединения, образующиеся в следующих реакциях:



19. С помощью каких реакций можно осуществить переходы:

- а) 3-метилбутен-1  $\rightarrow$  2-бром-2-метилбутан;
- б) пропионовая кислота  $\rightarrow$  2-нитробутан;
- в) пропан  $\rightarrow$  2,3-диметилбутан.

20. Установите строение алкилиодида, который при нагревании с HI дает изобутан, а с Na образует 2,5-диметил гексан. Приведите схемы реакций.

21. Установите строение карбоновой кислоты, которая при сплавлении со щелочью образует изобутан, а электролиз водного раствора ее соли приводит к 2,5-диметилгексану.

22. Как можно получить н-бутан из указанных соединений:

- а) н-бутилбромида; б) втор-бутилбромида;
  - в) хлористого этила; г) 2-бутена; д) пропионовой кислоты?
- Приведите схемы реакций.

23. Напишите продукты для следующих углеводородов в условиях реакции М.И. Коновалова:

а) этана; б) *n*-пентана; в) 2-метилбутана.

24. Напишите реакции пентана со следующими реагентами:

а)  $\text{Cl}_2 (h\nu)$ ; б)  $\text{Cl}_2 + \text{SO}_2 (h\nu)$ .

Назовите образующиеся соединения.

25. Напишите уравнения реакций и назовите образующиеся продукты

а) изобутан +  $\text{Br}_2 \xrightarrow{h\nu}$

б) 2,2 диметилпропан +  $\text{Cl}_2 \xrightarrow{h\nu}$

в) 2,2,3-триметилбутан +  $\text{HNO}_3 \xrightarrow[p,t]{\text{H}_2\text{O}}$

26. Предложите химические реакции, с помощью которых можно различить следующие пары соединений:

а) циклопропан и пропан; б) циклопропан и пропилен; в) 1,2-диметилциклопропан и циклопентан; г) циклобутан и 1-бутен

27. Предложите стереохимический результат следующих реакций:

а) цис-1-хлор-3-метилциклогексан +  $\text{NaI} \xrightarrow{\text{ацетон}} \dots$

б) транс-1-бром-4-метилциклогексан +  $\text{NaI} \xrightarrow{\text{ацетон}} \dots$

в) циклопентен +  $\text{Br}_2 \xrightarrow{[\text{CCl}_4]} \dots$

28. Из дигалогеналканов получите:

а) этилциклопропан; б) 1,2- диметилциклобутан; в) метил циклопентан.

29. Осуществите следующие переходы:

а) циклопропан  $\rightarrow$  циклобутан; б) циклогексан  $\rightarrow$  циклопентан;

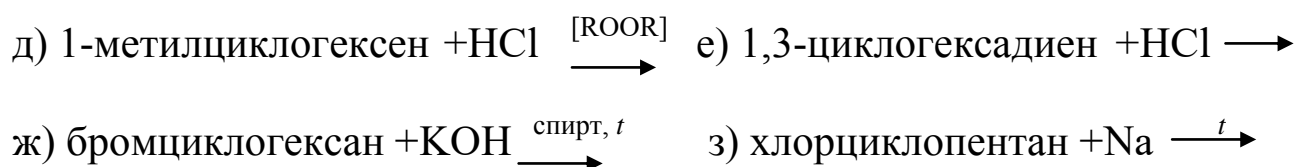
в) циклогексан  $\rightarrow$  циклогексен.

30. Напишите реакции и назовите образующиеся соединения:

а) метилциклопропан +  $\text{Br}_2 \xrightarrow{h\nu, 130^\circ\text{C}}$  б) циклопентан +  $\text{Br}_2 \xrightarrow{300^\circ\text{C}}$

в) циклопентен +  $\text{Br}_2 \xrightarrow{[\text{CCl}_4]}$

г) 1-метилциклогексен +  $\text{HCl} \rightarrow$



### 3 ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

1. Какие из приведенных функциональных групп обозначаются только в суффиксе

1) оксо-, -оат; 2) оксо-, сульфо-; 3) йод-, хлор-; 4) -аль, гидразид.

2. Углеводороды, имеющие в своем составе 10-15 углеродных атомов, представляют собой

1) жидкости 2) твердые вещества 3) газы 4) плазму.

3. Реакция, приводящая к удлинению углеродной цепи — это

1) реакция Вюрца 2) гидрирование алкенов  
 3) изомеризация алканов 4) декарбоксилирование натриевых солей карбоновых кислот

4. Выберите соединения, которые применяют в органическом синтезе в качестве инициаторов:

1) серная кислота 2) фосфорная кислота  
 3) ацетилпероксид 4) серная кислота и пероксид водорода.

5. Сколько основных стадий в механизме реакций радикального замещения?

1) две 2) пять 3) три 4) одна.

6. На стадии обрыва цепи в реакциях радикального галогенирования алканов образуются:

1) органические радикалы 2) радикалы галогена  
 3) только молекулы 4) катионы галогена.

7. Региоселективность реакций радикального замещения у алканов проявляется в том, что, например, при реакции 2-метилпентана с бромом преимущественно образуется:

1) 2-бром-2-метилпентан 2) 1-бром-2-метилпентан







16. Алкан, который может быть получен в условиях реакции Вюрца из первичного галогеналкана:

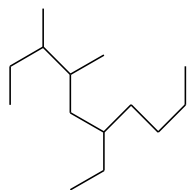


4)  $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$

17. Продукт реакции свободнорадикального бромирования 2-метилбутана:

- |                         |                         |
|-------------------------|-------------------------|
| 1) 1-бром-2-метилбутан; | 3) 2-бром-3-метилбутан; |
| 2) 2-бром-2-метилбутан; | 4) 1-бром-3-метилбутан. |

18. Назовите вещество, структурной формулы



- |                             |                            |
|-----------------------------|----------------------------|
| 1) 6-бутил-3,4-диметилоктан | 2) 3,4-диметил-6-этилдекан |
| 3) 3-бутил-5,6-диметилоктан | 4) 7,8-диметил-5-этилдекан |

19. Механизм реакции нитрования алканов по Коновалову:

- |                                |                         |
|--------------------------------|-------------------------|
| 1) свободнорадикальный цепной; | 3) свободно радикальный |
| 2) ионный;                     | 4) синхронный           |

20. Бутан может быть получен декарбоксилированием натриевых солей карбоновых кислот

21. Бутан может быть получен электролизом водного раствора калиевой соли карбоновой кислоты

22. Сульфохлорирование 2-метилбутана при УФ-облучении приводит к преимущественному образованию



23. При монобромировании 2,5-диметилгексана преимущественно образуется



24. Гибридное состояние атома углерода в метильном радикале

1)  $sp$  2)  $sp^2$  3)  $sp^3$  4)  $sp^2d$  5)  $sp^3d$  6)  $sp^3d^2$

25. Алканы, образующие только два изомера при монохлорировании



26. В ряду изомерных пентанов наиболее низкую температуру кипения имеет

1) н-пентан 2) 2,2-диметилпропан в) 2-метилбутан

27. В ряду нормальных алканов наиболее высокую температуру кипения имеет

а) н-гексан б) н-гептан в) н-октан г) н-нонан

28. Гибридное состояние атомов углерода в молекулах алканов

1)  $sp$  2)  $sp^2$  3)  $sp^3$  4)  $sp^2d$  5)  $sp^3d$  6)  $sp^3d^2$

29. Циклопропан может быть получен в результате реакций



30. Циклобутан может быть получен по реакции

31. Циклопентан может быть получен

1) нагреванием 1,2-дибромпентана с металлическим натрием  
 2) пиролизом кальциевой соли гександиовой кислоты с последующим восстановлением органического продукта реакции  
 3) нагреванием циклогексана в присутствии хлорида алюминия  
 4) фотохимической циклизацией пентадиена-1,4

32. Циклогексан может быть получен

1) пиролизом кальциевой соли гептандиовой кислоты с последующим восстановлением органического продукта реакции

- 2) нагреванием смеси бутадиена-1,3 и этилена
- 3) гетерогенным каталитическим гидрированием бензола
- 4) фотохимической циклизацией гексадиена-1,5

33. 1,1-Диметилциклопропан может быть получен

- 1) гетерогенным каталитическим гидрированием 2,2-диметилциклопропена
- 2) нагреванием 2,2-диметил-1,3-дибромпропана с металлическим натрием
- 3) нагреванием 2,4-дибромпентана с металлическим натрием
- 4) нагреванием 1,3-дибромпентана с металлическим натрием

34. Побочный органический продукт реакции

- 1) 1,3-дихлорпропан
- 2) хлорциклопропан
- 3) 1-хлоропропан
- 4) 2-хлоропропан

35. Основной органический продукт реакции

- 1) бромциклопропан
- 2) 1,2-дибромопропан
- 3) 1,3-дибромопропан
- 4) 1,1-дибромопропан

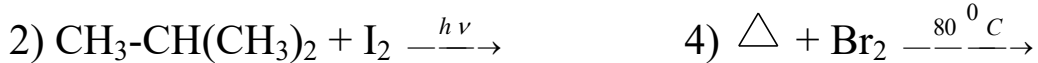
36. Основной органический продукт реакции

37. Промежуточная частица, приводящая к основному продукту реакции

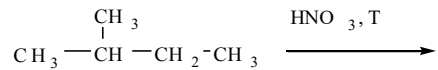
38. Циклопропан можно отличить от пропена реакцией

- 1) высокотемпературного хлорирования
- 2) присоединения брома в растворе  $\text{CCl}_4$
- 3) присоединения бромоводорода
- 4) окисления холодным нейтральным водным раствором  $\text{KMnO}_4$

39. Какая из представленных реакций неосуществима:



40. Какие продукты нитрования в условиях реакции М.И.Коновалова будут преобладать:



- |                         |                          |
|-------------------------|--------------------------|
| 1) 3-нитро-2-метилбутан | 3) диметилэтилнитрометан |
| 2) 1-нитро-2-метилбутан | 4) 1-нитро-3-метилбутан  |

## Литература

1. Травень В.Ф. Органическая химия [Текст]: учебное пособие для вузов Т.1. М.: Бином. Лаборатория знаний», 2013. – 368 с.
2. Петров А.А. Органическая химия: учебник для вузов / А.А. Петров, Х.В. Бальян, А.Т. Трощенко / Спб.:2002. – 624 с.
3. Березин Б.Д. Курс современной органической химии: учебное пособие для вузов / Б.Д. Березин, Д.Б. Березин / М.: Высш. шк. – 1999. – 768 с.
4. Физико-химические свойства органических соединений [Текст] : справочник / под общ. ред. А. М. Богомольного. - М.: Химия: КолосС, 2008. – 543с.
5. Сильверстейн Р. Спектрометрическая идентификация органических соединений [Текст]: учебное издание / Сильверстейн Р., Вебстер Ф., Кимл Д. - БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012.- 560 с.
6. Смит В. А. Основы современного органического синтеза [Текст] / В. А. Смит, А. Д. Дильман. - М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. - 750 с.

## МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего профессионального образования  
«Юго-Западный государственный университет»  
(ЮЗГУ)

Кафедра органической и аналитической химии



### УГЛЕВОДЫ

Методические указания к самостоятельной работе по курсу  
«Органическая химия» для студентов направления подготовки  
020100.62 Химия, специальности 020201.65 Фундаментальная и  
прикладная химия

Курск 2013





## СОДЕРЖАНИЕ

	с
1 Введение . . . . .	4
2 Краткие теоретические сведения. . . . .	4
3 Примеры ответов на тестовые задания. . . . .	8
4 Тестовые вопросы для контроля усвоения материала. . . . .	9
5 Ответы на тестовые задания. . . . .	19
6 Литература. . . . .	20

## ВВЕДЕНИЕ

Углеводы (сахара) широко распространены в природе. Они составляют до 80% массы сухого остатка растений и приблизительно 2% сухого остатка млекопитающих.

Термин “углеводороды” предложен в 1844 г. российским химиком К.Г.Шмидтом  $[C_x(H_2O)_y]$ . К углеводородам относят многочисленную группу природных и синтетических веществ, которые являются полигидроксильными соединениями, которые имеют в своем составе альдегидную либо кетонную группы, или образуют их при гидролизе.

Целлюлоза является опорным материалом клеток растений. Биополимеры на основе углеводов обеспечивают нас одеждой (хлопок, лен, вискоза); строительным материалом и топливом (древесина); пищей с высокой энергетической ценностью (крахмал, сахароза).

Млекопитающие организмы не способны к синтезу углеводов и получают их с пищей растительного происхождения. В растениях углеводороды образуются с оксида углерода (IV) и воды в процессе сложной реакции фотосинтеза, которая проходит за счет солнечной энергии с участием зеленого пигмента растений – хлорофилла.

Изучение данной темы является базовой в органической химии, вследствие большого биологического значения и применения в хозяйстве. Данная методическая разработка, предназначена для углубленного изучения темы, укрепления навыков по химическим свойствам углеводов, написанию структурных формул различных классов углеводов и их применения.

## КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Углеводы (сахара) делят на моносахариды (альдозы, кетозы) и полисахариды (олигосахариды, в том числе дисахариды и полисахариды (крахмал, целлюлоза).

Все изомеры делят на D– и L–стереохеометрические ряды (схема 1), принадлежность к которым определяется конфигурацией

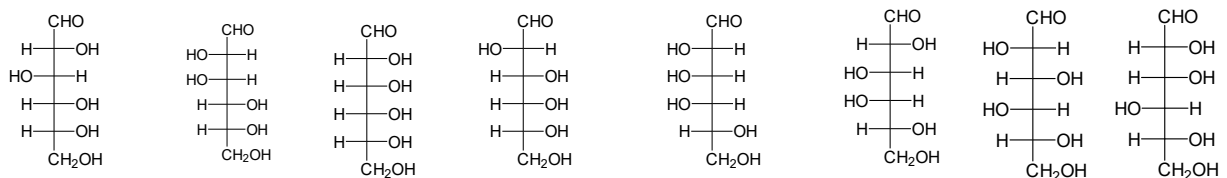
глицеринового альдегида, то есть по конфигурации хирального атома углерода, максимально отдаленного от карбонильной группы.

Половина стереоизомеров относится к D-ряду, а другая половина к L-ряду, и они являются оптическими антидотами (D-глюкоза, L-глюкоза), то есть *энантиомерами*. Альдогексозы существуют в виде 8 пар энантиомеров. *Диастереомеры* – это пространственные изомеры моносахаридов, которые отличаются конфигурацией одного или нескольких атомов углерода и не отличаются от энантиомеров.

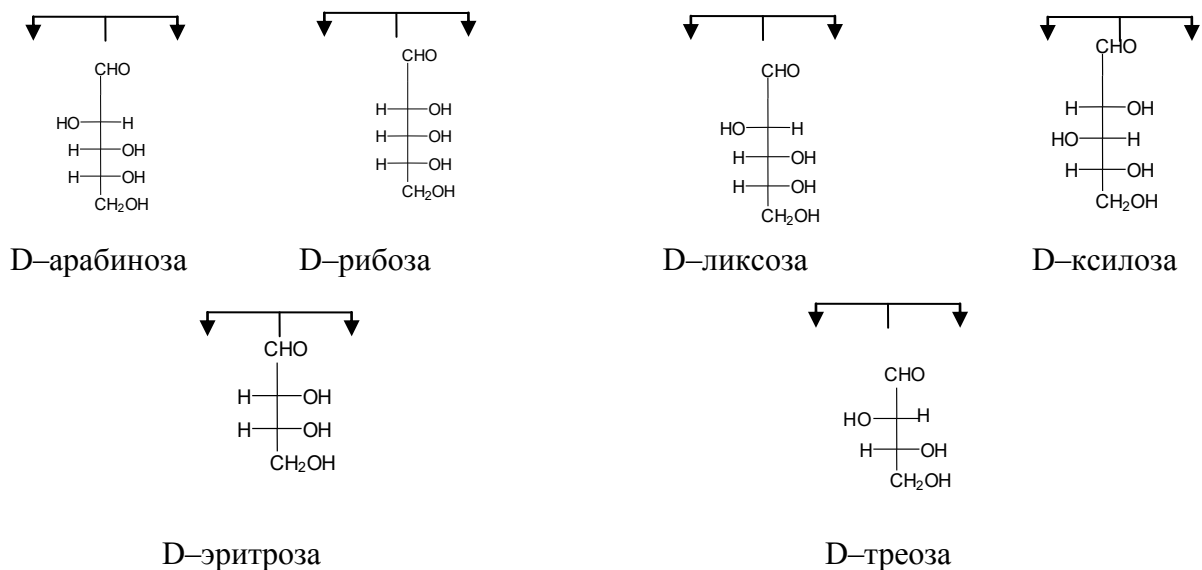
Если диастереомеры различаются конфигурацией лишь одного хирального атома углерода, то их называют *эпимерами*.

Оптическая активность – это способность веществ вращать плоскость поляризованного луча света. Вращение плоскости света в правую сторону обозначают знаком (+), а в левую сторону – знаком (-).

### Схема 1 – Генетический ряд D-глицеринового альдегида



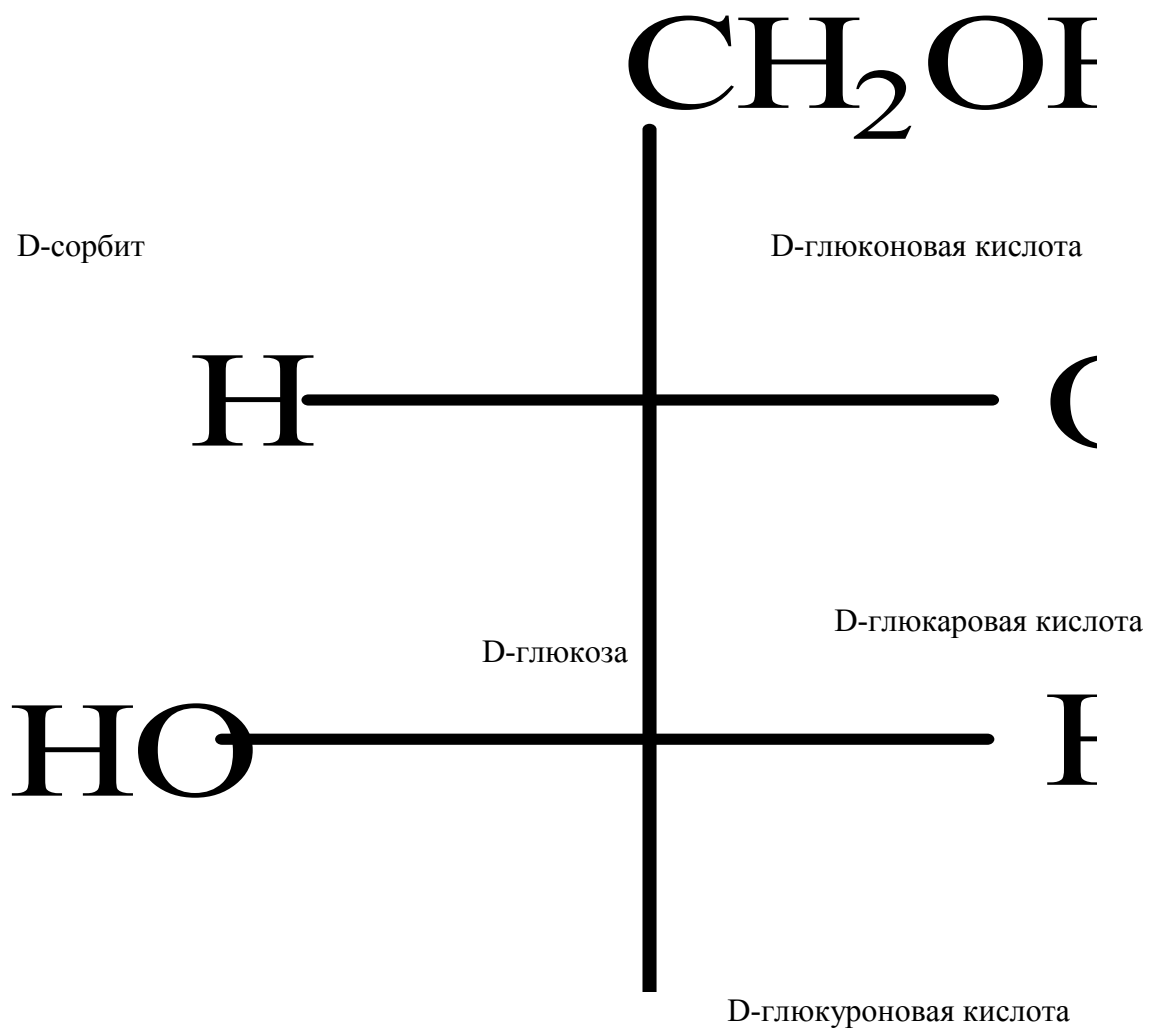
D-глюкоза D-манноза D-аллоза D-альтроза D-талоза D-галактоза D-идоза D-гулоза



**Химические свойства.** Восстановление проводят водородом в присутствии катализатора (никель, палладий), при этом образуются многоатомные спирты. D-Ксилит (из D-ксилозы) и D-сорбит (из D-глюкозы) применяют как заменители сахара.

Слабые окислители приводят к окислению альдегидной группы с образованием альдоновых кислот. Сильные окислители приводят к окислению альдегидной и первичной спиртовой группы с образованием альдаровых кислот.

Селективное окисление первичной спиртовой группы приводит к образованию уроновых кислот.



Изомерные превращения моносахаридов под действием щелочей называют *эпимеризацией*. Эпимеризация происходит через ендиольную форму и образуется смесь трех моносахаридов.

Действие галогеналканов, диметилсульфата  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$  на моносахариды приводит к гликозидам, алкилированным по всем гидроксильным группам. Гидролизу подвергается только гликозидная связь.

*Дисахаридами* называют углеводы, молекулы которых состоят из двух остатков моносахаридов одинакового или различного строения, соединенных между собой гликозидной связью.

Наиболее распространенными в природе являются: сахароза (свекловичный или тростниковый сахар); мальтоза (солодовый сахар); лактоза (молочный сахар); целлобиоза (продукт гидролиза древесины) и имеют брутто-формулу  $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ .

*Восстанавливающие дисахариды* - это дисахариды образованные из остатков двух моносахаридов, соединенных между собой глюкозид-гликозидной связью за счет полуацетальной гидроксильной группы одного моносахарида и спиртовой гидроксильной группы другого моносахарида. К ним относят: мальтозу, лактозу, целлобиозу.

*Невосстанавливающие дисахариды* – это дисахариды, гликозидная связь в которых образована за счет полуацетальных гидроксильных групп двух молекул. Существуют в растворах только в циклической форме, не проявляют восстановительных свойств, не подвергаются мутаротации.

*Полисахариды* – это соединения, молекулы которых имеют более десяти моносахаридных звеньев, соединенных O-гликозидной связью.

Крахмал является источником резервной энергии в растениях (картофель, семечки, корни). Крахмал содержит от 15 до 25% растворимой в воде амилозы и 75–78% нерастворимого в воде амилопектина.

Полисахарид – *целлюлоза*, является составной частью оболочек растительных клеток. В состав древесины входит от 50 до 70% целлюлозы (50% - хвойные породы), а в состав хлопка – приблизительно 90–98% целлюлозы.

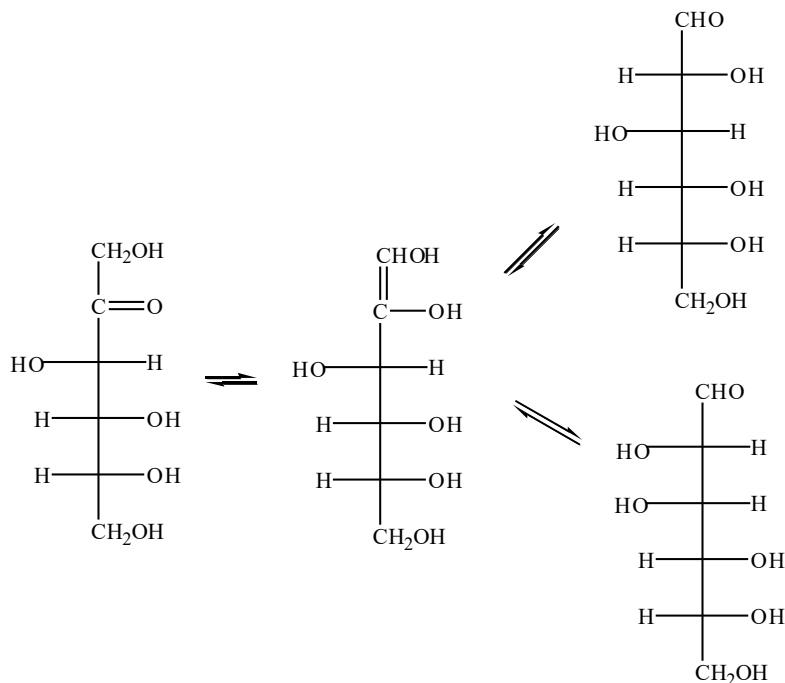
## Примеры ответов на тестовые задания

Пример 1. В щелочной среде наряду с D-фруктозой в растворе имеются

- а) D-галактоза, D-глюкоза;      б) D-галактоза, D-манноза;  
в) D-рибоза, D-глюкоза;      г) D-манноза, D-глюкоза

Ответ: Под действием разбавленных щелочей (или органических оснований) при нагревании эпимерные альдозы переходят друг в друга и соответствующие кетозы. Аналогично кетозы переходят в эпимерные альдозы.

Эпимеризация объясняется енолизацией кетозы (ендиольной формы) под действием щелочи. Далее ендиольная форма может самопроизвольно стабилизироваться с образованием двух эпимерных углеводов (D-манноза, D-глюкоза). Превращение происходит самопроизвольно и поэтому в растворе существует три углевода. Напишем превращения D-фруктозы в щелочной среде.



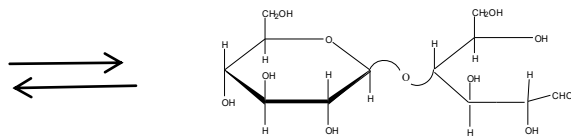
D-фруктоза      ендиольная форма      D-манноза и D-глюкоза

Ответ: Совместно с D-фруктозой в растворе находятся D-манноза и D-глюкоза (пункт г).

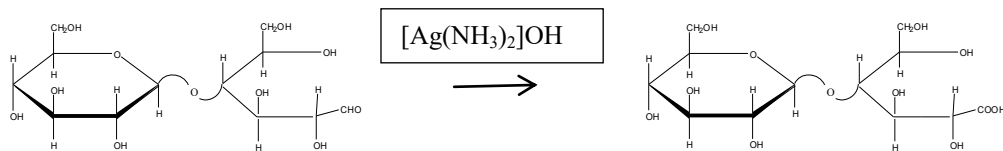
Пример 2. При окислении  $\alpha$ -целлобиозы реактивом Толленса образуется



Ответ: Все углеводы в растворах существуют в открытой и полуацетальной формах за счет кето-енольной таутомерии, что можно представить следующей схемой



В полуацетальной форме  $\alpha$ -целлобиоза не вступает в реакцию с реактивом Толленса, а в открытой форме, имеющей альдегидную группу происходит ее окисление до карбоксильной группы по уравнению



В ответе имеются две формулы, имеющие карбоксильные группы в открытой форме, но формула в подпункте в) не является целлобиозой. Выбираем ответ а).

Ответ: а)

### Тестовые вопросы для контроля усвоения материала

1 Полигидроксильные соединения, имеющие в своем составе альдегидную или кетонную группу, называют

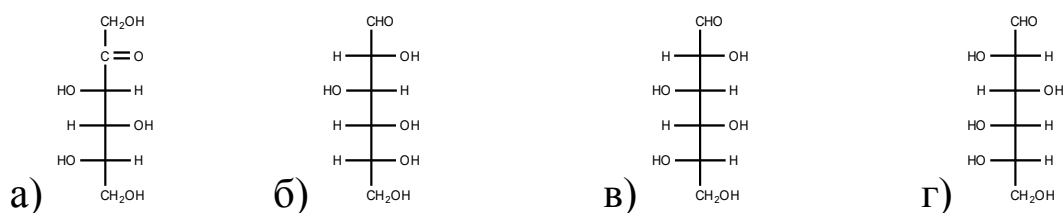
- а) олигосахаридами; б) моносахаридами; в) полисахаридами;  
г) нет правильного ответа



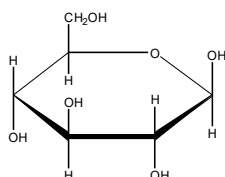
- 2 Относительная конфигурация моносахаридов (D-, L-) определяется по стандарту  
а) L-фруктозы; б) D-глицеринового альдегида; в) D-глюкозы;  
г) L-глюкозы
- 3 Изомеры моносахаридов, которые отличаются конфигурацией только одного ассиметрического атома углерода, называют  
а) эпимерами; б) энантиомерами; в) диастереомерами;  
г) аномерами
- 4 Зеркальные изомеры углеводов являются  
а) эпимерами; б) энантиомерами; в) диастереомерами;  
г) аномерами
- 5 Изомерные превращения моносахаридов под действием щелочей называют  
а) мутаротацией; б) эпимеризацией;  
в) кето-енольной таутомерией; г) цикло-оксо-таутомерией
- 6 Изменение в процессе гидролиза сахарозы знака удельного вращения называют  
а) эпимеризацией; б) инверсией; в) мутаротацией;  
г) цикло-оксо-таутомерией
- 7 D-глюкоза и L-глюкоза являются  
а) эпимерами; б) аномерами; в) диастереомерами; г) энантиомерами
- 8 D-манноза и D-глюкоза являются  
а) эпимерами; б) оптически антиподами; в) энантиомерами;  
г) аномерами
- 9 В водном растворе моносахариды существуют в виде  
а) 4 таутомерных форм; б) 2 таутомерных форм;  
в) 3 таутомерных форм; г) 5 таутомерных форм
- 10 В растворах переход одной формы в другую происходит  
а) дискретно; б) непрерывно; в) не происходит; г) постепенно
- 11 Изобразить полуацетальные формы в виде пиранозного и фуранозного циклов предложил  
а) Колли; б) Толленс; в) Фишер; г) Хеуорс
12. Из приведенных формул выберите формулу D-глюкозы



18 Из приведенных формул выберите формулу L-глюкозы

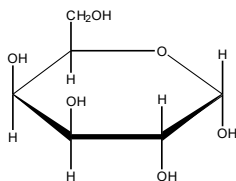


19 Приведенная формула является



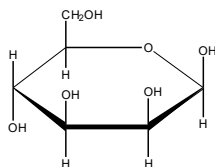
- а)  $\alpha$ -D-глюкопиранозой;      б)  $\alpha$ -D-галактопиранозой;  
 в)  $\beta$ -D-глюкопиранозой;      г)  $\beta$ -D-маннопиранозой

20 Приведенная формула является



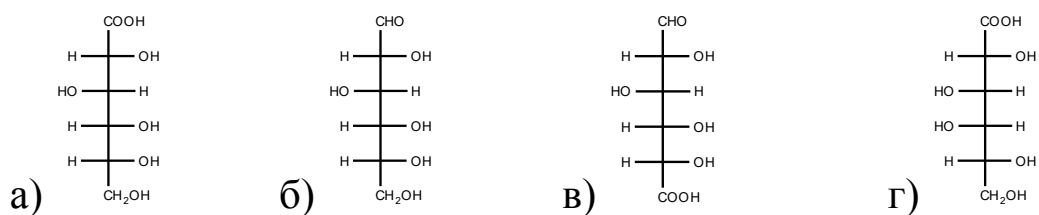
- а)  $\alpha$ -D-глюкопиранозой;      б)  $\alpha$ -D-маннопиранозой;  
 в)  $\beta$ -D-галактопиранозой;      г)  $\alpha$ -D-галактопиранозой

21 Приведенная формула является

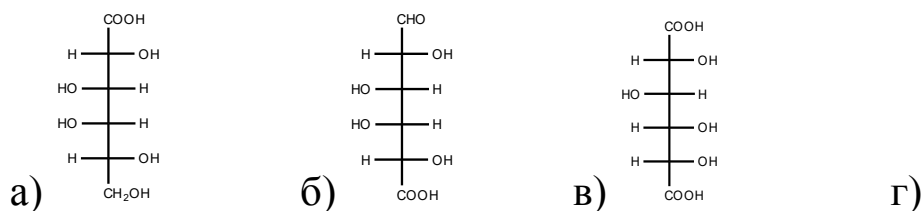


- а)  $\alpha$ -D-галактопиранозой;      б)  $\alpha$ -D-маннопиранозой;  
 в)  $\alpha$ -D-фруктофуранозой;      г)  $\beta$ -D-маннопиранозой

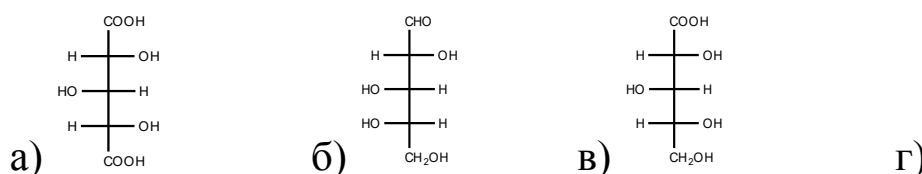
22 Окисление D-глюкозы в мягких условиях ( $\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ) приводит к образованию



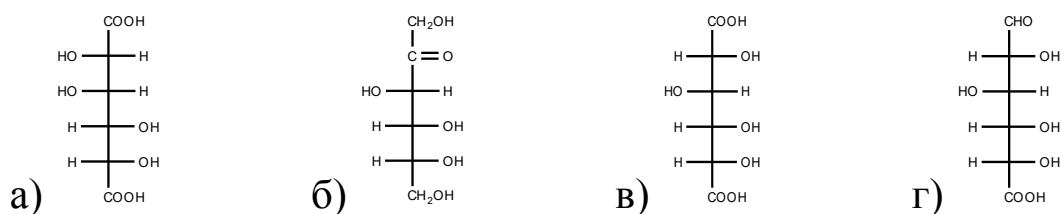
23 Действие сильных окислителей на D-талозу приводит к образованию



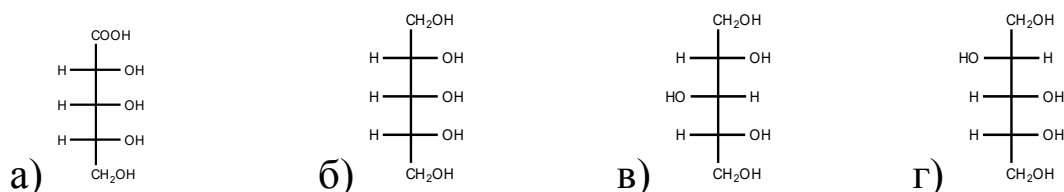
24 Действие сильных окислителей на D-галактозу приводит к образованию



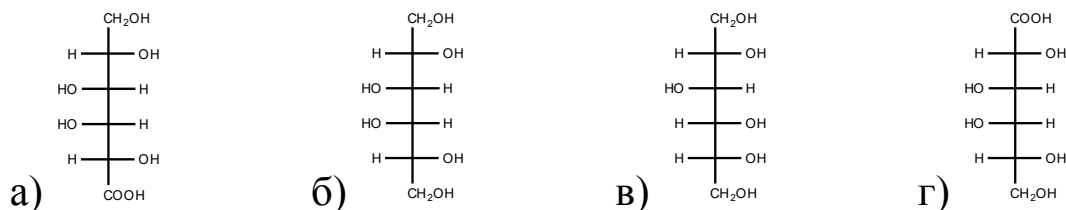
25 Действие сильных окислителей на D-глюкозу приводит к образованию



26 Восстановление водородом в присутствии никелевого катализатора D-рибозы приводит к образованию



27 Восстановление водородом в присутствии никелевого катализатора D-галактозы приводит к образованию



28 Слабые окислители приводит к окислению моносахаридов с образованием

- а) урановых кислот;                      б) альдаровых кислот;  
в) альдоновых кислот;                      г) многоатомных спиртов

29 При действии реактива Толленса на альдозы образуется

- а) осадок серебра;                      б) синее окрашивание;  
в) красное окрашивание;                      г) черное окрашивание

30 При действии реактива Толленса на раствор  $\alpha$ -метил-D-глюкопиранозида образуется

- а) осадок красного цвета;                      б) осадок серебра;  
в) появление осадка не наблюдается;                      г) осадок черного цвета

31 При действии реактива Толленса на D-фруктозу образуется

- а) красный осадок;                      б) черный осадок;  
в) осадок серебра;                      г) желтый осадок

32 При окислении D-галактозы реактивом Феллинга образуются

- а)  $\text{Cu}_2\text{O}$  + продукты окисления;                      б)  $\text{Ag}$  + продукты окисления;  
в)  $\text{CuO}$  + продукты окисления;                      г)  $\text{Ag}_2\text{O}$  + продукты окисления

33 Из приведенных формул выберите реактив Толленса

- а)  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ ;                      б)  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ ;  
в)  $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_4]\text{OH}$ ;                      г)  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{OH}$

34 В процессе выведения токсических веществ из организма принимают участие

- а) урановые кислоты;                      б) альдаровые кислоты;  
в) альдоновые кислоты;                      г) моносахариды

35 В щелочной среде наряду с D-фруктозой в растворе имеются

- а) D-галактоза, D-глюкоза;                      б) D-галактоза, D-манноза;  
в) D-рибоза, D-глюкоза;                      г) D-манноза, D-глюкоза

36 В щелочной среде наряду с D-глюкозой в растворе имеются

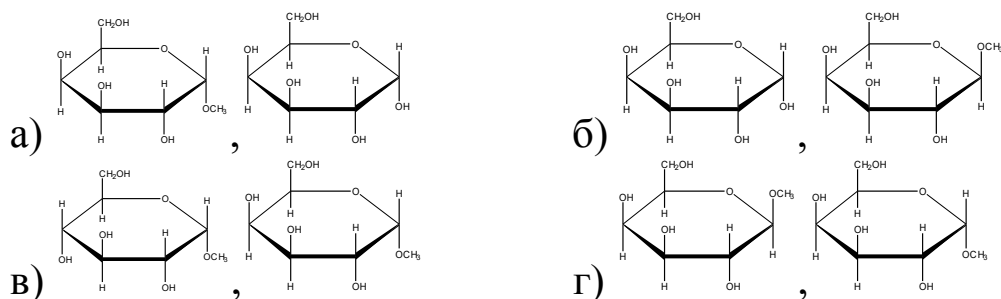
- а) D-галактоза, D-фруктоза;                      б) D-галактоза, D-манноза;  
в) D-рибоза, D-глюкоза;                      г) D-манноза, D-фруктоза

37 В щелочной среде наряду с D-маннозой в растворе имеются

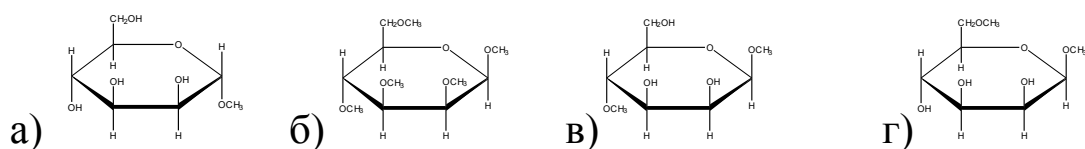
- а) D-галактоза, D-глюкоза;                      б) D-галактоза, D-рибоза;

в) D-фруктоза, D-глюкоза; г) D-манноза, D-глюкоза

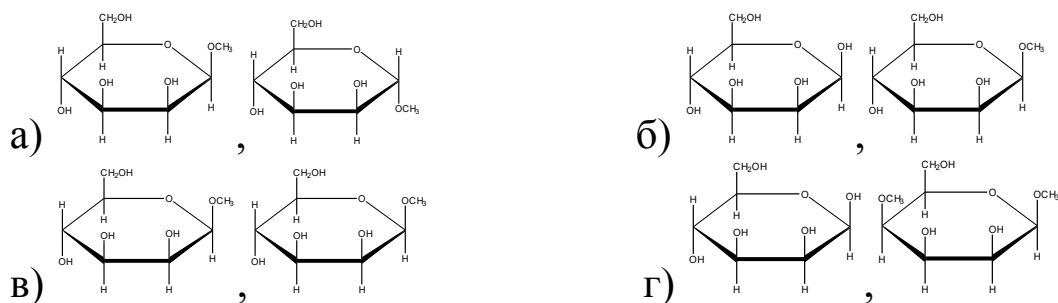
38 При действии спирта (метанола) в присутствии хлористого водорода (газ) на  $\alpha$ -D-галактопиранозу образуются



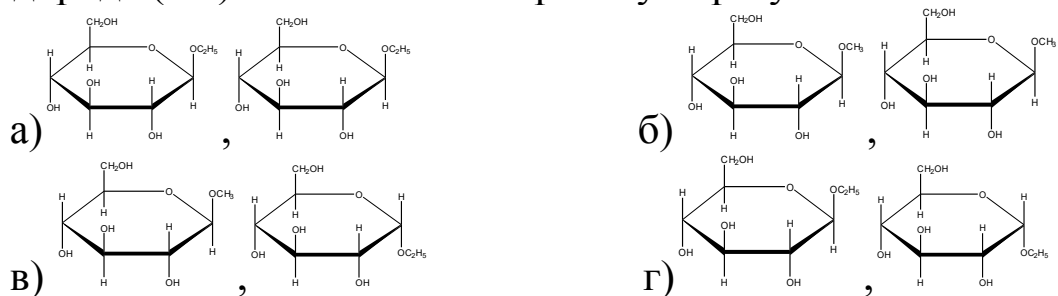
39 При действии йодметана в избытке на  $\beta$ -D-маннопиранозу образуется



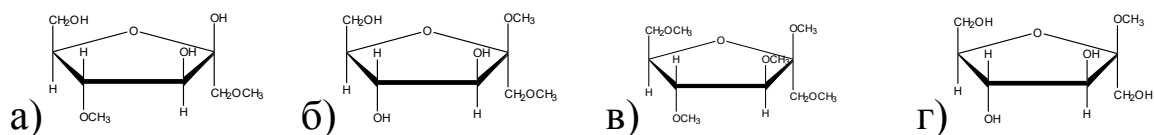
40 При действии спирта (метанола) в присутствии хлористого водорода (газ) на  $\alpha$ -D-маннопиранозу образуются



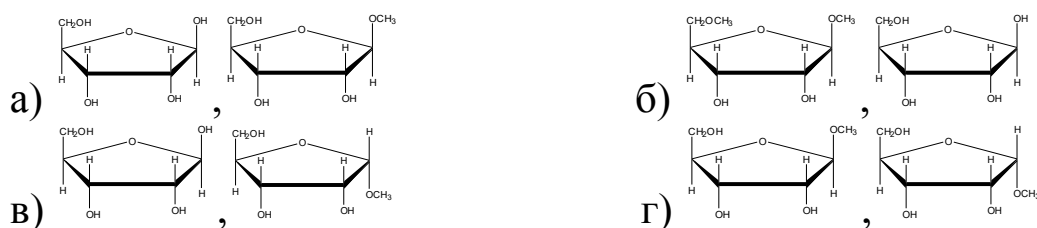
41 При действии спирта (этанола) в присутствии хлористого водорода (газ) на  $\alpha$ -D-глюкопиранозу образуются



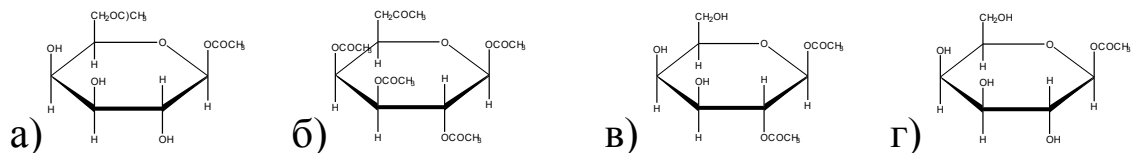
42 При действии избытка йодметана на  $\beta$ -D-фруктофуранозу образуется



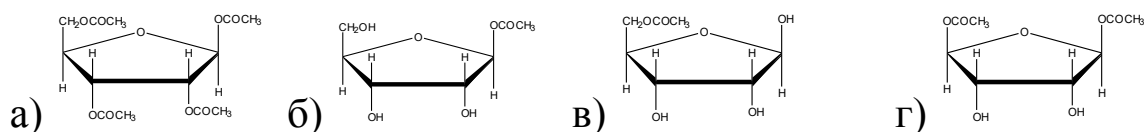
43 При действии спирта (метанола) в присутствии хлористого водорода (газ) на  $\beta$ -D-рибофуранозу образуется



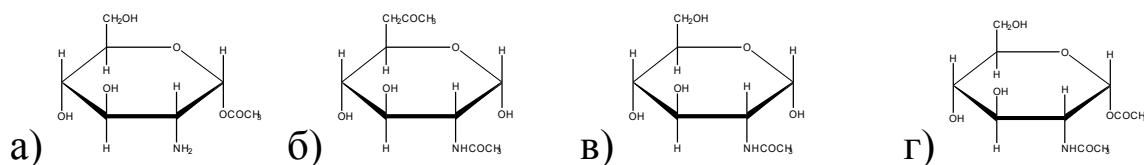
44 Ацилирование избытком уксусного ангидрида  $\beta$ -D-галактопиранозы приводит к образованию



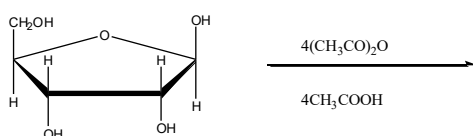
45 Ацилирование избытком уксусного ангидрида  $\beta$ -D-рибофуранозы приводит к образованию



46 Ацилирование в эквимольном соотношении уксусным ангидридом  $\alpha$ -D-глюкозамина приводит к образованию

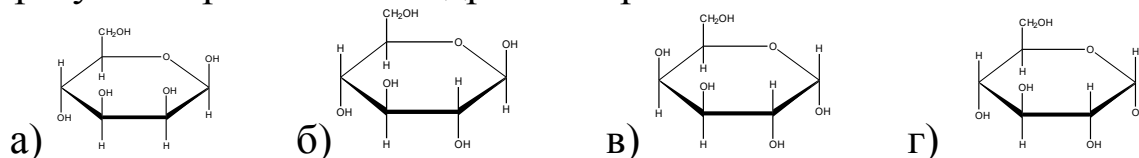


47 По приведенной схеме образуется

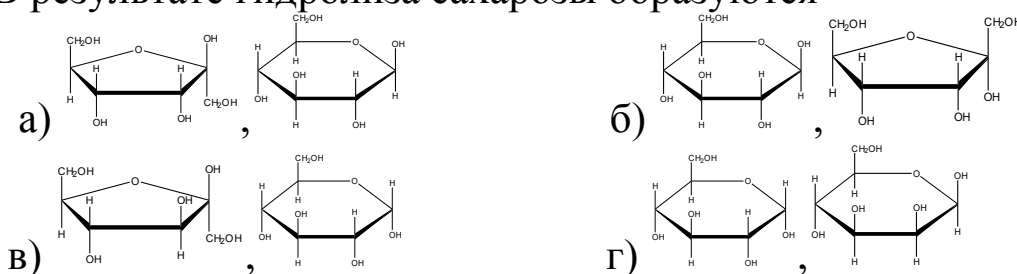


- а)  $\beta$ -ацетил-D-рибофураноза;  
 б)  $\alpha$ -ацетил-D-рибофураноза;  
 в) 1,2,3,5-тетраацетил- $\beta$ -D-рибофураноза;  
 г) 1,2,3,5-тетраацетил- $\alpha$ -D-рибофураноза

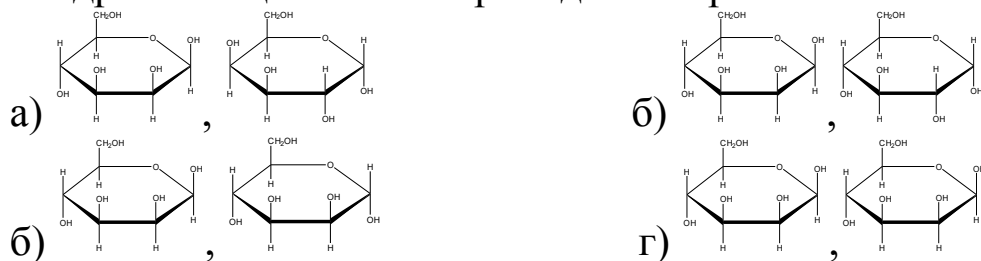
48 Из приведенных формул выберите углеводород, который образуется при полном гидролизе крахмала



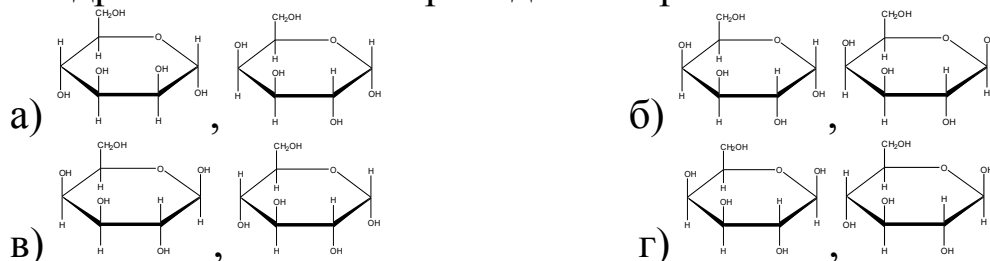
49 В результате гидролиза сахарозы образуются



50 Гидролиз  $\alpha$ -целлобиозы приводит к образованию



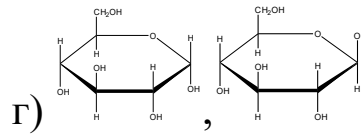
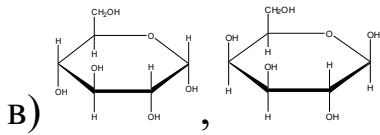
51 Гидролиз  $\alpha$ -лактозы приводит к образованию



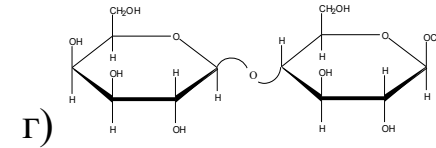
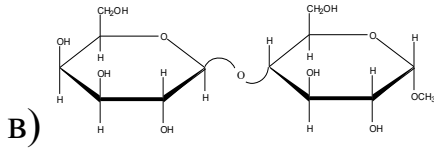
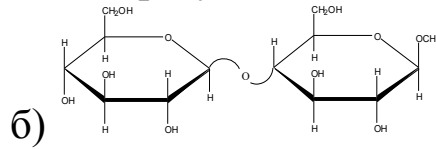
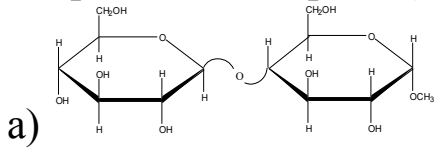
52 Гидролиз  $\beta$ -мальтозы приводит к образованию



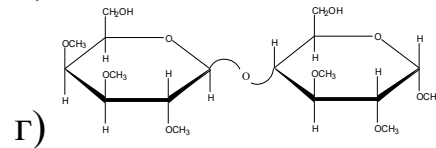
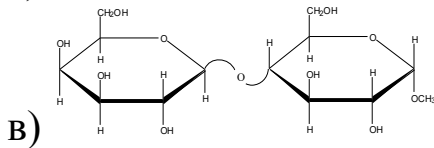
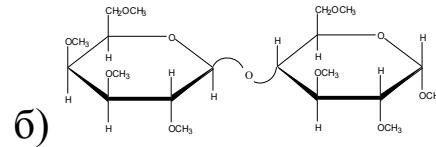
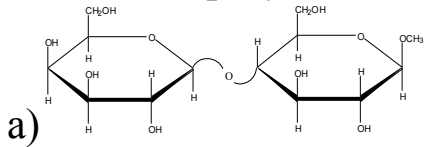




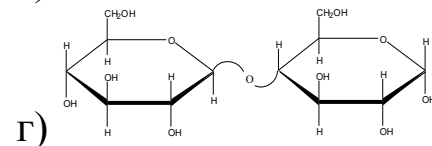
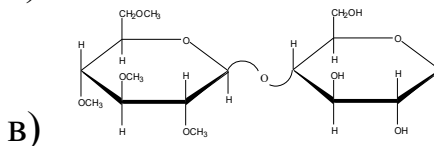
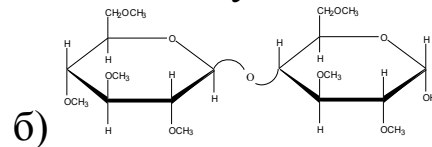
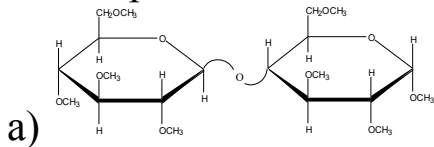
53 При метилировании метиловым спиртом в присутствии хлористого водорода (газ)  $\alpha$ -целлобиозы образуется



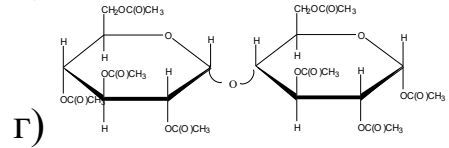
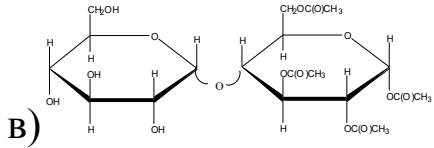
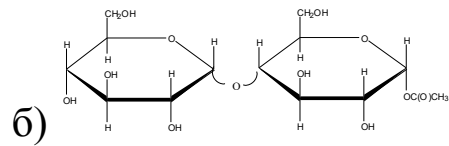
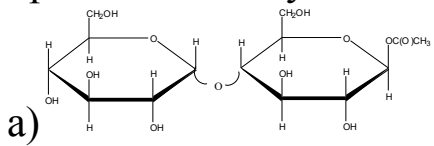
54 При метилировании избытком хлорметана в щелочной среде  $\alpha$ -лактозы образуется



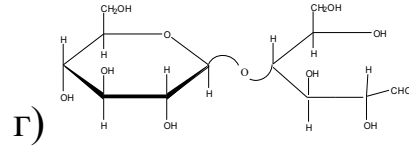
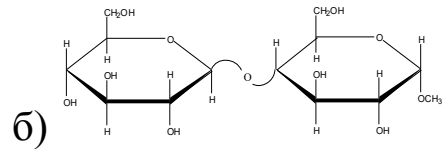
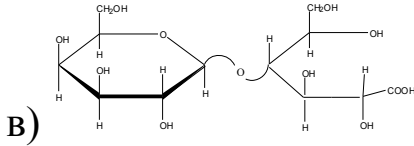
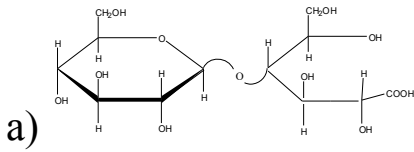
55 Гидролиз метил- $\alpha$ -целлобиозида приводит к получению



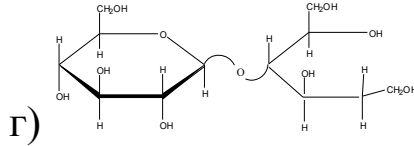
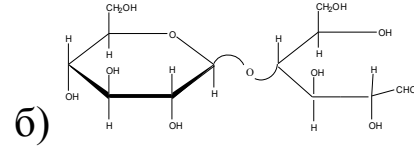
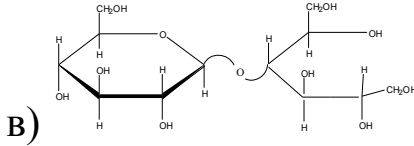
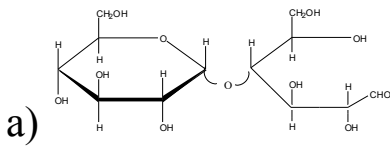
56 Ацетилирование  $\alpha$ -мальтозы избытком уксусного ангидрида приводит к получению



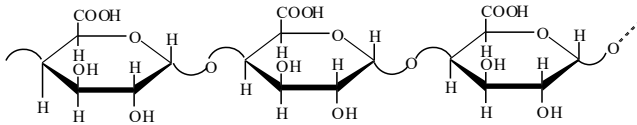
57 При окислении  $\alpha$ -целлобиозы реактивом Толленса образуется



58 Из приведенных формул выберите формулу, которая отвечает открытой форме  $\alpha$ -целлобиозы



59 Приведенная формула является

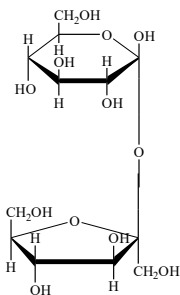


a) крахмалом;

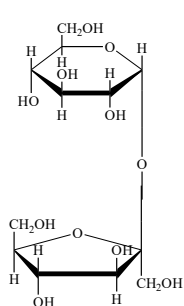
б) пектиновой кислотой;

в) фрагментом гиалуроновой кислоты; г) целлюлозой

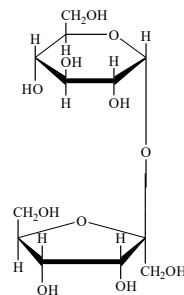
60 Из приведенных формул выберите формулу сахарозы



a)



б)



в)

### Ответы на тестовые задания

1б; 2б; 3а; 4б; 5б; 6б; 7в; 8а; 9г; 10б; 11г; 12г; 13б; 14б; 15в; 16а;  
17б; 18г; 19в; 20г; 21г; 22а; 23г; 24а; 25в; 26б; 27б; 28в; 29а; 30в;  
31в; 32а; 33б; 34а; 35г; 36г; 37в; 38г; 39б; 40а; 41г; 42в; 43г; 44б;

45а; 46в; 47в; 48г; 49в; 50г; 51в; 52г; 53а; 54б; 55г; 56г; 57а; 58б; 59б; 60б.

### Литература

1. Реутов О. А. Органическая химия [Текст]: в 4 ч.: учебник для студентов вузов. Ч. 1 / О. А. Реутов, А. Л. Курц, К. П. Бутин. - М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2004. - 567 с.
2. Березин Б. Д. Курс современной органической химии : Учебное пособие / Б. Д. Березин, Д. Б. Березин. - 2-е изд., испр. - М. : Высшая школа, 2003. - 768 с.
3. Иванов В. Г. Органическая химия : Учеб. пособие для студ. вуз. / Виталий Георгиевич Иванов ; В. А. Горленко, О. Н. Гева. - М.: Мастерство, 2003. - 620 с.
4. Физико-химические свойства органических соединений [Текст] : справочник / под общ. ред. А. М. Богомольного. - М. : Химия : Колос, 2008. - 543 с.

# МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего профессионального образования  
«Юго-Западный государственный университет»  
(ЮЗГУ)

Кафедра фундаментальной химии и химической технологии



## АМИНОКИСЛОТЫ, ПЕПТИДЫ И БЕЛКИ

Методические указания для самостоятельной работы по курсу  
«Органическая химия» для студентов направления подготовки  
04.03.01 «Химия» и специальности 04.05.01 «Фундаментальная и  
прикладная химия»

УДК 621.383: 681.7.013.6: 681.586.5

Составитель: Л.М.Миронович

Рецензент:

доктор химических наук, профессор А.М.Иванов

**Аминокислоты, пептиды и белки:** методические указания для самостоятельной работы по курсу «Органическая химия» для студентов направления подготовки 04.03.01 «Химия» и специальности 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия»/ Юго-Зап. гос. ун-т; сост.: Л.М. Миронович. Курск, 2014, 24 с. Библиогр.: 24 с.

Методические указания предназначены для студентов очной формы обучения, для самостоятельного изучения и закрепления темы аминокислоты, пептиды и белки, а также для преподавателей, научных сотрудников, аспирантов и инженеров кафедры фундаментальной химии и химической технологии.

Методические указания соответствуют требованиям программы, утвержденной учебно-методическим объединением по курсу химия для студентов направления подготовки 04.03.01 «Химия», специальности 04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия»

Текст печатается в авторской редакции

Подписано в печать  
Усл.печ.л.      Уч.-изд.л.      Формат 60x84 1/16  
Тираж ... экз. Заказ.      Бесплатно.  
Юго-Западный государственный университет.  
305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94

## СОДЕРЖАНИЕ

1. Введение.....	4
2. Краткие теоретические сведения.....	4
3. Тестовые задания. . . . .	13
4. Ответы на тестовые задания.....	23
5. Литература.....	24

## ВВЕДЕНИЕ

$\alpha$ -Аминокислоты, пептиды и белки являются составной частью курса «Органическая химия» и представляет собой одну из самых значительных областей органической химии. Важность изучения указанной темы обусловлены большим биологическим значением  $\alpha$ -аминокислот, пептидов и белков в организме человека.

Для понимания биохимических процессов, протекающих в организме, каждому студенту необходимо четко представлять структуру  $\alpha$ -аминокислот, которые входят в состав белков (ферментов, гемоглобина, белков мышечной ткани и др.). Студент должен четко представлять синтез пептидов и белка в организме. Большое внимание уделяется синтезу ферментов и белков, в том числе твердофазному синтезу. Необходимо для целенаправленного синтеза проводить защиту amino- и карбоксильных групп, что невозможно без знания химических реакций.

Основное внимание в методической разработке уделено наиболее распространенным химическим свойствам  $\alpha$ -аминокислот, их идентификации, а также синтезу пептидов.

Для самостоятельного изучения темы, студент обязан прослушать лекционный материал. После изучения лекционного материала по теме, студент обязан познакомиться с литературой учебной и научной, которая рекомендована преподавателем. После углубленного изучения материала рекомендуется студентам ответить на вопросы по теме, которые могут быть в тестовой форме или в виде небольших вопросов, отображающих суть вопроса.

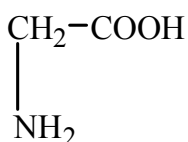
В данных методических указаниях приведены дополнительные сведения о  $\alpha$ -аминокислотах, пептидах, белках, дана их краткая характеристика, что служит дополнением к лекционному материалу. Для закрепления знаний при изучении темы приведены тестовые задания, позволяющие проверить усвоение изложенного материала.

## КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

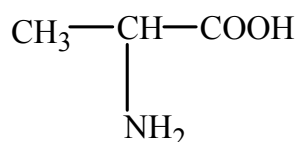
*$\alpha$ -Аминокислоты* – это соединения, в молекуле которых одновременно имеются карбоксильные группы и аминогруппы в  $\alpha$ -положении относительно карбоксильной группы и которые входят в состав белковых молекул.

В состав белков входят 25  $\alpha$ -аминокислот, из которых 20  $\alpha$ -аминокислот имеются в каждой молекуле белка.

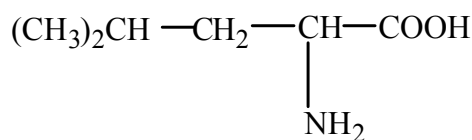
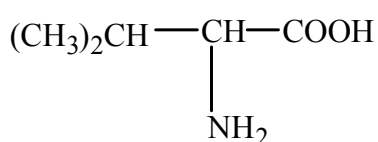
Общая формула  $R-CH(NH_2)-COOH$ . Все  $\alpha$ -аминокислоты имеют тривиальные названия. Используют также сокращенные названия тривиальных названий, например, глицин – Гли, аланин – Ала и т.д. Ниже приведены формулы важнейших  $\alpha$ -аминокислот, их названия.



Глицин Гли (Gly)

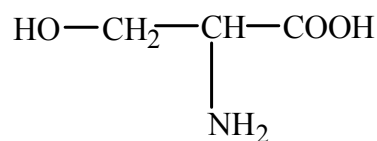
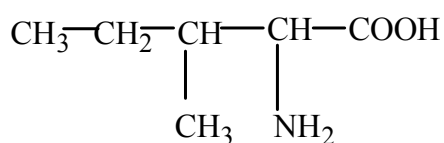


Аланин Ала (Ala)



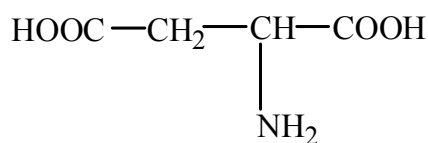
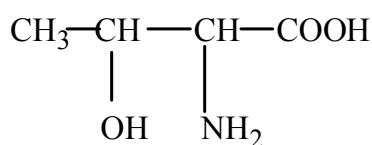
Валин Вал (Val)

Лейцин Лей (Leu)



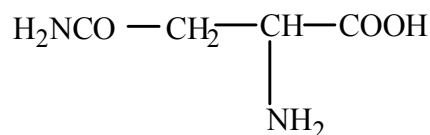
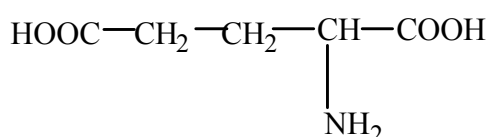
Изолейцин Иле (Ile)

Серин Сер (Ser)



Треонин Тре (Thr)

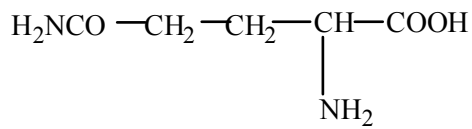
Аспарагиновая кислота Асп (Asp)



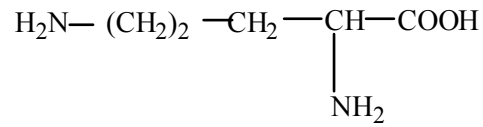
Глутаминовая кислота Глу (Glu)

Аспарагин Асп (Asn)

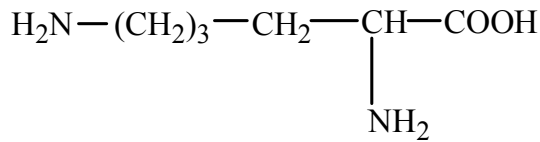




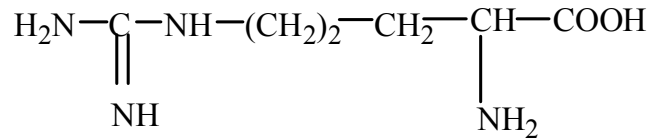
Глутамин Глн (Gln)



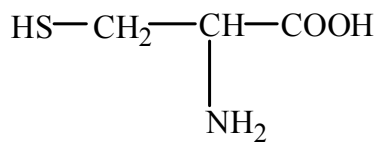
Орнитин Орн (Orn)



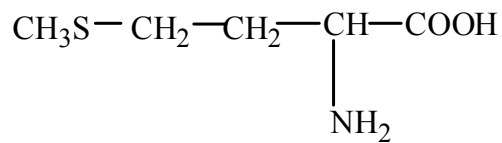
Лизин Лиз (Lys)



Аргинин Арг (Arg)

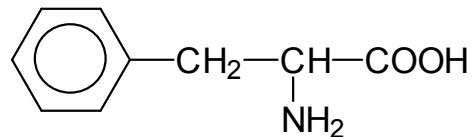


Цистеин Цис (Cys)

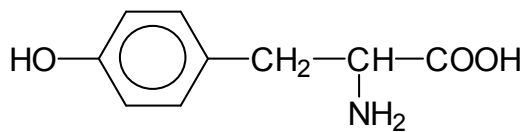


Метионин Мет (Met)

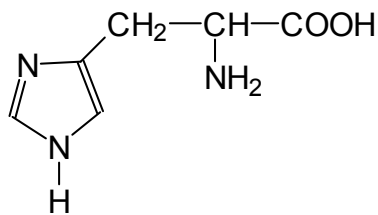
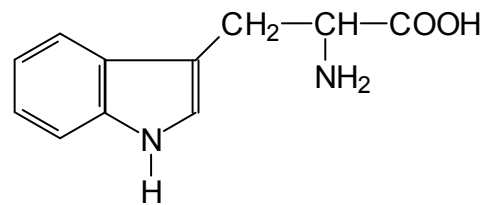
Цистин Цис-S-S-Цис  
(Cys-S-S-Cys)



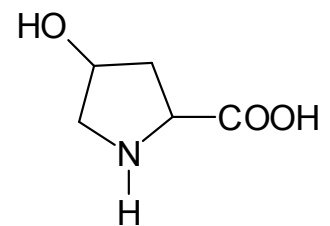
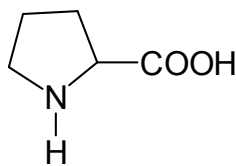
Фенилаланин Фен (Phe)



Тирозин Тир (Tyr) Триптофан Три (Trp)



Гистидин Гис (His) Пролин Про (Pro) Оксипролин Про-ОН (Pro-ОН)



Жирным шрифтом выделены незаменимые α-аминокислоты.

Нейтральные  $\alpha$ -аминокислоты имеют одинаковое количество амино- и карбоксильных групп. Если в молекуле имеется дополнительная аминогруппа, то  $\alpha$ -аминокислоты проявляют *основные* свойства, а если имеется дополнительная карбоксильная группа – *кислотные* свойства.

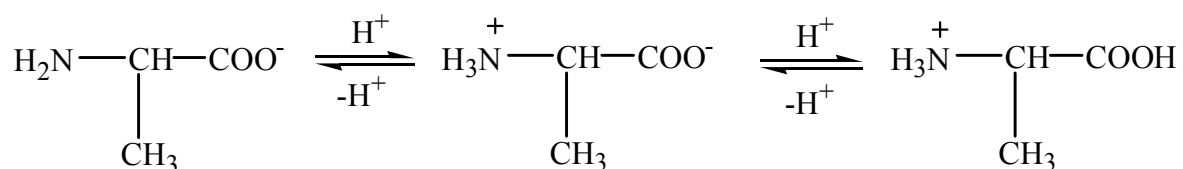
Исходя из строения  $\alpha$ -аминокислот, видно, что они имеют хиральный  $\alpha$ -углеродный атом и могут существовать в виде пары энантиомеров.

Исключение составляет глицин, который не имеет хирального атома углерода.

Буквы L и D означают принадлежность  $\alpha$ -аминокислоты к L- или D-ряду.

$\alpha$ -Аминокислоты, которые входят в состав белков человека и животных, имеют L-конфигурацию и имеют знак вращения плоскополяризованного света (+).

$\alpha$ -Аминокислоты являются кристаллическими соединениями, которые плавятся и разлагаются при температурах выше  $200^{\circ}\text{C}$  за исключением орнитина ( $140^{\circ}\text{C}$ ), цистеина ( $178^{\circ}\text{C}$ ), глутамина ( $185^{\circ}\text{C}$ ). В водном растворе они существуют в виде равновесной системы.



Химические свойства  $\alpha$ -аминокислот не отличаются от химических свойств аминокислот и могут быть представлены превращениями по амино- и карбоксильной группам.

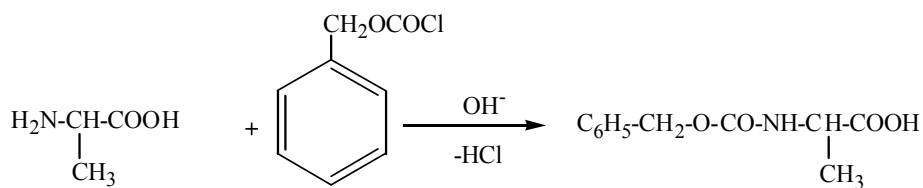
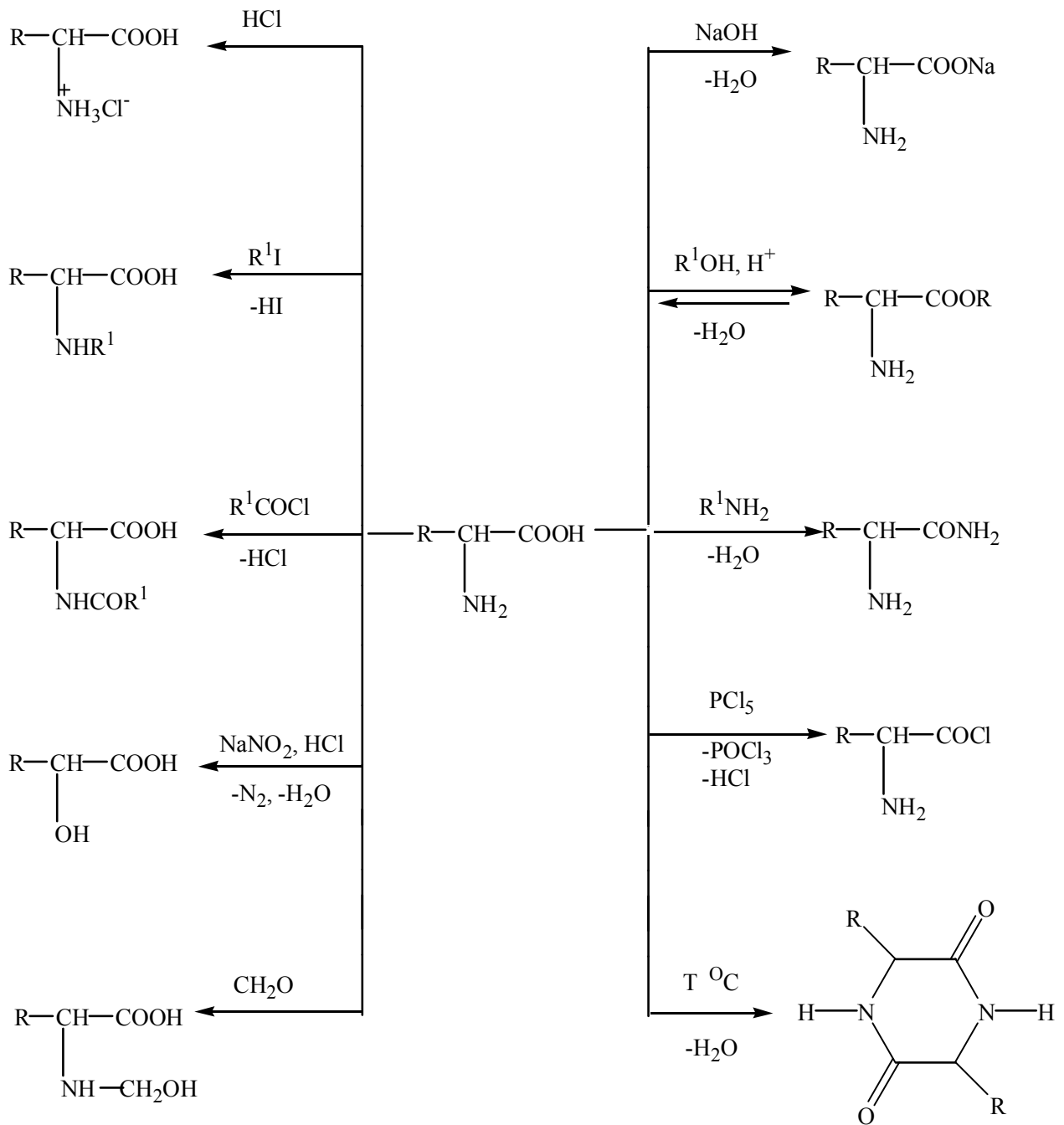
Образование N-ацильных производных используют в синтезе пептидов для защиты аминогруппы.

Дезаминирование  $\alpha$ -аминокислот используют в аналитической химии для количественного определения  $\alpha$ -аминокислот (метод Ван-Слайка).

Для количественного определения  $\alpha$ -аминокислот используют взаимодействие формалина с  $\alpha$ -аминокислотами в водном растворе с образованием N-гидроксиметильных производных (по Серенсу).

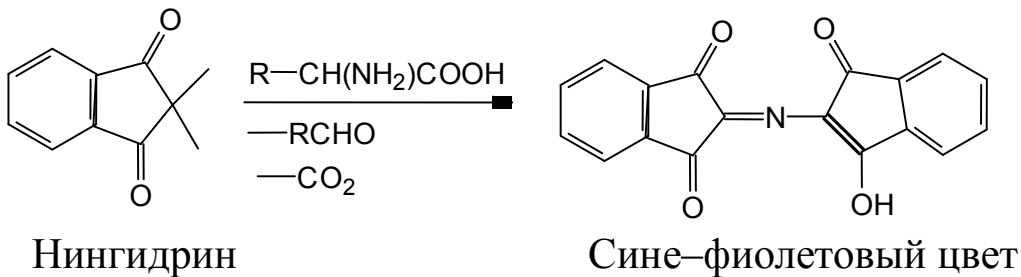
Для защиты карбоксильной группы при синтезе пептидов используют реакцию этерификации. Эту же реакцию используют для

разделения  $\alpha$ -аминокислот путем перегонки сложных эфиров, которые в процессе перегонки не разлагаются.



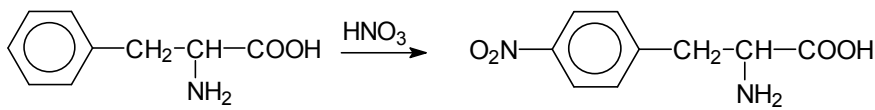
Идентификацию проводят:

*Нингидринная реакция*



Нингидрин

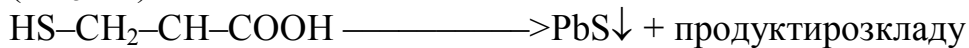
*Ксантопротеиновая реакция*



Фенилаланин

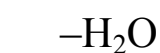
Желтое окрашивание

Серусодержащие  $\alpha$ -аминокислоты образуют черный осадок при действии ацетата свинца.



Цистеин Черный осадок

Амидную связь  $\text{-CO-NH-}$  между двумя  $\alpha$ -аминокислотными фрагментами называют *пептидной связью*. Низкомолекулярные соединения, в которых  $\alpha$ -аминокислоты соединены между собой пептидными связями, называют *пептидами*.



Дипептид



*Белки* – это полипептиды с молекулярной массой более 1000 ( $10^4$ – $10^7$ ). Белки входят в состав всех живых организмов.

По составу белки делят на простые и сложные. При гидролизе простые белки образуют смесь  $\alpha$ -аминокислот, а сложные белки, кроме смеси  $\alpha$ -аминокислот, образуют дополнительно органическую или неорганическую часть (простетические группы).

По пространственной структуре белки делят на *глобулярные* и *фибрилярные*. Для глобулярных белков характерна  $\alpha$ -спиральная структура, а цепи так изогнуты в пространстве, что макромолекула имеет форму сферы. Они растворяются в воде, соляных растворах с образованием коллоидных растворов: альбумин, глобин, миоглобин, ферменты.

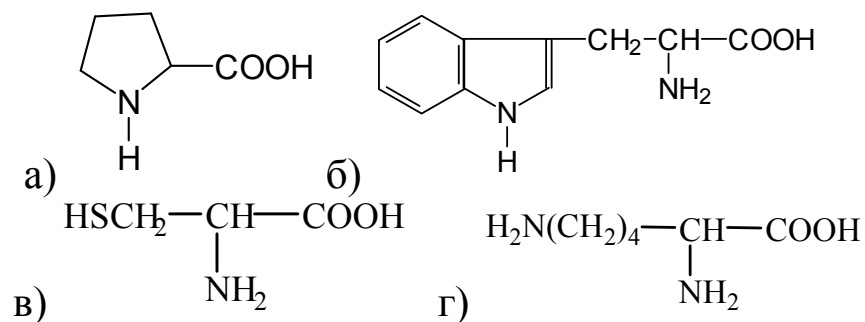
Для фибриллярных белков более характерна складчатая  $\beta$ -структура. Имеют волокнистое строение и не растворяются в воде:  $\beta$ -кератин (волосы, роговая ткань),  $\beta$ -фиброин шелка, коллаген (соединительная ткань).

Для белков, кроме первичной структуры, которая определяет последовательность соединения отдельных  $\alpha$ -аминокислот в полипептидной цепи, характерны уровни организации, которые принято называть вторичной, третичной и четвертичной структурами.

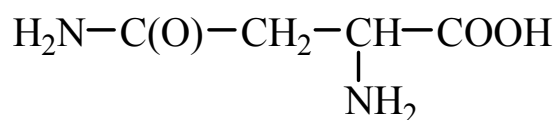
*Вторичная* структура описывается пространственной ориентацией основной полипептидной цепи. Она закрепляется с помощью водородных связей между пептидными группами:  $\alpha$ -спираль та  $\beta$ -складчатая структура.

### Тестовые задания

1 Из приведенных формул выберите формулу триптофана

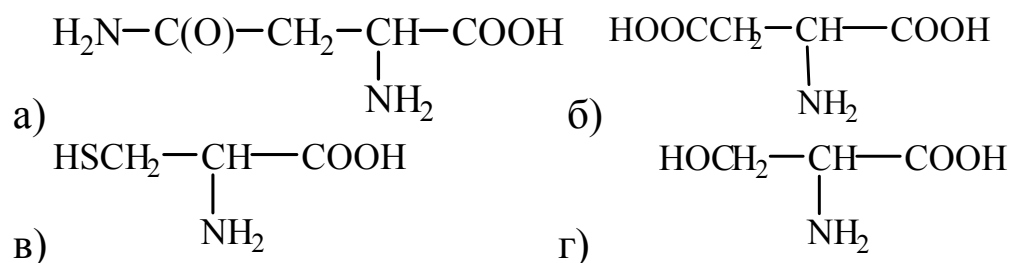


2 Приведенная формула  $\alpha$ -аминокислоты является

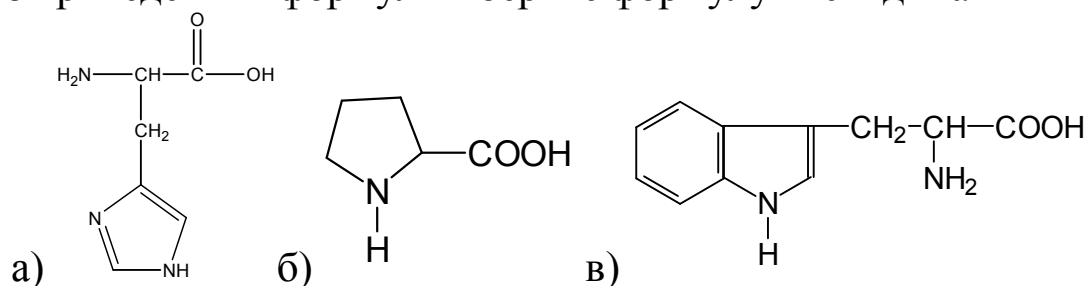


а) аспарагином; б) глутамином; в) аргинином; г) лизином

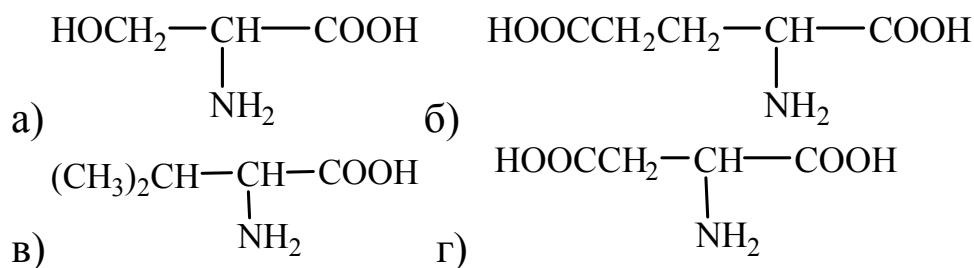
3 Из приведенных формул выберите формулу серина



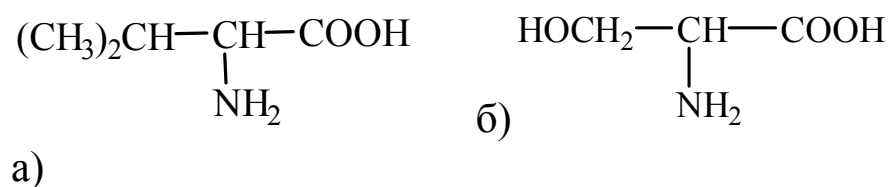
4 Из приведенных формул выберите формулу гистидина

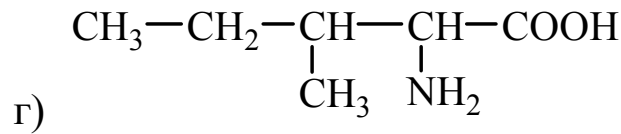
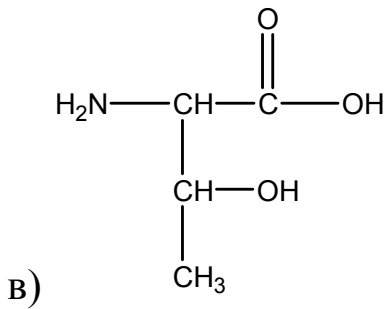


5 Из приведенных формул выберите формулу аспарагиновой кислоты



6 Из приведенных формул выберите формулу треонина

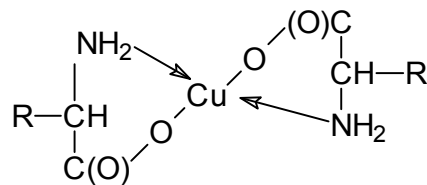




7 При действии на ароматические и гетероциклические  $\alpha$ -аминокислоты концентрированной азотной кислоты появляется окрашивание

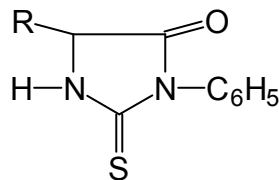
- а) розовое; б) синее; в) желтое; г) черное

8 Соединение приведенной формулы получают по реакции  $\alpha$ -аминокислоты



- а) с  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ ; б)  $\text{NaOH}$ ; в) ацетатом свинца; г) нингидрином

9 Соединение приведенной формулы получают по реакции  $\alpha$ -аминокислоты с



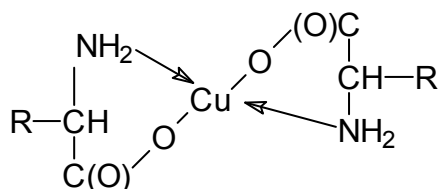
- а) нингидрином; б) 2,4-динитрофторбензолом;  
в) фенилизотиоцианатом; г) реактивом Фелинга

10 Для определения цистеина в белках используют ацетат свинца, при этом образуется осадок

- а) черного цвета; б) красного цвета;  
в) желтого цвета; г) серебряного цвета

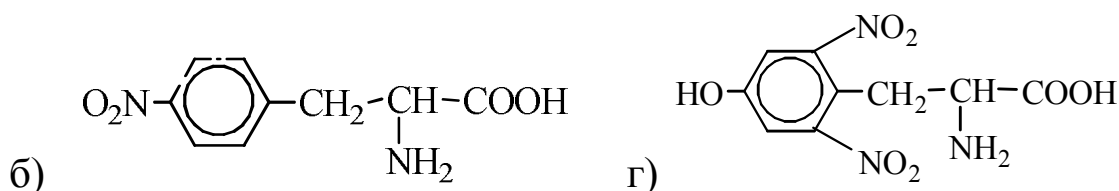
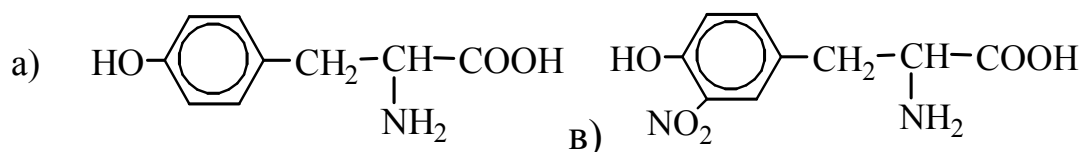
11 Соединение приведенной формулы получают по реакции  $\alpha$ -аминокислоты





а)  $\text{CuSO}_4$ ; б)  $\text{NaOH}$ ; в)  $\text{CuCl}_2$ ; г)  $\text{CuSO}_4 + \text{NaOH}$

12 При действии концентрированной азотной кислоты на фенилаланин образуется



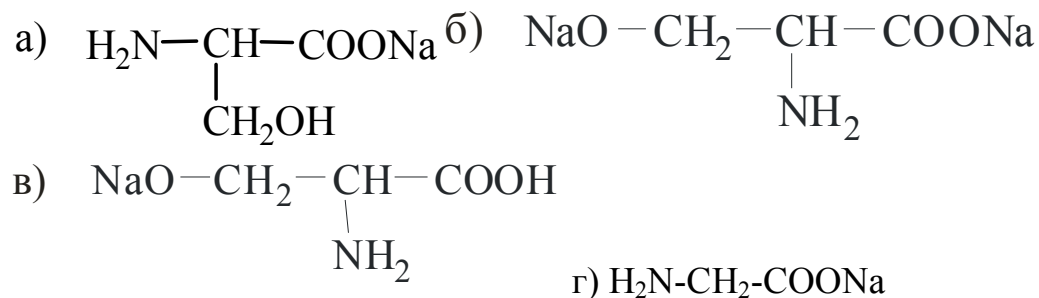
13 Образование дисульфидных связей в пептидах и белках происходит за счет

- а) восстановления цистеина; б) окисления цистеина;  
в) восстановления цистина; г) окисления цистина

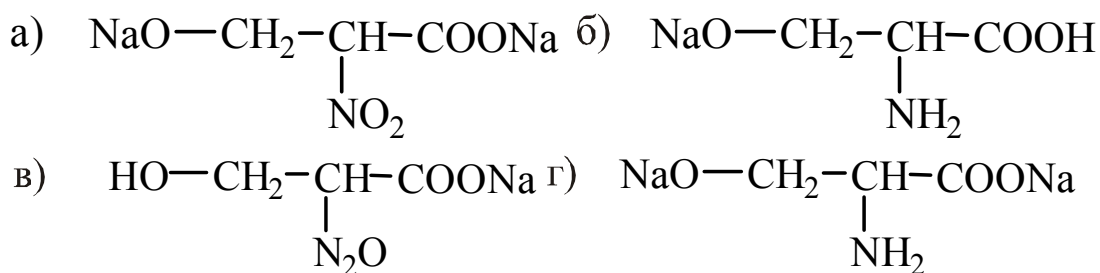
14 Для определения пептидных связей в пептидах и белках используют

- а) едкий натр; б) реакцию Серенсена;  
в) ксантопротеиновую реакцию; г) биуретовую реакцию

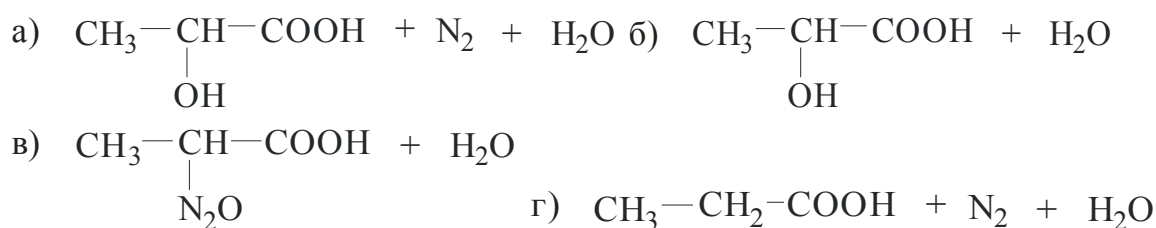
15 При действии щелочи (едкого натра) на глицин образуется



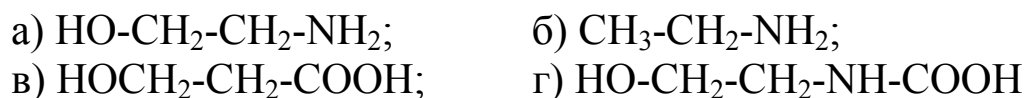
16 При действии натрия на серин образуется



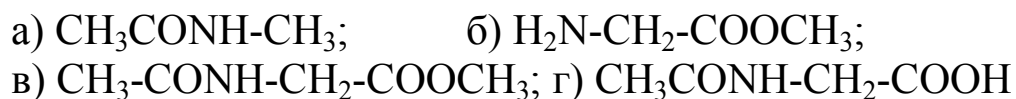
17 При действии азотистой кислоты на аланин образуется



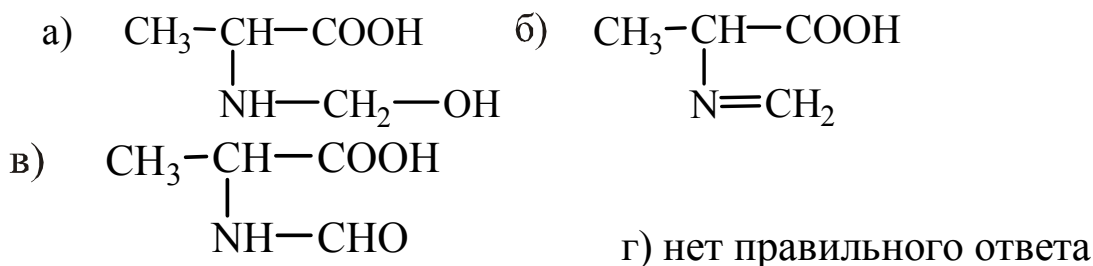
18 Придекарбоксилировании серина образуется:



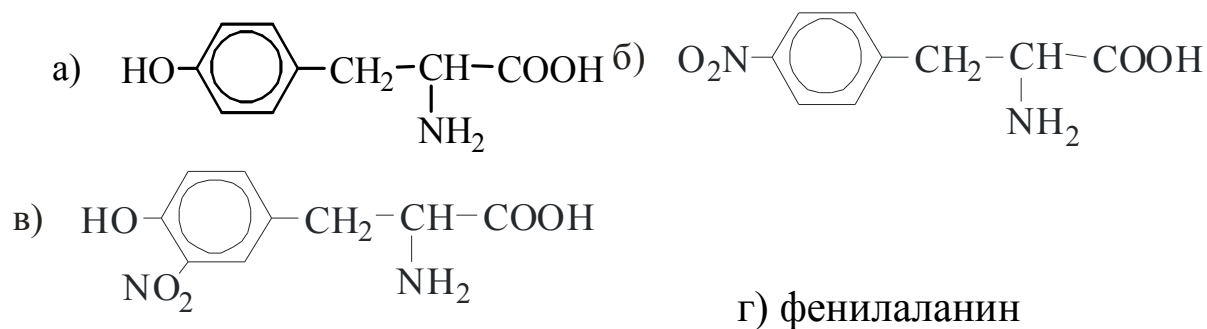
19 Ацилирование уксусным ангидридом глицина приводит к



20 При действии формалина в щелочной среде на аланин выделяют



21 При действии концентрированной азотной кислоты на тирозин образуется



22 При действии алкилгалогенида на  $\alpha$ -аминокислоту образуется

- а) N-ацилпроизводное; б) соль кислоты;  
в) хлорангидрид; г) N-алкилпроизводное

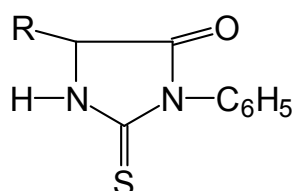
23 При действии алифатического спирта в присутствии минеральной кислоты на  $\alpha$ -аминокислоту образуется

- а) амид б) хлорангидрид; в) сложный эфир; г) простой эфир

24 Отщепление воды от двух молекул  $\alpha$ -аминокислоты при повышенной температуре приводит к

- а) дикетопиперазину; б) пиперазину; в) пиразину; г) пиридазину

25 Приведенная формула соединения получается при действии на  $\alpha$ -аминокислоту



- а) едкого натрия; б) 2,4-динитрофторбензола;  
в) нингидрина; г) фенилизотиоцианата

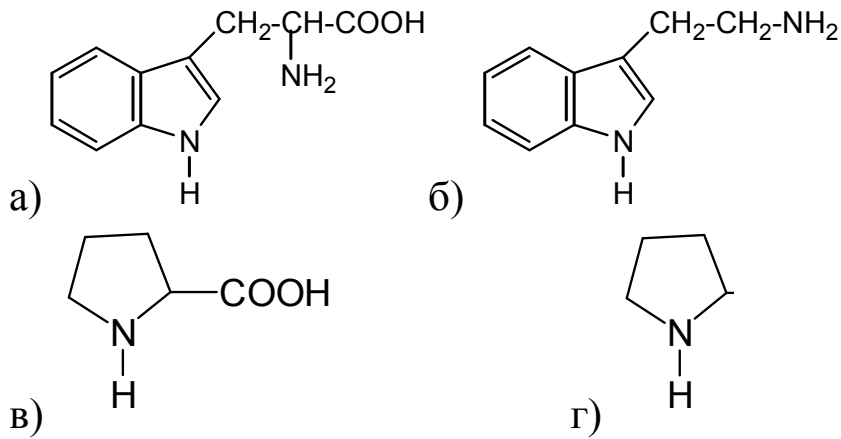
26 Окислительное дезаминирование глутаминовой кислоты под действием ферментов приводит к

- а)  $\text{HOOC-C(O)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ ; б)  $\text{HOOC-C(O)-CH}_2\text{-COOH}$ ;  
в)  $\text{HOOC-CH(NH}_2\text{)-CH}_2\text{-COOH}$ ; г)  $\text{HOOC-C(O)-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3$

27 Декарбоксилирование метионина при нагревании приводит к

- а)  $\text{CH}_3\text{S-CH}_2\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$ ; б)  $\text{HSCH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$ ;  
в)  $\text{HOCH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$ ; г)  $\text{HOCH}_2\text{-CH}_2\text{-NH-CH}_3$

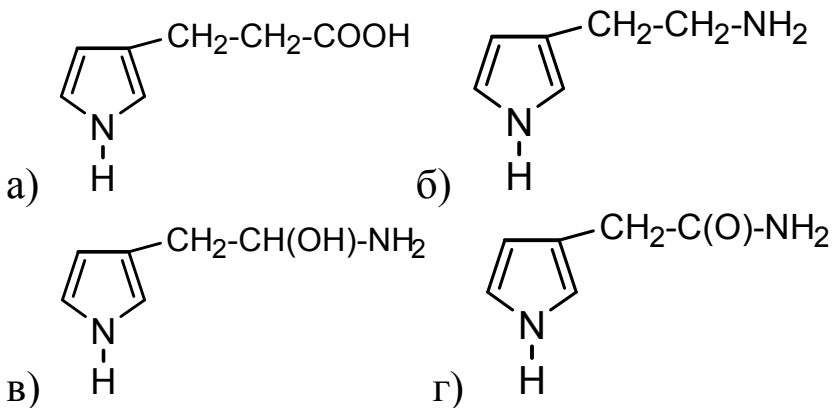
28 Декарбоксилирование триптофана при нагревании приводит к



29 Дезаминирование цистеина *in vivo* приводит к образованию

- а) пировиноградной кислоты; б) молочной кислоты;  
 щавелевоуксусной кислоты; в) оксоглутаровой кислоты

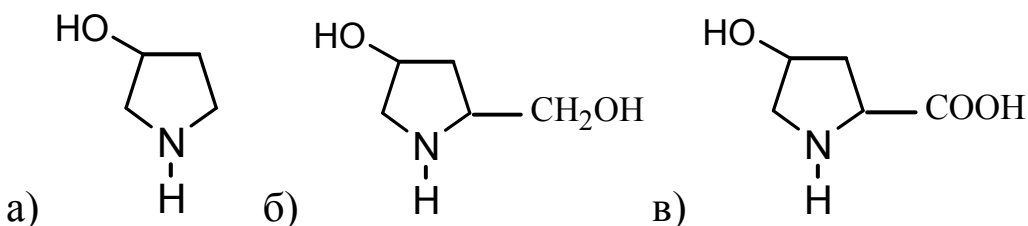
30 При декарбоксилировании гистидина образуется



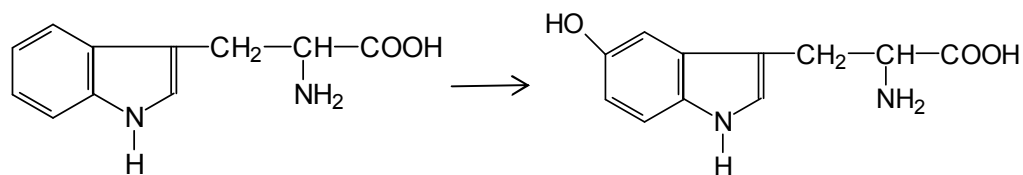
31 Нейтральные аминокислоты имеют количество амино- и карбоксильных групп

- а) различное; б) в отношении 1:2; в) в отношении 2:1;  
 г) одинаковое

32 При гидроксировании пролина образуется



33 Реакция, которая проходит по приведенной схеме называется реакцией

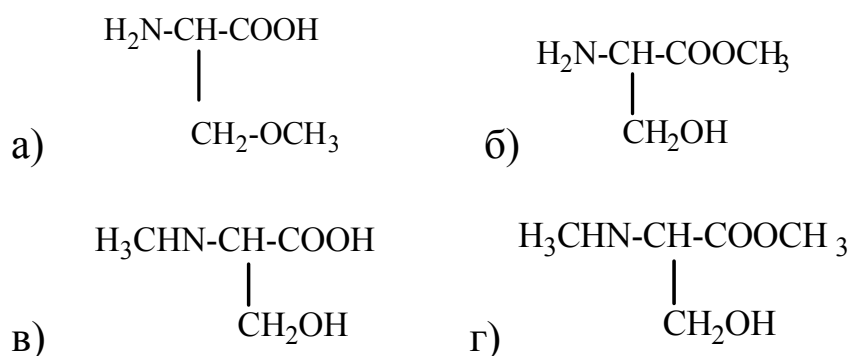


- а) ацилирования; б) алкилирования;  
в) этерификации; г) гидроксирования

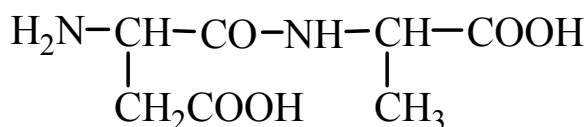
34 К моноаминокарбоновым  $\alpha$ -аминокислотам относят

- а) лизин, орнитин; б) аргинин, аланин;  
в) орнитин, фенилаланин; г) аланин, фенилаланин

35 При действии йодистого метила на серинообразуется



36 Предложенный дипептид имеет название

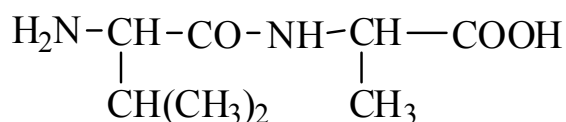


- а) аспарагиналанин; б) глутаминаланин;  
в) аспарагинилаланин; г) глутамилаланил

37 Из серина и аланина при синтезе может образоваться дипептидов

- а) два; б) четыре; в) три; г) один

38 Предложенный дипептид имеет название

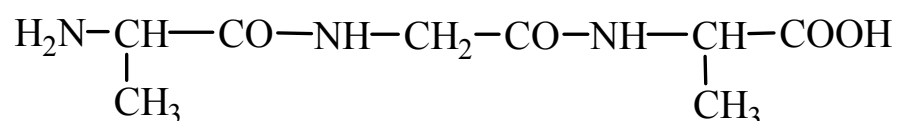


- а) аланилвалин; б) лейцилаланин;  
в) валилаланин; г) лейцилаланил

39 При синтезе дипептида с защитой аминогруппысерина и защитой карбоксильной группыфенилаланина образуется

- а) фенилаланилсерин; б) фенилаланинсерин;  
в) серинфенилаланин; г) серилфенилаланин

40 Предложенный трипептид имеет название

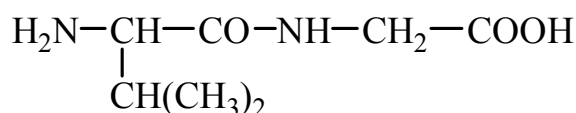


- а) аланинглициналанин; б) аланилглицилаланин;  
в) аланилглициналанин; г) аланинглицилаланил

41 При синтезе дипептида с защитой аминогруппы триптофана и без защиты функциональных групп гистидина может образоваться следующее количество дипептидов

- а) один; б) два; в) три; г) четыре

42Приведенная формула дипептида имеет название



- а) лейцинглицин; б) валилглицин; в) изолейцилглицин;  
г) валинглицин

43Выберите формулу дипептида, которая отвечает названию Ала-Фен

- а)  $\text{NH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CO}-\text{NH}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{COOH}$   
б)  $\text{NH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CO}-\text{NH}-\underset{\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-\text{COOH}$   
в)  $\text{NH}_2-\underset{\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}-\text{CO}-\text{NH}-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{COOH}$

- г) нет правильного ответа

44 При синтезе дипептида твердофазным методом из глицина с защитой карбоксильной группы тирозин с защищенной аминогруппой образуется

- а) глицилтирозин; б) глицинтирозин; в) тирозилглицин;
- г) тирозинглицин

49 Полипептидные цепи принято записывать с

- а) С-конца; б) N-конца; в) С-N-конца; г) карбоксильной группы

50 Защиту аминогруппы  $\alpha$ -аминокислоты при синтезе пептидов проводят в результате реакции

- а) алкилирования; б) этерификации; в) ацилирования;
- г) нитрования

51 Защиту N-конца проводят в результате реакции

- а) амидирования; б) ацилирования; в) каталитического гидролиза; г) алкилирования

52 Активацию карбоксильной группы  $\alpha$ -аминокислоты при синтезе пептидов проводят в результате реакции

- а) алкилирования; б) гидролиза; в) ацилирования; г) этерификации

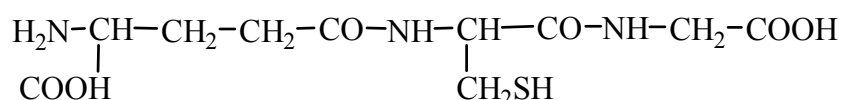
53 Твердофазный синтез пептидов предложи

- а) Б.Меррифилд; б) Сенгер; в) Ф.Крик; г) Эдман

54  $\gamma$ -Глутатион *in vivo* вступает в

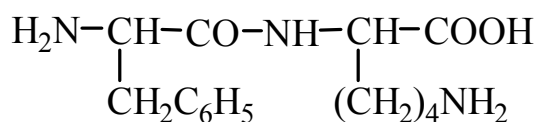
- а) реакции восстановления; б) реакции алкилирования;
- в) окислительно-восстановительные реакции; г) реакции ацилирования

55 Приведенная формула трипептида имеет название



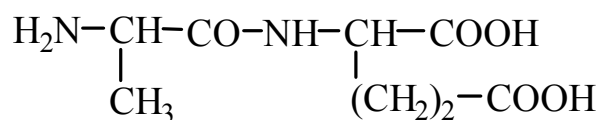
- а) Глу-Цис-Гли; б)  $\gamma$ -Гли-Цис-Глу; в)  $\gamma$ -Глу-Цис-Гли;
- г)  $\gamma$ -Глу-Цис-Ала

56 Приведенная формула дипептида имеет название



а) Фен-Орн; б) Фен-Лиз; в) Тир-Арг; г) Фен-Тре

57 Приведенная формула дипептида имеет название



а) аланилглутамин; б) аланиласпаргиновая кислота;  
в) аланинглутамин; г) аланилглутаминовая кислота

58 Качественной реакцией на полипептиды является

а) реакция Эдмана; б) биуретовая реакция; в) реакция Фелинга; г) реакция «серебряного зеркала»

59 Для установления строения пептидов используют образование

а) ДНФ-производных; б) ацильных производных;  
в) N-метилольных производных α-аминокислоты;  
г) алкильных производных

60 Пространственное расположение атомов основной полипептидной цепи называют

а) третичной структурой белка; б) вторичной структурой белка;  
в) первичной структурой белка; г) нет правильного ответа

61 Основными видами вторичной структуры белка являются

а) α-спираль; б) складчатая β-структура; в) складчатая α-структура; г) α-спираль + складчатая β-структура

62 Разрушение макроструктуры белка имеет название

а) ренатурация; б) денатурация;  
в) растворение; г) нет правильного ответа

63 Полипептидная цепь, имеющая любой тип вторичной структуры, способной определенным образом скручиваться в просторе, определяет

а) третичную структуру белка; б) вторичную структуру белка;  
в) первичную структуру белка; г) четвертичную структуру белка



- 64 Водородные связи третичной структуры белка возникают
- а) между ионогенными радикалами аминокислотных цепей;
  - б) между функциональными группами боковых радикалов;
  - в) между функциональными группами боковых радикалов и между ними и пептидными группами;
  - г) нет правильного ответа
- 65 Гидрофобное взаимодействие третичной структуры белка обусловлено
- а) ван-дер-ваальсовыми силами притяжения между неполярными радикалами аминокислотных остатков;
  - б) ван-дер-ваальсовыми силами притяжения между полярными радикалами аминокислотных остатков;
  - в) ковалентными связями между аминокислотными остатками;
  - г) нет правильного ответа
- 66 В формировании  $\alpha$ -спиральной структуры основную роль исполняют
- а) водородные связи, которые образуются между группами C=O и NH, разделенных четырьмя аминокислотными остатками;
  - б) водородные связи, которые образуются между группами C=O и NH, разделенных тремя аминокислотными остатками;
  - в) водородные связи, которые образуются между группами C=O и NH, разделенных пятью аминокислотными остатками;
  - г) водородные связи, которые образуются между группами C=O и NH, разделенных двумя аминокислотными остатками
- 67 Для глобулярных белков характерна
- а)  $\alpha$ -спиральная структура; б)  $\alpha$ -спиральная структура +  $\beta$ -складчатая структура; в)  $\beta$ -складчатая структура; г) нет правильного ответа
- 68 Для определения пептидных связей в пептидах и белках используют
- а) нингидринную реакцию; б) биуретовую реакцию;
  - в) ксантопротеиновую реакцию; г) изонитрильную реакцию
- 69 Для количественного определения  $\alpha$ -аминокислоты используют метод
- а) нет правильного ответа; б) Серенсена и Шиффа;
  - в) Шиффа; г) Серенсена

- 70 Белки это полипептиды с молекулярной массой более  
а) 10, б)  $10^2$ ; в)  $10^3$ ; г)  $10^{10}$
- 71 Для фибриллярных белков характерна  
а)  $\alpha$ -спиральная структура; б)  $\alpha$ -спиральная структура +  $\beta$ -складчатая структура; в)  $\beta$ -складчатая структура; г) нет правильного ответа
- 72 В образовании  $\alpha$ -спирали основную роль играют  
а) сульфидные связи; б) водородные связи;  
в) ионные взаимодействия; г) гидрофобные взаимодействия
- 73 Дисульфидная связь образуется между  
а) гидроксильными группами; б) карбоксильными группами;  
в) пептидными группами; г) цистеиновыми остатками
- 74 Четвертичная структура исполняет биологическую функцию, характерную для  
а) отдельной субъединицы; б) не принятой для субъединицы;  
в) белковой части субъединицы; г) протетической группы белка.

### Ответы

1б; 2а; 3г; 4а; 5г; 6в; 7в; 8а; 9в; 10а; 11г; 12в; 13а; 14г; 15г; 16г; 17а; 18а;  
19б; 20а; 21в; 22г; 23в; 24а; 25г; 26а; 27а; 28б; 29а; 30б; 31г; 32в; 33г;  
34г; 35в; 36в; 37б; 38в; 39г; 40б; 41в; 42б; 43б; 44в; 49б; 50в; 51б; 52г;  
53а; 54в; 55в; 56б; 57г; 58б; 59а; 60б; 61г; 62б; 63а; 64в; 65а; 66в; 67а;  
68б; 69г; 70в; 71в; 72б; 73г; 74б

## Литература

- 1.Травень В.Ф. Органическая химия[Текст]: учебное пособие для вузов Т.3. М.: Бином. Лаборатория знаний», 2013. – 388с.
- 2.Физико-химические свойства органических соединений [Текст]: справочник / под общ.ред. А. М. Богомольного. - М.: Химия: Колос, 2008. - 543 с.
3. Сильверстейн Р. Спектрометрическая идентификация органических соединений[Текст]: Учебное издание / Сильверстейн Р., Вебстер Ф., Кимл Д. - БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012.- 560с.
- 4.Березин Б. Д. Курс современной органической химии[Текст]: Учебное пособие / Б. Д. Березин, Д. Б. Березин. - 2-е изд., испр. - М.: Высшая школа, 2003. - 768 с.
- 5.Иванов В. Г. Органическая химия[Текст]: Учеб. пособие для студ. вуз. / Виталий Георгиевич Иванов; В. А. Горленко, О. Н. Гева. - М.: Мастерство, 2003. - 620 с.
- 6.Физико-химические свойства органических соединений [Текст]: справочник / под общ. ред. А. М. Богомольного. - М.: Химия: Колос, 2008. - 543 с.

## МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего образования

«Юго-Западный государственный университет»  
(ЮЗГУ)

Кафедра фундаментальной химии и химической технологии



УТВЕРЖДАЮ

проректор по учебной работе

О. Г. Локтионова

« 06 » 2020 г

## СПИРТЫ

Методические указания к практическим занятиям и самостоятельной работе по курсу «Органическая химия» для студентов направления подготовки 04.03.01 «Химия» и 18.03.01 «Химическая технология»

Курск 2020

УДК 547 (075.8)

Составитель: К. Ф. Янкив

Рецензент:

Кандидат химических наук, доцент Г.В. Бурых

**Спирты:** методические указания к практическим занятиям и самостоятельной работе по курсу «Органическая химия» для студентов направления подготовки 04.03.01 «Химия» и 18.03.01 «Химическая технология» / Юго-Зап. гос. ун-т; сост.: К. Ф. Янкив, Курск, 2020, 17с. Библиогр.: .. с.

Методические указания предназначены для углубленного изучения химических свойств спиртов курса «Органическая химия» для студентов очной формы обучения, а также преподавателей, научных сотрудников, аспирантов и инженеров кафедры фундаментальной химии и химической технологии.

Методические указания соответствуют требованиям программы, утвержденной учебно-методическим объединением по курсу химия для студентов направления подготовки 04.03.01 «Химия», 18.03.01 «Химическая технология»

Текст печатается в авторской редакции

Подписано в печать  
Усл.печ.л. 0,99 Уч.-изд.л. 0,89  
Бесплатно.

Формат 60x84 1/16  
Тираж ... экз. Заказ.

Юго-Западный государственный университет.  
305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94

**СОДЕРЖАНИЕ**

	с
1 Вопросы для самоконтроля	
2 Краткие теоретические сведения . . . . .	4
3 Задания для самостоятельного решения. . . . .	6
Литература. . . . .	20

## 1. ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Определение, классификация, атомность, и изомерия спиртов. Номенклатура.
2. Способы получения одноатомных спиртов.
3. Способы получения многоатомных спиртов, на примере этиленгликоля и глицерина.
4. Физические свойства спиртов
5. Химические свойства одноатомных спиртов:
  - а) кислотные и основные свойства спиртов;
  - б) взаимодействие спиртов с сильными основаниями и кислотами;
  - в) окисление спиртов;
  - г) дегидрирование и дегидратация спиртов;
  - д) замещение гидроксильной группы на галоген;
  - е) качественная реакция на многоатомные спирты.
6. Практическое значение одноатомных и многоатомных спиртов

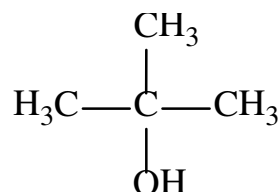
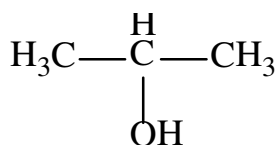
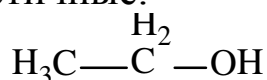
## 2 КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

Спирты (алкогометы) – производные углеводородов, в молекулах которых один или несколько атомов водорода замещены на группу OH.

Общая формула  $C_nH_{2n+1}OH$

Классифицируют спирты: по количеству гидроксильных групп на одноатомные, двухатомные и многоатомные;

По характеру углеродного атома: первичные, вторичные и третичные.

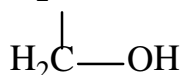
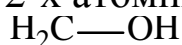


карбинол

метилкарбинол      вторичный  
(первичный одноатомный)

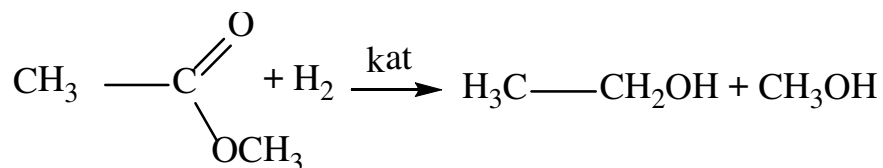
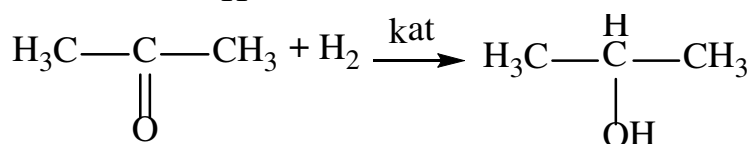
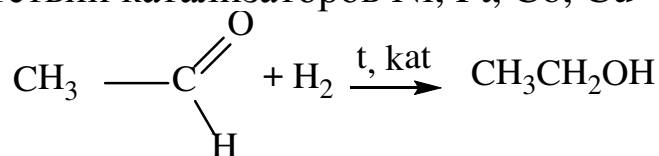
третичный

2-х атомные спирты – гликоли  $\alpha$  и  $\beta$  положения:



Способы получения

- 1) Гидролизом галогенпроизводных углеводородов
- 2) Гидратацией этиленовых углеводородов, катализирующая минеральными кислотами
- 3) Восстановлением альдегидов и кетонов водородом в присутствии катализаторов Ni, Pt, Co, Cu





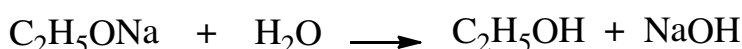
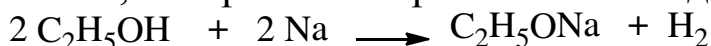


### Химические свойства

Спирты являются высоко реакционно-способными. Благодаря наличию функциональной группы «ОН». Спирты имеют кислотно основные свойства. Для них характерны реакции с участием «Н» и «ОН».

Спирты имеют слабые амфотерные свойства. Растворы спиртов в воде нейтральные не изменяют цвета индикаторов.

При взаимодействии с щелочными металлами образуют алкоголяты, которые легко разлагаются водой:



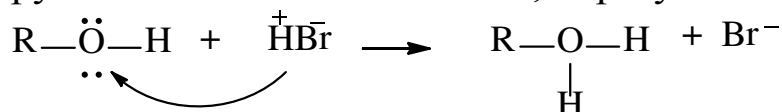
$$\alpha \text{ ионизации } (\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 1 \cdot 10^{-18}$$

$$\alpha \text{ ионизации } (\text{H}_2\text{O}) = 1 \cdot 10^{-16}$$

Кислотные свойства спиртов распределяются таким образом:

первичные > вторичные > третичные

Как вода спирты проявляют основные свойства, они реагируют с сильными кислотами, образуя соли алкилаксония



Основные свойства изменяются по сравнению с кислотными в противоположном направлении:

третичные > вторичные > первичные

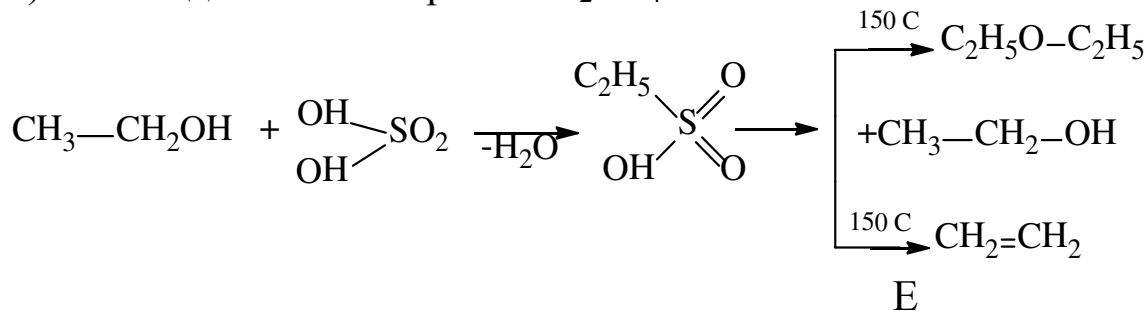
#### 1) Реакция этерификации

Спирты взаимодействуют с минеральными и органическими кислотами с образованием соответствующих сложных эфиров.



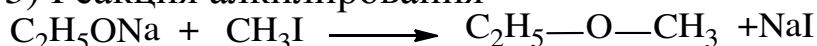
этилсерной кислоты

#### 2) Взаимодействие спиртов с $\text{H}_2\text{SO}_4$

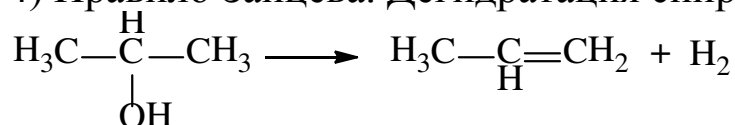


(элиминирование)

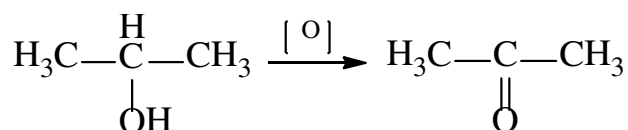
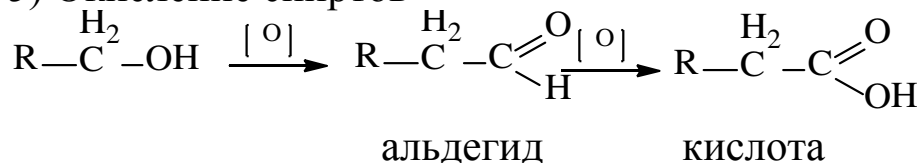
3) Реакция алкилирования



4) Правило Зайцева. Дегидратация спиртов.



5) Окисление спиртов

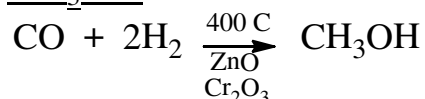


вторичный спирт

кетон

Для распознавания первичных, вторичных и третичных спиртов используют реактив Лукаса, реакция основывается на разной реакционной способности спиртов относительно галогенводородов. Третичные сразу мутнеют, вторичные через 5 минут, третичные почти не взаимодействуют.

CH<sub>3</sub>OH - метиловый спирт (древесный сильнейший яд!)

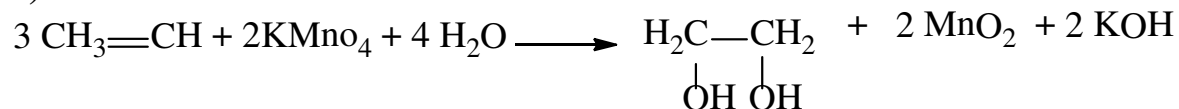


Используют для получения формальдегида, органических красителей.

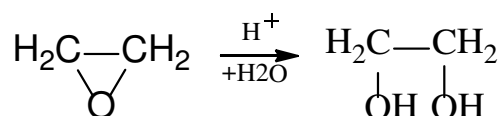
Двухатомные спирты C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>(OH)<sub>2</sub> этиленгликоль  $\begin{matrix} \text{H}_2\text{C—CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{matrix}$  (t<sub>кип</sub> = 197° C)

Способы получения

1)

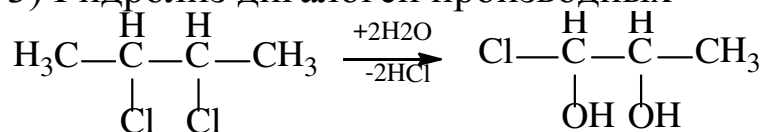


2)

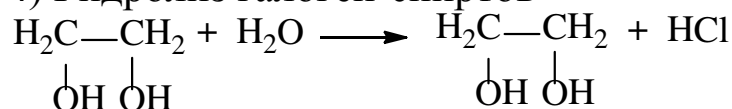


оксид этена

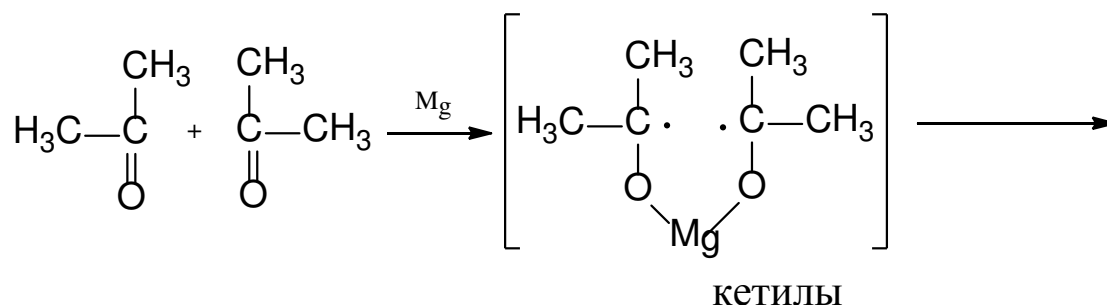
3) Гидролиз дигалоген производных



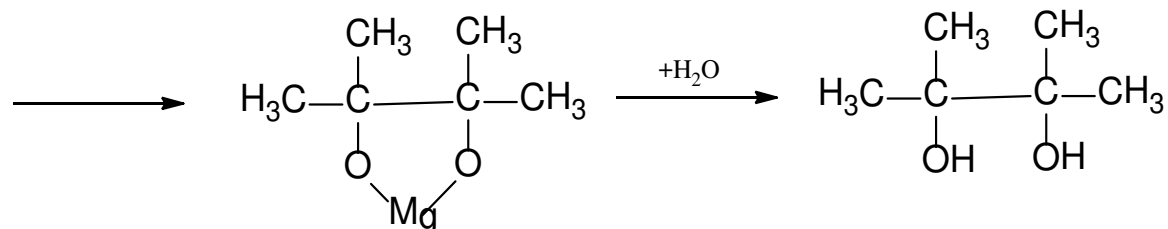
4) Гидролиз галоген-спиртов



5) Бимолекулярное восстановление карбонильных соединений  
Для получения симметричных 1, 2 -диолов используют восстановительную димеризацию кетонов, для этого используют Mg и Zn.



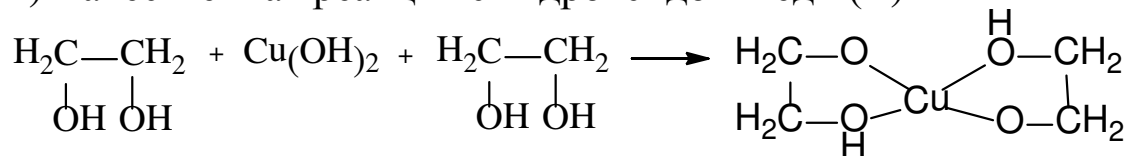
демиризация



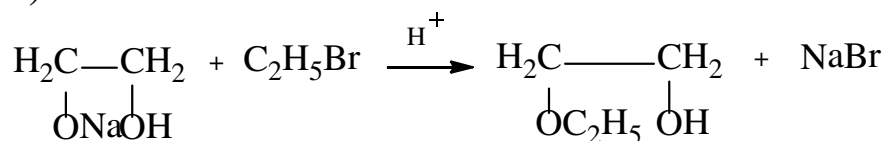
алкоголят, который расщепляется водой

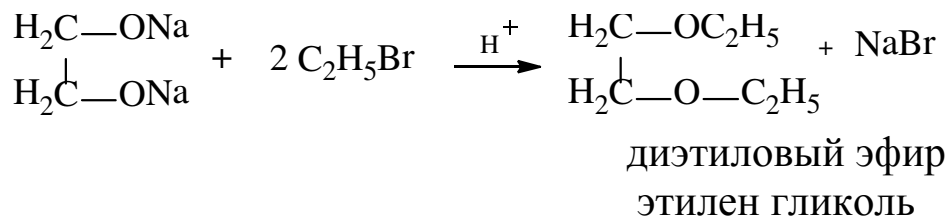
Химические свойства

1) Качественная реакция с гидроксидом меди (II)

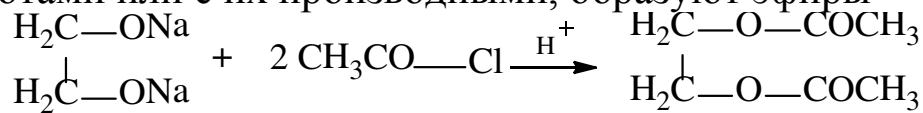


2)

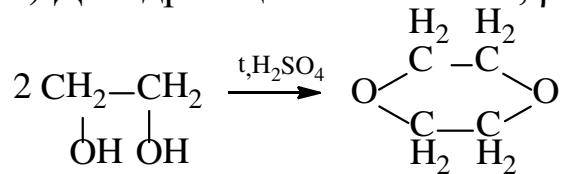




3) Гликоли реагируют с органическими одноосновными кислотами или с их производными, образуют эфиры

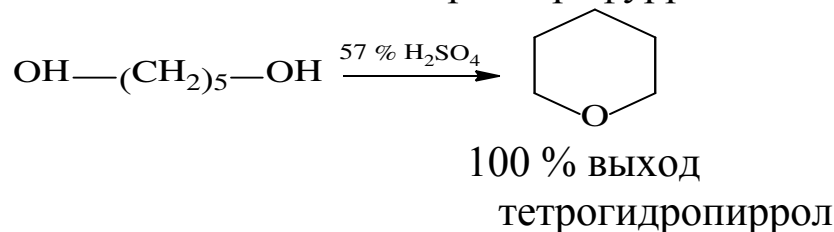
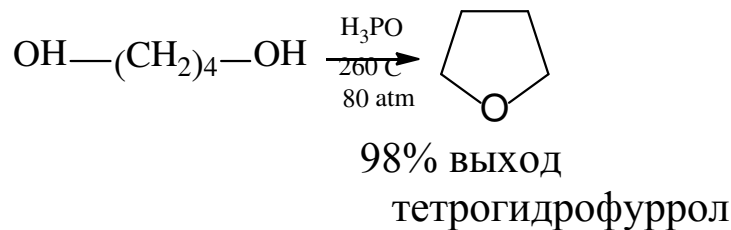


4) Дегидратация гликолей  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$

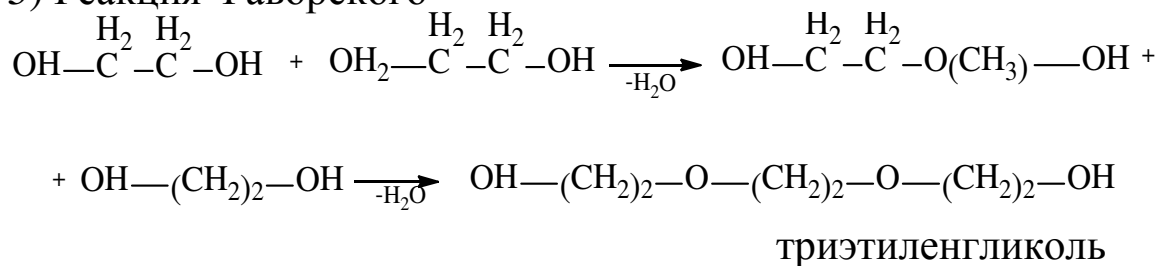


1,2 гликоль ( $\alpha$ )                      диоксан 55 % выход

1,4 и 1,5 диолы циклизируются при наличии минеральных кислот



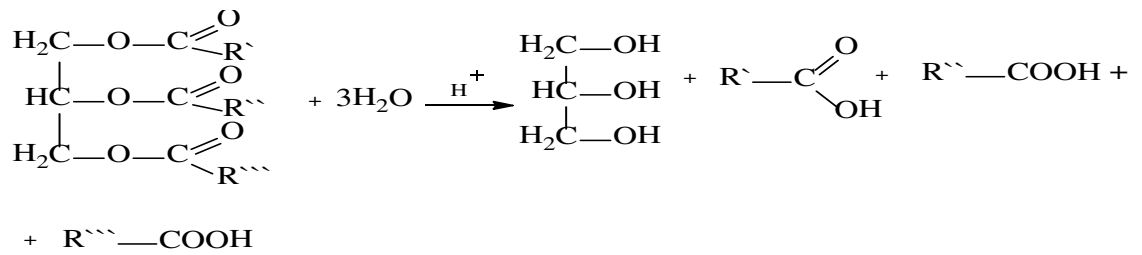
5) Реакция Фаворского



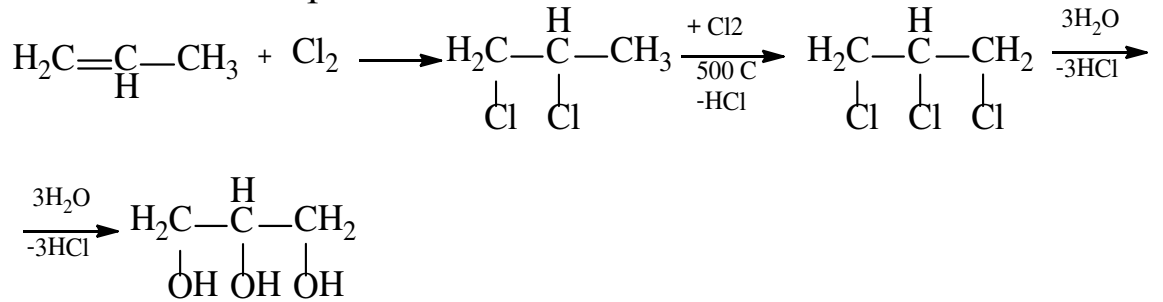
Многоатомные спирты

Главнейший представитель – глицерин (глицерол, пропан, триол)

1) Гидролиз жиров

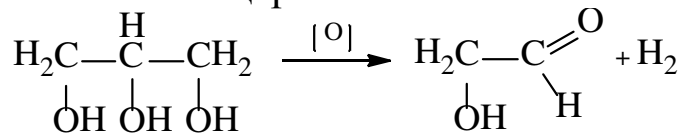


## 2) Синтез на основе пропилена

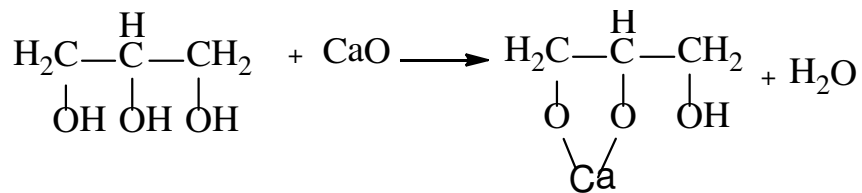


### Химические свойства

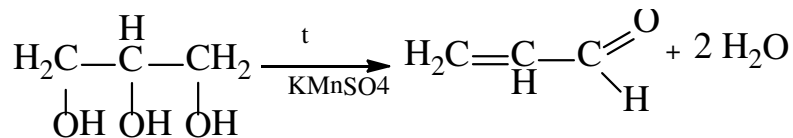
#### 1) Окисление глицерола



2)



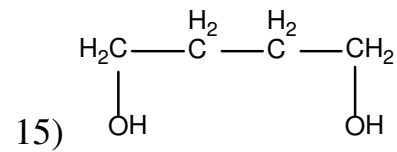
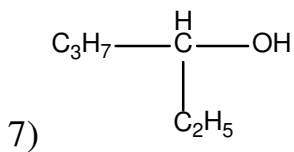
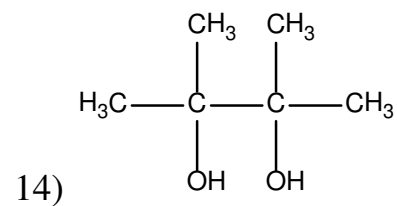
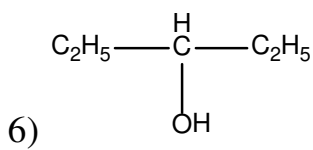
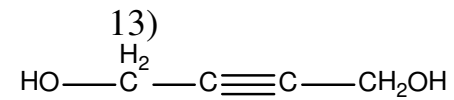
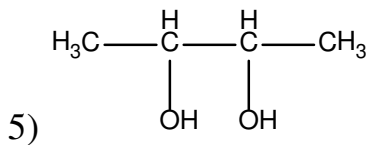
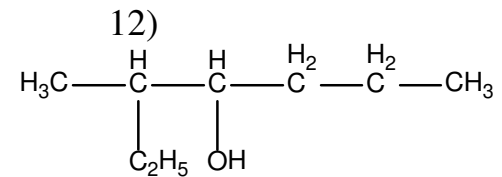
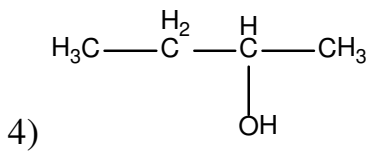
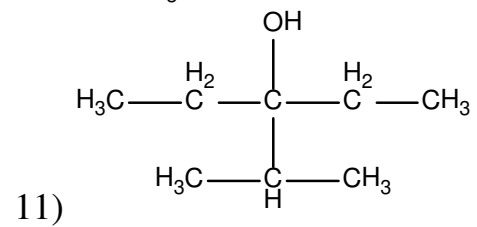
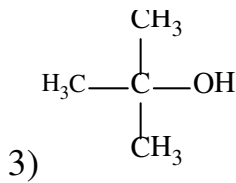
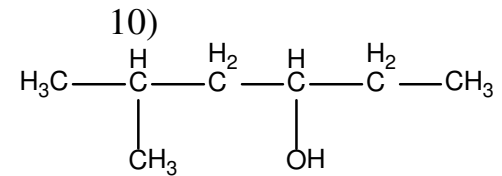
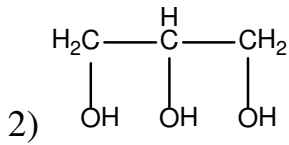
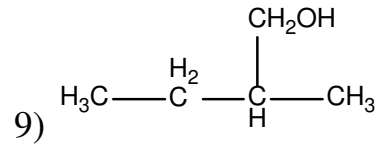
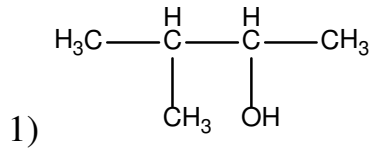
3)

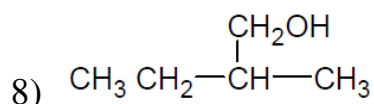


Акролеин

### 3. ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО ВЫПОЛНЕНИЯ

1. Дайте названия ниже перечисленным веществам по ИЮПАК и рациональной номенклатуре:





2. Напишите структурные формулы:

- |                               |                                 |
|-------------------------------|---------------------------------|
| 1) 2-метил-1-пентен-3-ола;    | 9) 4- метил-2-2пентанол         |
| 2) 2-циклогексен-1-ола;       | 10) 2- метил-2-бутанол          |
| 3) 2-пропен-1-ола             | 11) диметилизопропилкарбинол    |
| 4) 2-метилбутанол-3           | 12) пропилизопропилкарбинол     |
| 5) 2,2,3,4-триметилпентанол-2 | 13) этилбутилизобутилкарбинол   |
| 6) пропанол-2                 | 14) этилбутилизобутилкарбинол   |
| 7) 2- пентанол                | 15) 2,2,4- триметил-2-гексанол. |
| 8) 2,3 –диметил-4-пентанол    |                                 |

3. Привести схему превращения получения следующих соединений:

- |                              |                               |
|------------------------------|-------------------------------|
| 1) 2-бутанола                | 9) 2-метил-4-пентен-2-ол      |
| 2) 2-метил-2-бутанол         | 10) 2,2,3-триметил-3-пентанол |
| 3) 3,4-диметил-3-гексанол    | 11) 3.3-диметил-1-пентанола   |
| 4) 2,3,3-триметил-3-пентанол | 12) 2,2-диметил-1-бутанол     |
| 5) аллиловый спирт           | 13) 3-метил-1-пентен-3-ола    |
| 6) н-пропанол                | 14) 3-циклогексен-3-ола       |
| 7) 1,2-этандиол              | 15) 2-диэтилпропен-1-ола      |
| 8) глицерин                  |                               |

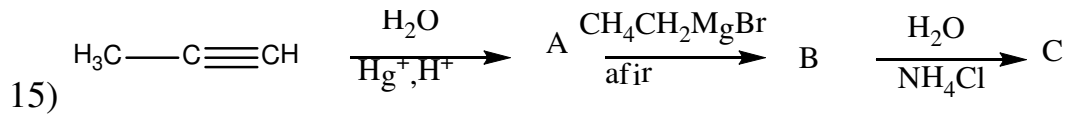
4. Приведите схему превращения получения спиртов методом Гриньяра из:

- |                                |                                |
|--------------------------------|--------------------------------|
| 1) 2,2,3-триметил-3-пентанона  | 9) бутанон-2                   |
| 2) 2- бутаналя                 | 10) бутин-2-аля                |
| 3) 3-метил-2-пентаналя         | 11) 2,2,3-трибром-3-гептанон-4 |
| 4) 2,2-диэтилгексанон-3        | 12) 2-метил-2-этилбутаналя     |
| 5) пропанон-2                  | 13) пропаналя                  |
| 6) 3,3-дибром-2-метилпентаналя | 14) гексанон-3                 |
| 7) 2-хлор-3-метилгексанон      | 15) 2-метил-4-пентенон-2       |
| 8) этаналя                     |                                |

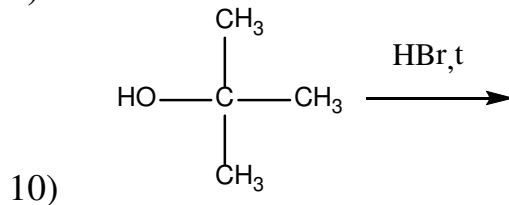
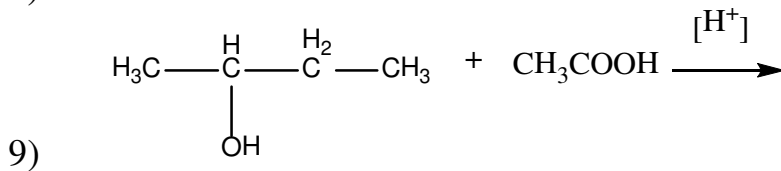
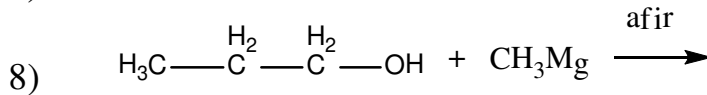
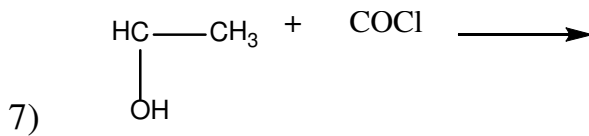
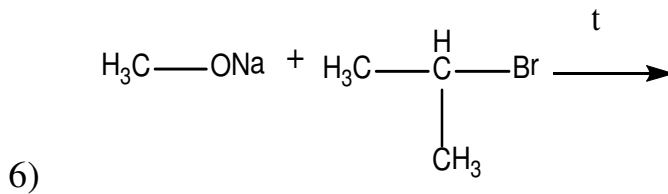
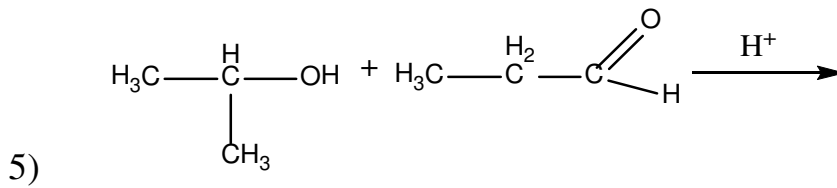
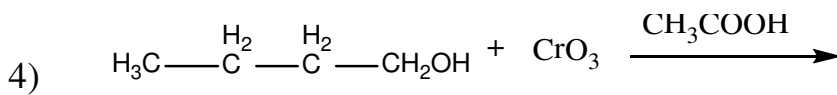
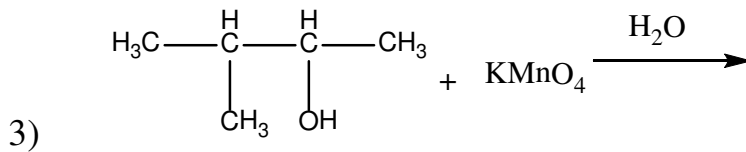
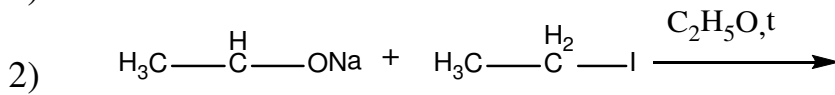
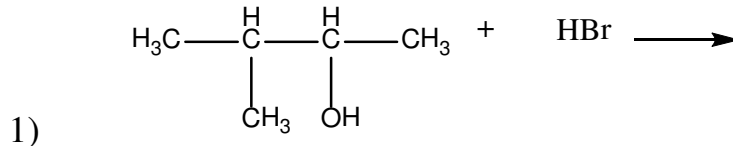
5. Осуществить схему превращений:

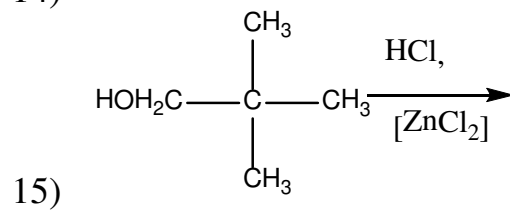
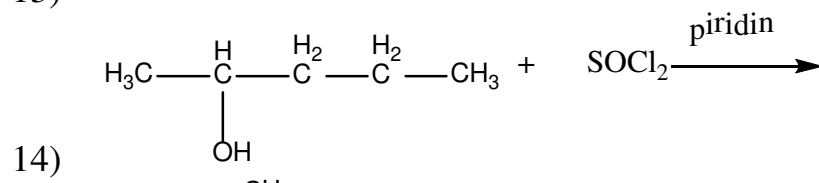
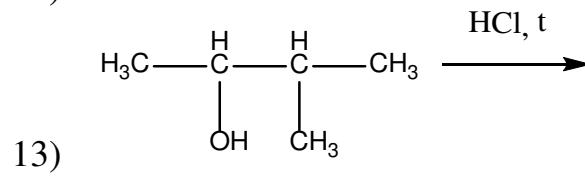
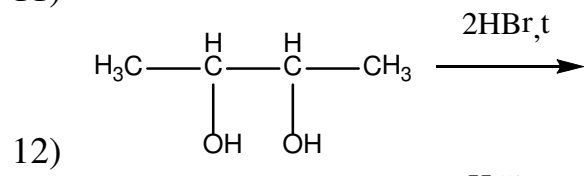
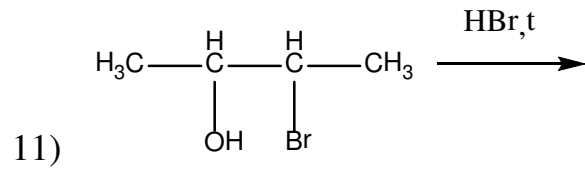


- 1) 
$$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{H}_2}{\text{C}}-\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow[\text{>140}]{\text{H}_2\text{SO}_4(\text{k})} \text{A} \xrightarrow{\text{HCl}} \text{B} \xrightarrow{\text{NaOH}} \text{C}$$
- 2) 
$$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{H}_2}{\text{C}}-\text{CH}_3 \xrightarrow{\text{Br}_2} \text{A} \xrightarrow[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]{\text{NaOH}} \text{B} \xrightarrow[\text{AlCl}_3]{\text{C}_6\text{H}_6} \text{C} \xrightarrow[\text{H}_2\text{SO}_4]{\text{KMnO}_4} \text{D} \xrightarrow[\text{H}^+]{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} \text{I}$$
- 3) 
$$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 \longrightarrow \text{A} \longrightarrow \text{B} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$$
- 4) 
$$\text{H}_2\text{C}=\overset{\text{H}_2}{\underset{\text{H}}{\text{C}}}-\text{CH}_3 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{A} \xrightarrow{\text{HBr}} \text{B} \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{KOH}} \text{C} \xrightarrow{[\text{O}]} \text{D}$$
- 5) 
$$\text{C}_2\text{H}_5-\overset{\text{O}}{\underset{\text{H}}{\text{C}}} \xrightarrow{\text{H}_2, \text{Pt}} \text{A} \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4(\text{k})} \text{B} \xrightarrow{\text{CH}_3\text{OH}} \text{C}$$
- 6) 
$$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 \xrightarrow{\text{HCl}} \text{A} \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{KOH}} \text{B} \xrightarrow[180]{\text{H}^+} \text{C} \xrightarrow[\text{t, kat}]{\text{H}_2\text{O}} \text{D}$$
- 7) 
$$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{H}_2}{\text{C}}-\overset{\text{H}_2}{\text{C}}-\text{CH}_2\text{OH} \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} \text{B} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} \text{C} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\overset{\text{H}}{\text{C}}-\overset{\text{H}_2}{\text{C}}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{O} \\ | \\ \text{H}_3\text{C}-\overset{\text{H}}{\text{C}}-\overset{\text{H}_2}{\text{C}}-\text{CH}_3 \end{array}$$
- 8) 
$$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_3 \xrightarrow{-\text{H}_2\text{O}} \text{A} \xrightarrow{\text{HBr}} \text{B} \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{KOH}} \text{C}$$
- 9) 
$$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{H}_2}{\text{C}}-\text{OH} \xrightarrow[180]{\text{H}_2\text{SO}_4(\text{k})} \text{A} \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{KMnO}_4} \text{B} \xrightarrow[\text{t}]{\text{HBr(izb)}} \text{C} \xrightarrow{\text{X}} \text{C}_2\text{H}_2 \xrightarrow{\text{Y}} \text{C}_2\text{H}_4\text{O}$$
- 10) 
$$\text{Al} \longrightarrow \text{Al}_4\text{C}_3 \longrightarrow \text{A} \xrightarrow{h\nu} \text{B} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_6 \xrightarrow[\text{t}]{\text{Ni}} \text{C}$$
- 11) 
$$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3 \xrightarrow[\text{t}]{\text{Ni}} \text{A} \xrightarrow[\text{t}]{\text{H}_2\text{O}} \text{B} \longrightarrow \text{C}$$
- 12) 
$$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{H}}{\underset{\text{OH}}{\text{C}}}-\overset{\text{H}_2}{\text{C}}-\text{CH}_3 \xrightarrow[300]{\text{Al}_2\text{O}_3} \text{A} \xrightarrow[\text{H}_2\text{O}]{\text{KMnO}_4} \text{B}$$
- 13) 
$$\text{HC}\equiv\text{CH} \xrightarrow[\text{NH}_3]{\text{NaNH}_2} \text{A} \xrightarrow{\text{C}_3\text{H}_7\text{I}} \text{B} \xrightarrow[\text{Hg}^+, \text{H}^+]{\text{H}_2\text{O}} \text{C} \xrightarrow{\text{NaBH}_4} \text{D}$$
- 14) 
$$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{H}_2}{\text{C}}-\overset{\text{H}}{\text{C}}=\text{CH}_2 \xrightarrow[\text{[ROOR]}]{\text{HBr}} \text{A} \xrightarrow{\text{N}_2\text{SH}} \text{B}$$



6. Напишите реакции, назовите исходные и конечные соединения:





## Литература

1. Травень В.Ф. Органическая химия [Текст]: учебное пособие для вузов Т.1. М.: Бином. Лаборатория знаний», 2013. – 368 с.

2. Петров А.А. Органическая химия: учебник для вузов / А.А. Петров, Х.В. Бальян, А.Т. Трощенко / Спб.:2002. – 624 с.

3. Березин Б.Д. Курс современной органической химии: учебное пособие для вузов / Б.Д. Березин, Д.Б. Березин / М.: Высш. шк. – 1999. – 768 с.

4. Физико-химические свойства органических соединений [Текст] : справочник / под общ. ред. А. М. Богомольного. - М.: Химия: КолосС, 2008. – 543с.

5. Сильверстейн Р. Спектрометрическая идентификация органических соединений [Текст]: учебное издание /Сильверстейн Р., Вебстер Ф., Кимл Д. - БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. - 560 с.

6. Смит В. А. Основы современного органического синтеза [Текст] / В. А. Смит, А. Д. Дильман. - М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. - 750 с.

## МИНОБРНАУКИ РОССИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего образования  
«Юго-Западный государственный университет»  
(ЮЗГУ)

Кафедра фундаментальной химии и химической технологии

УТВЕРЖДАЮ

проректор по учебной работе

О. Г. Локтионова



06

2020 г

## АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Методические указания к практическим занятиям и самостоятельной работе по курсу «Органическая химия» для студентов направления подготовки 04.03.01 «Химия» и 18.03.01 «Химическая технология»

Курск 2020

УДК 547 (075.8)

Составитель: К. Ф. Янкив

Рецензент:

Кандидат химических наук, доцент Г.В. Бурых

**Ароматические углеводороды:** методические указания к практическим занятиям и самостоятельной работе по курсу «Органическая химия» для студентов направления подготовки 04.03.01 «Химия» и 18.03.01 «Химическая технология» / Юго-Зап. гос. ун-т; сост.: К. Ф. Янкив, Курск, 2020, 17 с. Библиогр.: .. с.

Методические указания предназначены для углубленного изучения химических свойств ароматических углеводородов курса «Органическая химия» для студентов очной формы обучения, а также преподавателей, научных сотрудников, аспирантов и инженеров кафедры фундаментальной химии и химической технологии

Методические указания соответствуют требованиям программы, утвержденной учебно-методическим объединением по курсу химия для студентов направления подготовки 04.03.01 «Химия», 18.03.01 «Химическая технология»

Текст печатается в авторской редакции

Подписано в печать  
Усл.печ.л. 0,99 Уч.-изд.л. 0,89  
Бесплатно.

Формат 60x84 1/16  
Тираж ... экз. Заказ.

Юго-Западный государственный университет.  
305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94

## СОДЕРЖАНИЕ

	с
1 Вопросы для самоконтроля	
2 Краткие теоретические сведения . . . . .	4
3 Задания для самостоятельного решения. . . . .	6
Литература. . . . .	20

## 1. ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Общая формула ароматических углеводородов.
2. Гомологический ряд. Изомерия и номенклатура. Радикалы, их номенклатура.
3. Природные источники ароматических соединений.
4. Способы получения бензола и его гомологов.
5. Современные квантово-механические представления о строении ароматического ядра. Понятие ароматичности.
6. Химические свойства бензола и его гомологов, обусловленные строением ароматического ядра.
7. Правила замещения в ароматическом ряду.
8. Индуктивный и мезомерный эффекты заместителей



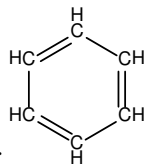
## 2 КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ

$C_6H_6$  - бензол был открыт Фарадеем в 1825 г., из светильного газа.

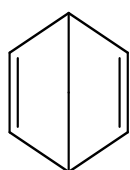
$C_6H_6$  - жидкость, т.кип.  $-80,1\text{ }^\circ\text{C}$ , ароматическое вещество, устойчивое к действию окислителей;

Характерные химические реакции это присоединение, но трудное и замещение, которое протекает легко.

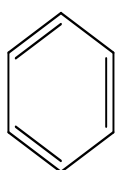
1865 г. Кекуле предложил циклическое строение



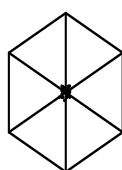
бензола:



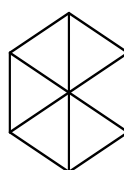
Дгоар



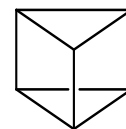
Тиле



Армстронг



Клаус

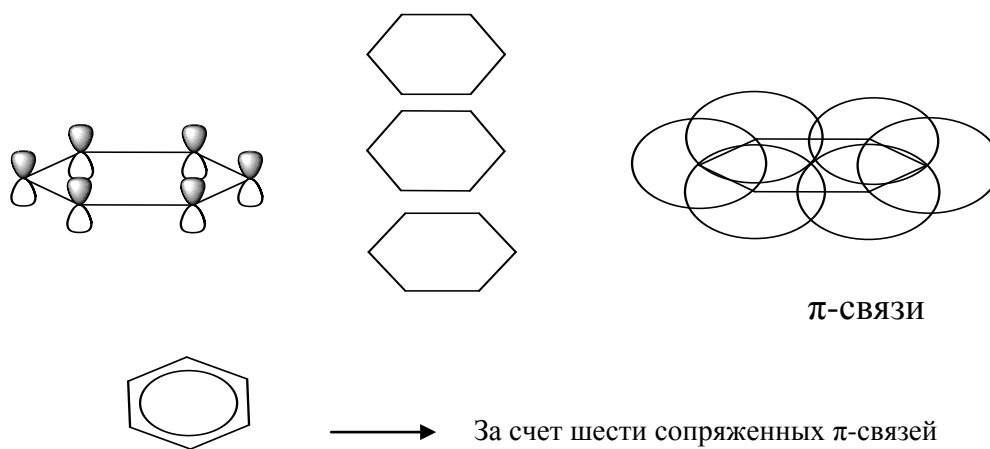
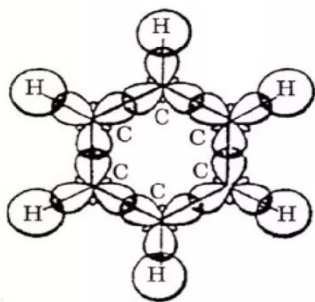


Лаунбург

По современным представлениям в молекуле  $C_6H_6$  отсутствуют отдельные двойные связи.

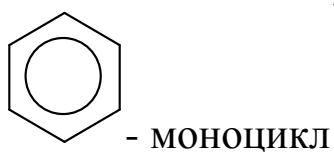
Все связи в  $C_6H_6$  равноценны и длина связи равна  $1,39\text{ \AA}$ .

Характерна  $sp^2$ -гибридизация. Негибридные орбитали атомов углерода образуют вместо отдельных двойных связей единую шестиэлектронную  $\pi$ -орбиталь. Образование такой орбитали энергетически выгодно и поэтому бензол является относительно инертным, а основной характерный тип реакции - замещения.

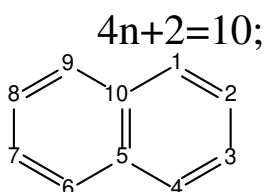


Любая плоская система моноциклическая больше, чем для двух циклов, будет ароматическая - правило Хюккеля:  $(4n+2)$ , где  $n=0,1, 2$

$n=1$ , тогда  $4*1+2=6$  - количество атомов углерода



$$n = \frac{10 - 2}{4}$$

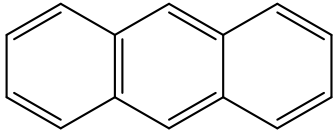


;  $n=2$ , тогда это бицикл:

нафталин

$$n = \frac{14 - 2}{4}$$

$$4n+2=14;$$

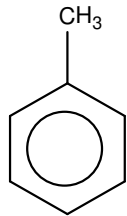


;  $n=3$ , тогда это трицикл:

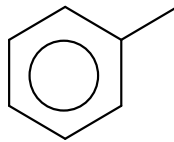
антрацит

### Изомерия

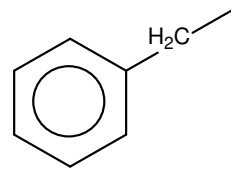
Для монозамещенных бензола:



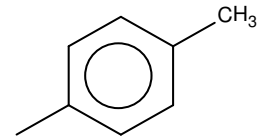
толуол  
(метилбензол)



фенил

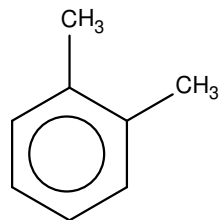


бензил

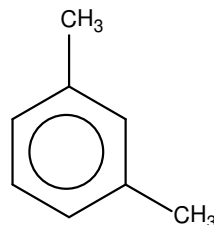


*p*-ТОЛИЛ

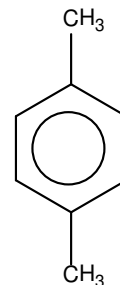
Для двузамещенных бензола:



*o*-  
(ортоксилол)



*m*-  
(метаксилол)



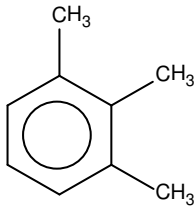
*p*-  
(параксилол)

Орто - радикалы рядом;

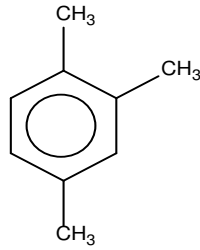
Мета - радикалы через один углеродный атом;

Пара - радикалы через два углеродных атома.

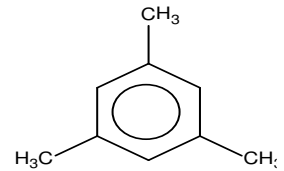
Для трехзамещенных бензола:



Рядовой  
триметилбензол  
(вициальный)

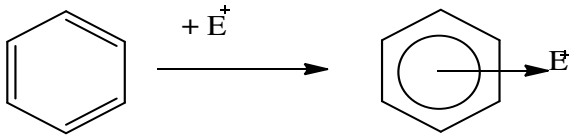
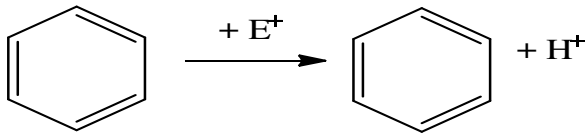


Несимметричный  
триметилбензол

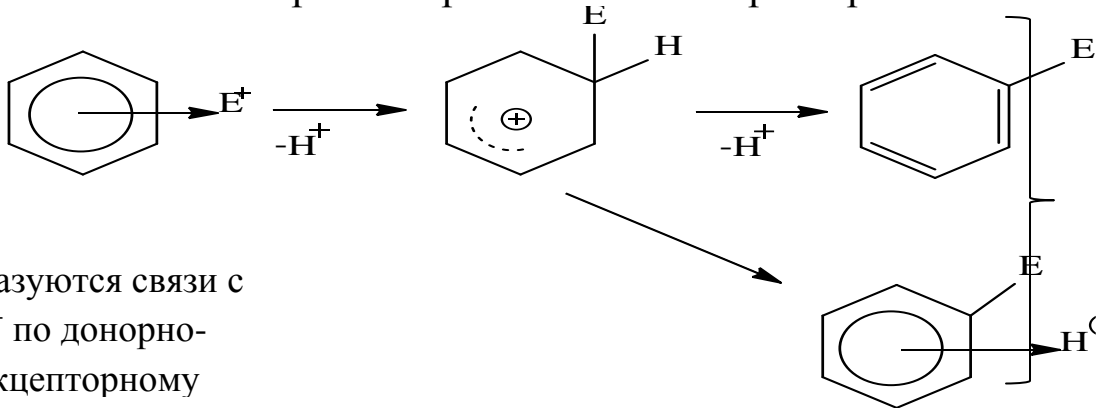


Симметричный  
триметилбензо.

$S_E$  - главный тип взаимодействия, образуется карбокатион.



$\pi$ - комплекс сохраняет ароматический характер.



Образуются связи с  
 $E^+$  по донорно-  
акцепторному

Продукты замещения

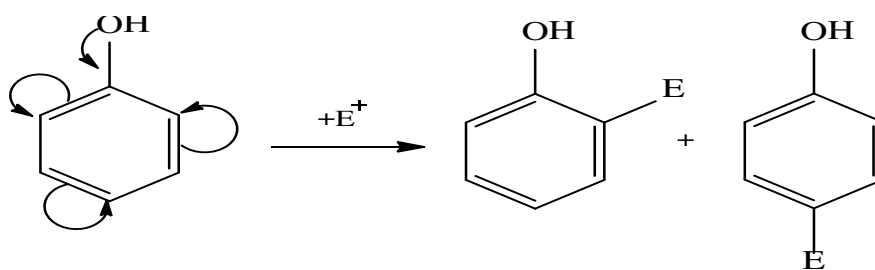
Введение заместителей в бензольное ядро происходит до перераспределения электронной плотности, ядро теряет симметрию в распределении электронов.

Все заместители делятся на 2 группы (2 рода):

первого рода (*o*- и *n*-ориентанты);

второго рода (*m*-ориентанты).

Сильные ориентанты первого рода – группы, которые имеют пары электронов и вступают в  $\pi$ -сопряжение, то есть имеют (+M) эффект (OH, OR, NH).



+M эффект проявляют атомы, имеющие неподеленные пары электронов: N, O, F, Cl, Br, I и отрицательные атомы O<sup>-</sup>.

-M эффектом обладают заместители, имеющие π-связи между атомами с различной электронной плотностью (C=O, C≡N, NO<sub>2</sub>).

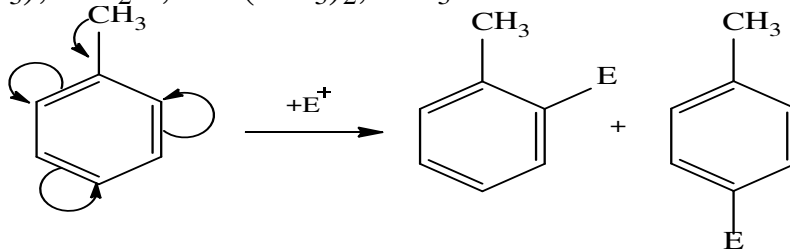
Группы, содержащие кратные связи между одинаковыми атомами (C=C, N≡N, C≡C) являются проводниками +M и -M эффектов).

-I эффектом обладают заместители с положительным или частичным положительным зарядом на ключевом атоме NR<sub>3</sub>, C<sup>6+</sup>Hal<sub>3</sub> атомы с высокой электроотрицательностью (O, S, N).

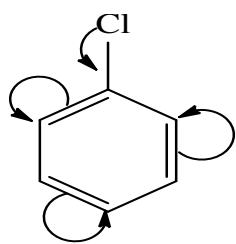
+I эффект проявляют алкильные группы.

Заместители	O <sup>-</sup>	NR <sub>2</sub> , NHR, NH <sub>2</sub> , OH, OR	Alk	I, Br, Cl	NO <sub>2</sub> , SO <sub>3</sub> H, COR, CN, COOH
Ориентация	<i>o</i> - <i>p</i> -	<i>o</i> - <i>p</i> -	<i>o</i> - <i>p</i> -	<i>o</i> - <i>p</i> -	
Электронный эффект	+I +M	-I +M I < M	+I	-I +M I > M	-I -M

Слабые ориентанты первого рода – алкильные группы: C(CH<sub>3</sub>), CH<sub>2</sub>R, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>.



Галогены: I, Br, Cl, F.

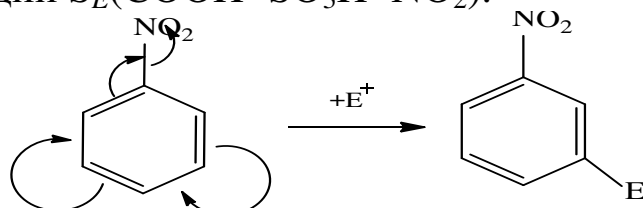


+M (π-р)

-I

+M &lt; -I

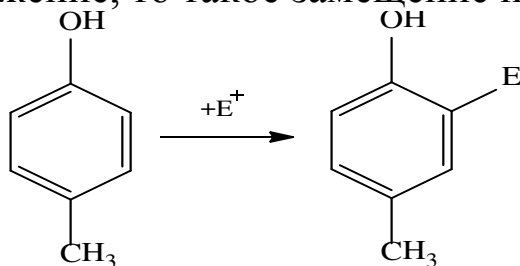
Ориентанты второго рода (мета-ориентанты):  $\text{NR}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{C}\equiv\text{N}$ ,  $\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{CF}_3$ ,  $\text{C}(\text{O})\text{H}$ ,  $\text{C}(\text{O})\text{OH}$ ,  $\text{C}(\text{O})\text{OR}$ . Они ослабляют способность к реакции  $\text{S}_\text{E}(\text{COOH} > \text{SO}_3\text{H} > \text{NO}_2)$ .



При наличии двух заместителей в ядре положение  $\text{E}^+$  в ядре определяется правилами ориентации:

- 1) При наличии заместителей одного и того же рода, ориентацию определяет сильный
- 2) Разные роды – определяется по первому роду.

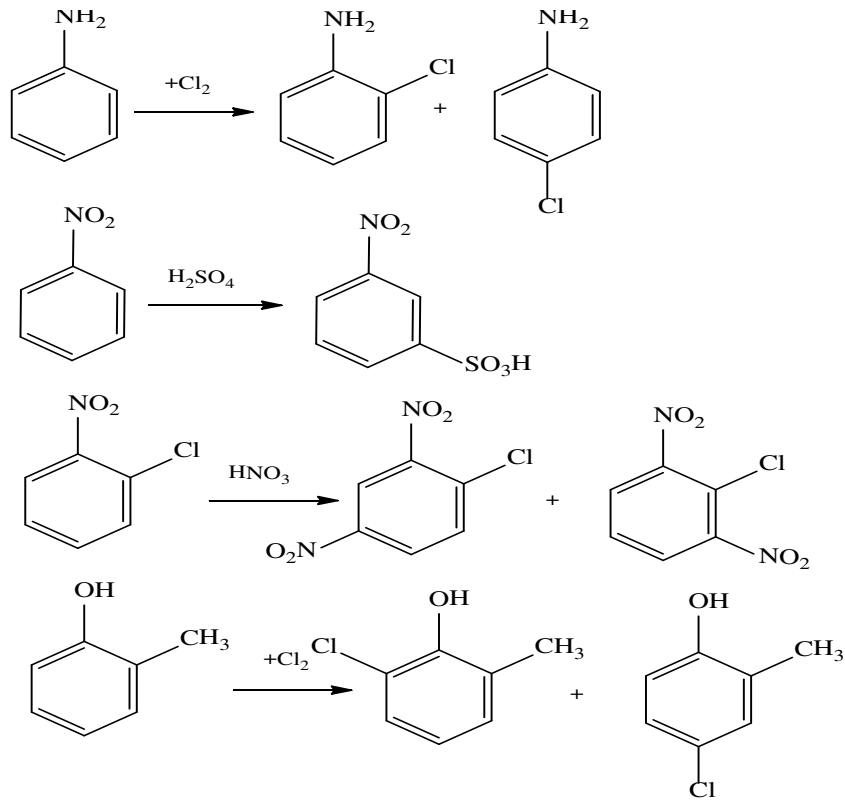
Если заместители ориентируют электрофил в одинаковое положение, то такое замещение называется согласованным.



Если не в одинаковое – ориентация несогласованная.

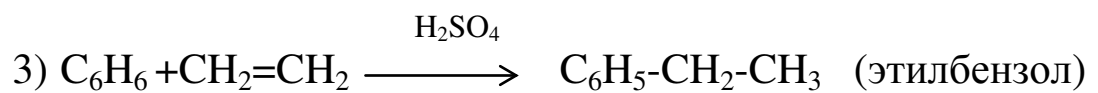
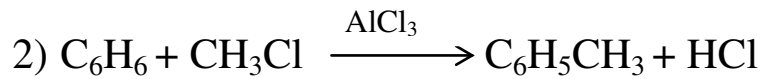
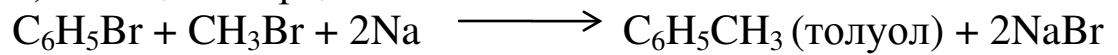
При наличии трех и более заместителей ориентацию определяет сильнейший.

Примеры:

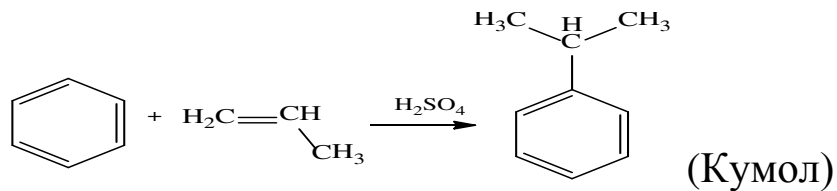


### Способы получения

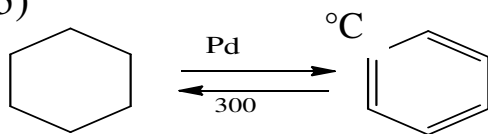
1) Реакция Вюрца:



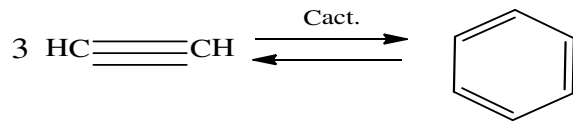
4)



5)

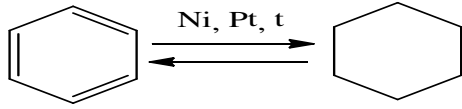


6)

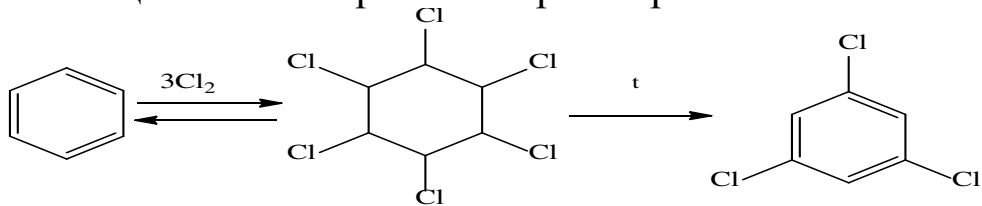


## Химические свойства

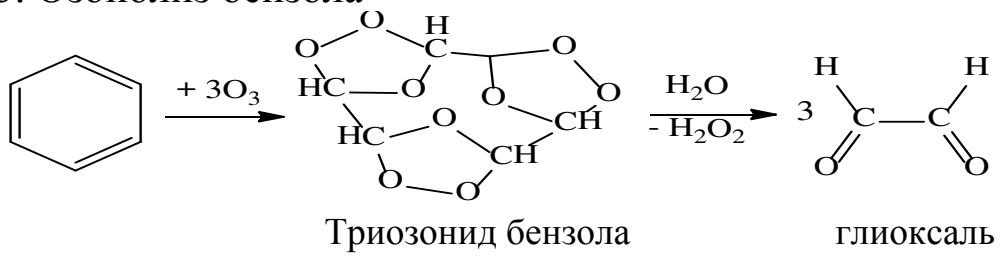
### 1. Реакция гидрирования



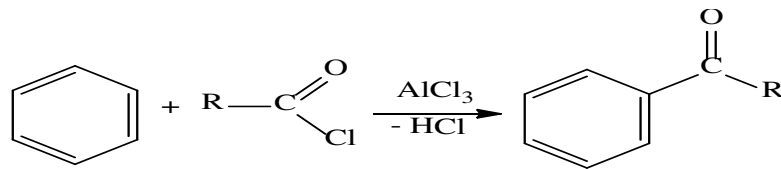
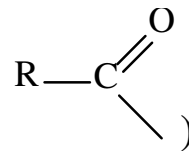
### 2. Реакция галогенирования при нагревании



### 3. Озонолиз бензола

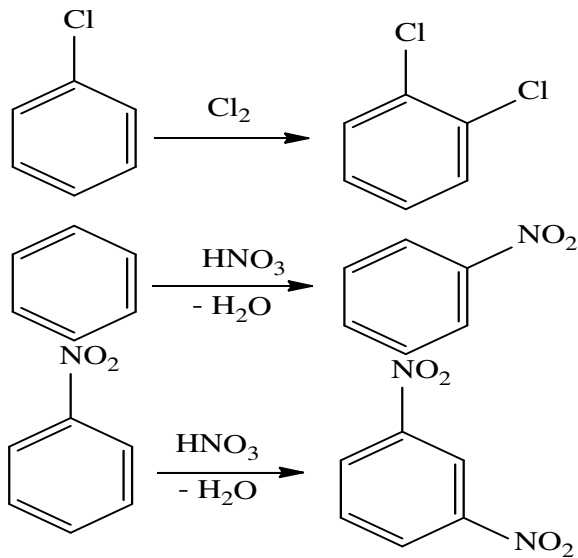


### 4. Реакция ацилирования (ацил

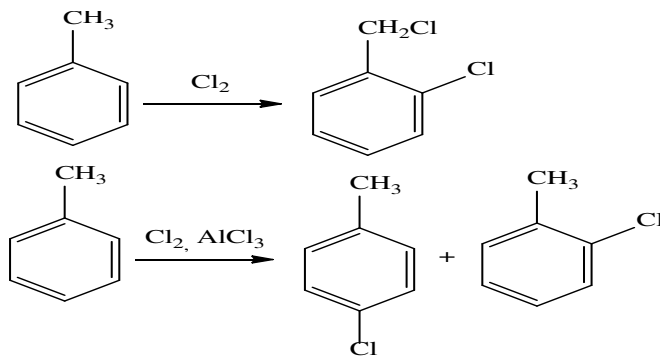


### 5. Реакции замещения

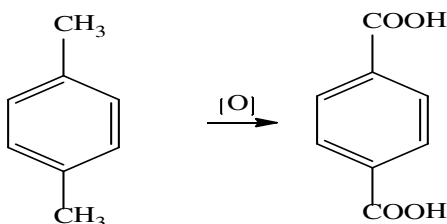
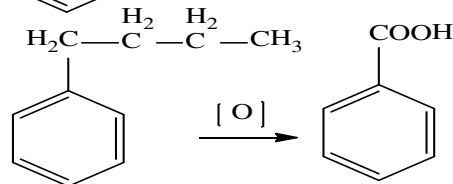
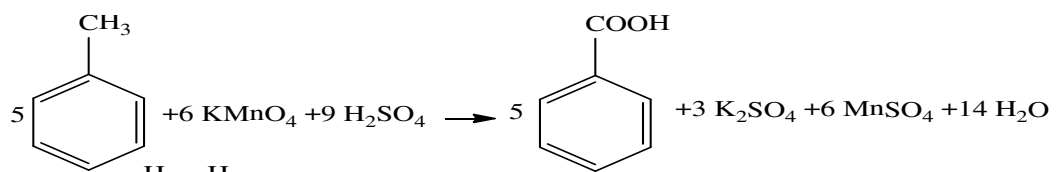




6. Реакции галогенирования гомологов бензола в разных условиях:



### 7. Окисление гомологов

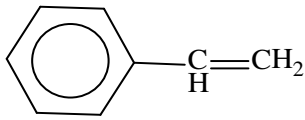


бензола

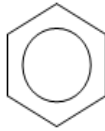
## Индивидуальные задания по теме: «Ароматические углеводороды»

### 1. Назовите вещества по систематической и рациональной номенклатуре:

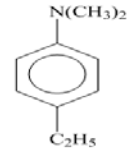
1)



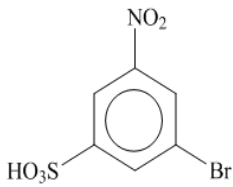
2)



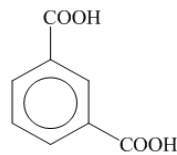
3)



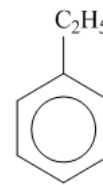
4)



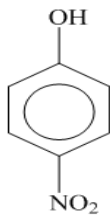
5)



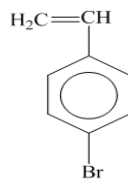
6)



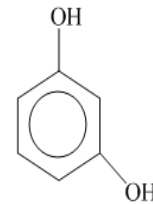
7)



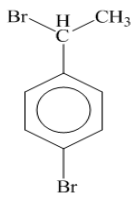
8)



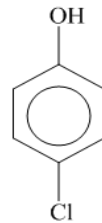
9)



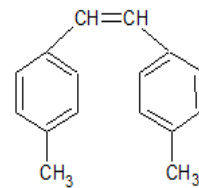
10)



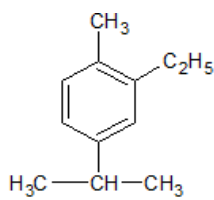
11)



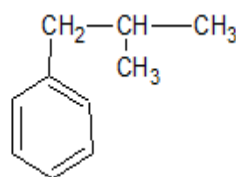
12)



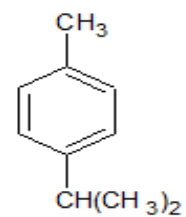
13)



14)



15)



## 2. Постройте структурную формулу вещества по названию:

- |                               |                                   |
|-------------------------------|-----------------------------------|
| 1) этилбензол;                | 2) 1,3- диметилбензол (м-ксилол); |
| 3) изопропилбензол (кумол);   | 4) 1,3,5-триметилбензол;          |
| 5) винилбензол (стирол);      | 6) фенилацетилен;                 |
| 7) транс-дифенилэтилен;       | 8) толуол;                        |
| 9) нафталин;                  | 10) дифенил;                      |
| 11) бензальдегид;             | 12) анилин;                       |
| 13) о-аминобензойная кислота; | 14) орто-бромтолуол;              |

## 3. Предложите способы получения веществ:

- |                          |                         |
|--------------------------|-------------------------|
| 1. Толуол                | 9. Фенол                |
| 2. Стирол                | 10. Пара-хлорбензол     |
| 3. Ксилол                | 11. Анилин              |
| 4. Кумол                 | 12. Фенил-метанол       |
| 5. Бензойную кислоту     | 13. Изофталевую кислоту |
| 6. Нитробензол           | 14. Мета-ксилол         |
| 7. Фенил-аллиловый спирт | 15. 4-аминотолуол       |
| 8. 1,3,5-триметилбензол  |                         |

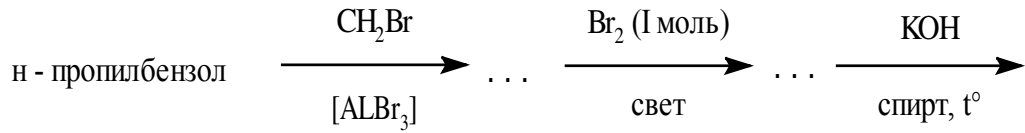
## 4. Предложите схему синтеза веществ:

1. этилбензола из этилциклогексан
1. этилбензола из бензола
1. этилбензола из бромбензола
2. этилбензола из метилфенилкетона (ацетофенона)
3. стирола из этилбензола
4. стирола из ацетофенона
5. стирола из метилфенилкарбинола
6. бензойную кислоту из бензола
7. бензойную кислоту из толуола
8. фенол из анилина
9. фенол из хлорбензола
10. бензол из ацетилен
11. фенол из бензола
12. бензол из бензойной кислоты

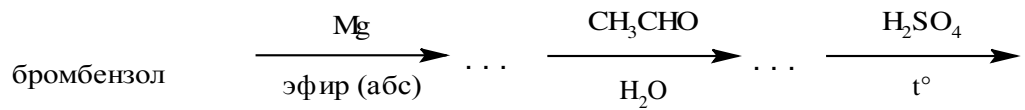
## 13. бензол из циклогексана

5. Закончите схемы превращения веществ:

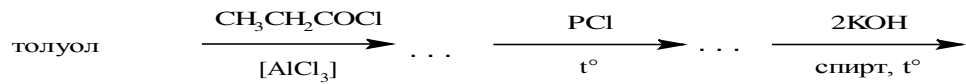
1.



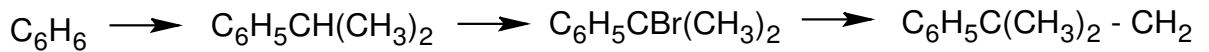
2



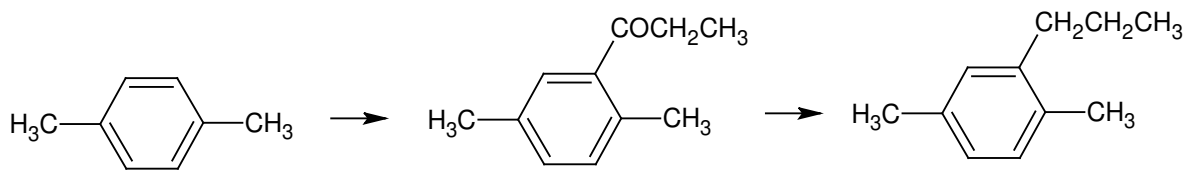
3.



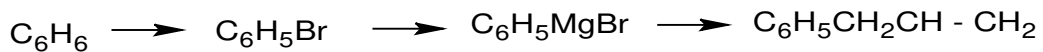
4.



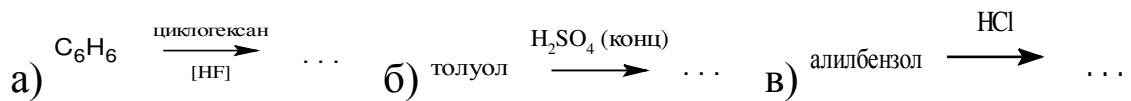
5.



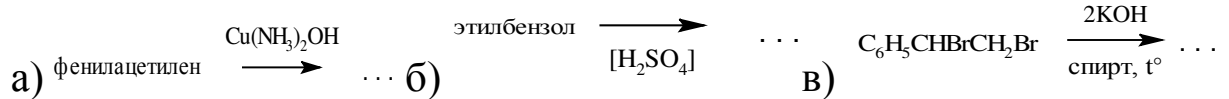
6.



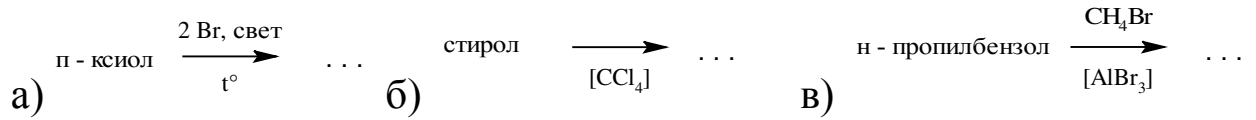
7.



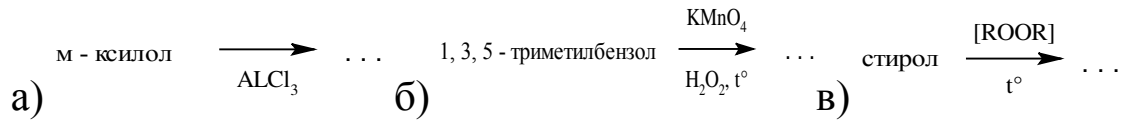
8.



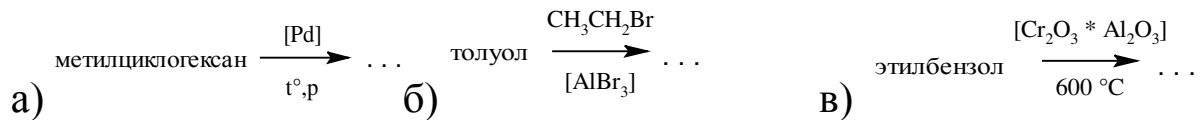
9.



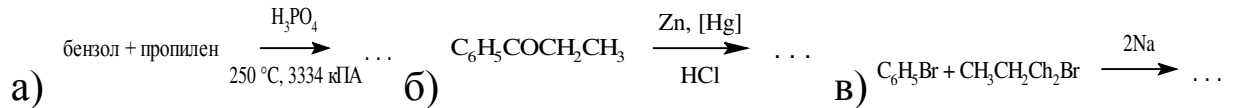
10.



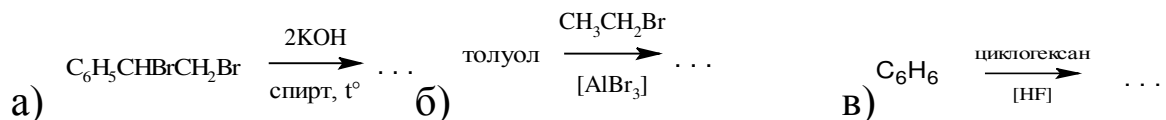
11.



12.



13.



## Литература

2. Травень В.Ф. Органическая химия [Текст]: учебное пособие для вузов Т.1. М.: Бином. Лаборатория знаний», 2013. – 368 с.

3. Петров А.А. Органическая химия: учебник для вузов / А.А. Петров, Х.В. Бальян, А.Т. Трощенко / Спб.:2002. – 624 с.

4. Березин Б.Д. Курс современной органической химии: учебное пособие для вузов / Б.Д. Березин, Д.Б. Березин / М.: Высш. шк. – 1999. – 768 с.

5. Физико-химические свойства органических соединений [Текст] : справочник / под общ. ред. А. М. Богомольного. - М.:

Химия: КолосС, 2008. – 543с.

6. СильверстейнР. Спектрометрическая идентификация органических соединений [Текст]: учебное издание /СильверстейнР., Вебстер Ф., Кимл Д. - БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. - 560 с.

7. Смит В. А. Основы современного органического синтеза [Текст] / В. А. Смит, А. Д. Дильман. - М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. - 750 с.

**МИНОБРНАУКИ РОССИИ**

Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего образования

«Юго-Западный государственный университет»

(ЮЗГУ)

Кафедра фундаментальной химии и химической технологии



УТВЕРЖДАЮ

Проректор по учебной работе

О.Г. Локтионова

«26» 06

2020 г

**АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ**

Методические указания к практическим занятиям и самостоятельной работе по курсу «Органическая химия» для студентов направления подготовки 04.03.01 «Химия» и 18.03.01 «Химическая технология»

Курск 2020

УДК 547 (075.8)

Составитель: К. Ф. Янкив

Рецензент:

Кандидат химических наук, доцент Г.В. Бурых

**Альдегиды и кетоны:** методические указания к практическим занятиям и самостоятельной работе по курсу «Органическая химия» для студентов направления подготовки 04.03.01 «Химия» и 18.03.01 «Химическая технология» / Юго-Зап. гос. ун-т; сост.: К. Ф. Янкив, Курск, 2020, 20 с. Библиогр.: 20 с.

Методические указания предназначены для углубленного изучения химических свойств альдегидов и кетонов курса «Органическая химия» для студентов очной формы обучения, а также преподавателей, научных сотрудников, аспирантов и инженеров кафедры фундаментальной химии и химической технологии.

Методические указания соответствуют требованиям программы, утвержденной учебно-методическим объединением по курсу химия для студентов направления подготовки 04.03.01 «Химия», 18.03.01 «Химическая технология»

Текст печатается в авторской редакции

Подписано в печать

Усл.печ.л. 1,2 Уч.-изд.л. 1,05

Бесплатно.

Формат 60x84 1/16

Тираж ... экз. Заказ.

Юго-Западный государственный университет.

305040, г. Курск, ул. 50 лет Октября, 94



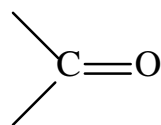
**СОДЕРЖАНИЕ**

	с
1 Вопросы для самоконтроля. . . . .	4
2 Краткие теоретические сведения. . . . .	5
3 Задания для самостоятельного решения. . . . .	15
Литература. . . . .	20

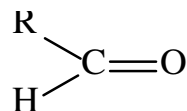
## 1. ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Общая формула. Номенклатура. Изомерия.
2. Строение альдегидов и кетонов. Строение карбонильной группы
3. Получение оксосоединений окислением и дегидрированием спиртов. Механизмы реакции.
4. Синтез альдегидов и кетонов по реакции Кучерова.
5. Синтез альдегидов и кетонов по реакции Гриньяра.
6. Оксосинтез Реппе.
7. Химические свойства альдегидов и кетонов:
  - а) присоединение цианистого водорода;
  - б) взаимодействие с пятихлористым фосфором;
  - в) реакция замещения карбонильного кислорода (с гидроксиламином, гидразином, семикарбазидом);
  - г) реакция «серебряного зеркала»;
  - д) реакция «медного зеркала»
  - е) образование ацеталей и кеталей;
  - ж) реакции замещения в  $\alpha$ -положении.
8. Применение альдегидов и кетонов.

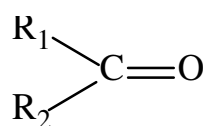
## 2 КРАТКИЕ ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ СВЕДЕНИЯ



-карбонильная  
функциональная группа

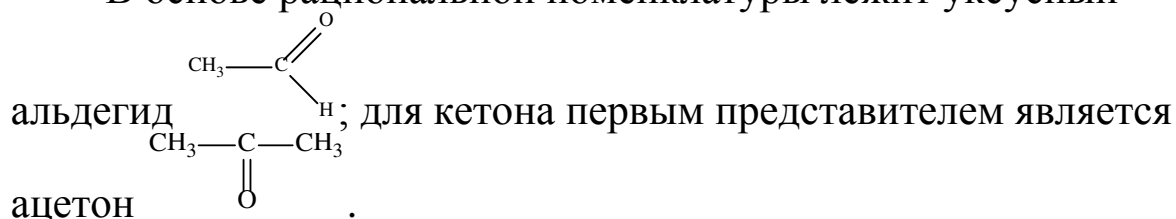


- альдегид  
( $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ )

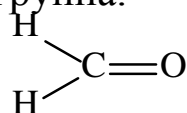


- кетон ( $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ )

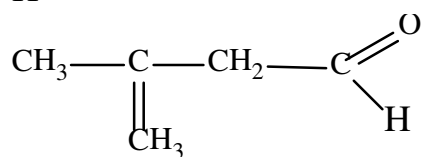
В основе рациональной номенклатуры лежит уксусный



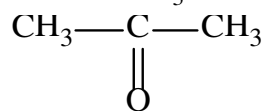
Для кетона окончание «-он»; для альдегида «-аль». Для кетонов нумерация начинать с того конца, к которому ближе кетогруппа.



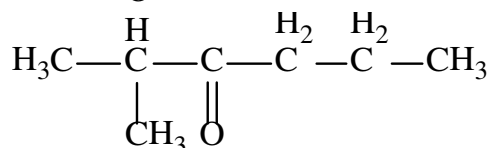
метаналь



изопропил уксусный альдегид  
(3-метилбутаналь)

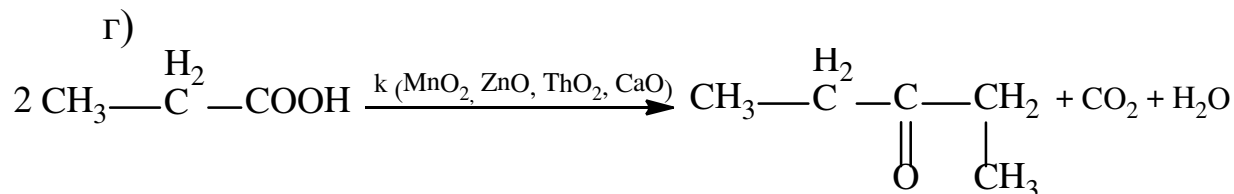
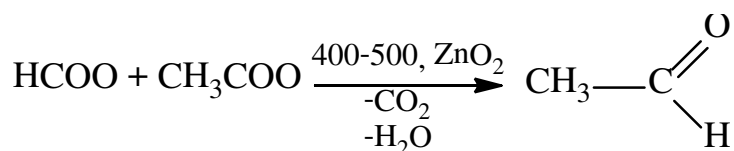


диметилкетон  
(пропанон)



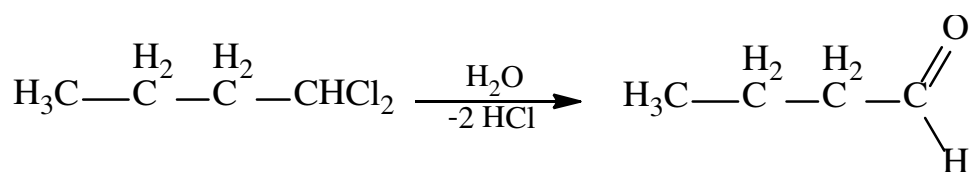
2-метилгексанон-3



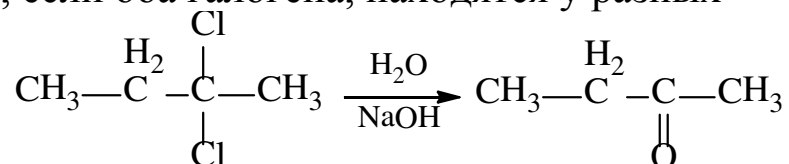


### Гидролиз дихлорпроизводных предельных углеводородов

а) альдегиды, если оба галогена, находятся у одного из конечных

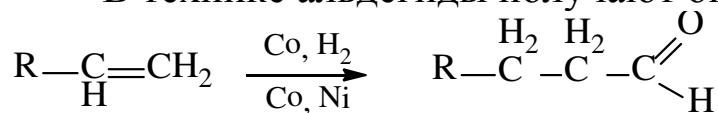


б) кетоны, если оба галогена, находятся у разных

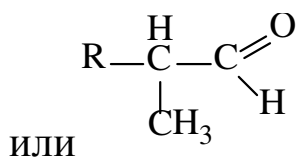


Гидратация  $\text{C}_2\text{H}_2$  и его галогенов по реакции Кучерова (см.  $\text{C}_2\text{H}_2$ ). В технике альдегиды получают оксосинтезом.

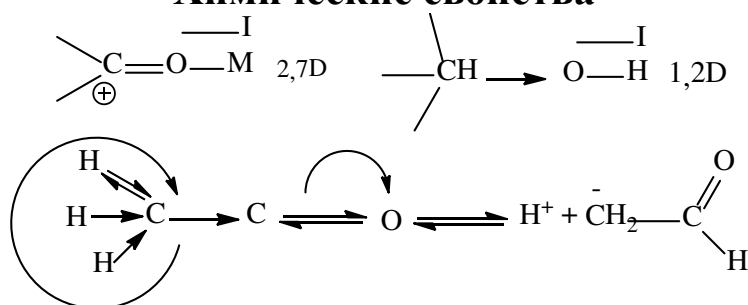
В технике альдегиды получают оксосинтезом (синтез Реппе).



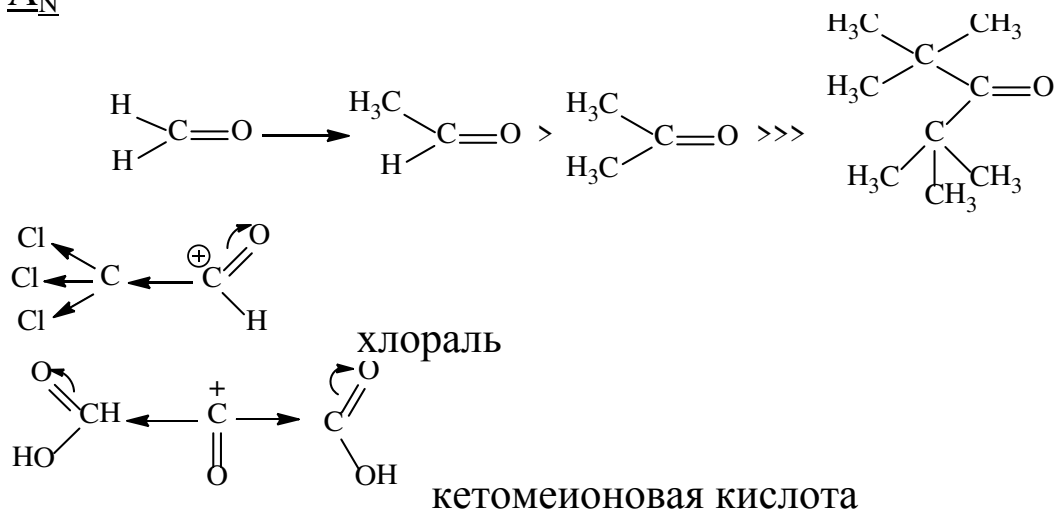
Условия:  
t-100-200° C;  
p-200-300 атм.



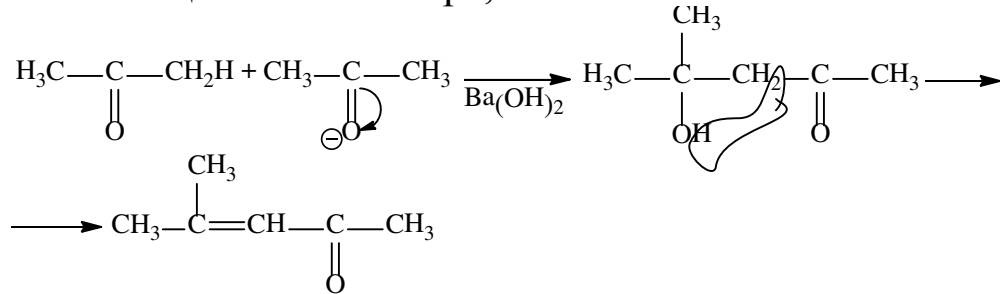
### Химические свойства



Способность к реакциям нуклеофильного присоединения  $A_N$

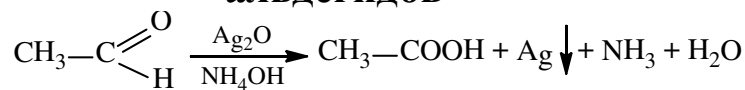


Ацетоновый спирт, 4 метил метанол 4-он-2



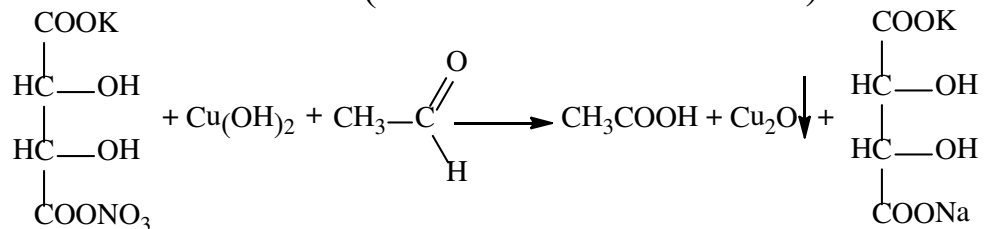
Окись мезитила, 4 метил-пентен-3-он-2

**Окислительно-восстановительные реакции. Окисление альдегидов**

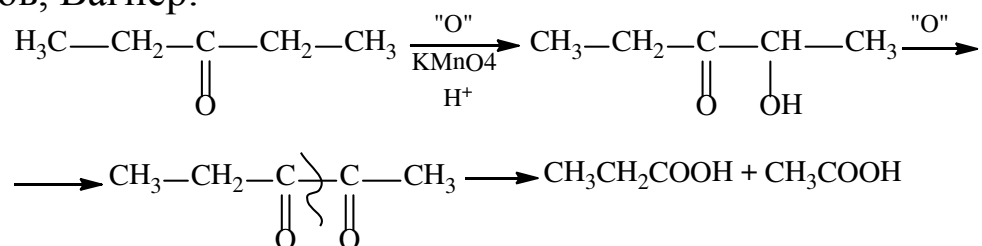


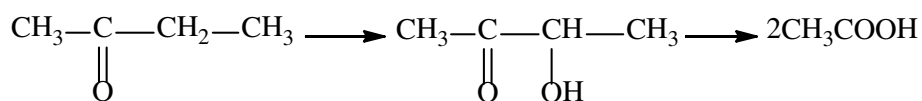
Фелинг 1 ( $\text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ), фелингова жидкость

Фелинг 2 (сигнетова соль +  $\text{NaOH}$ )

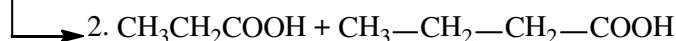
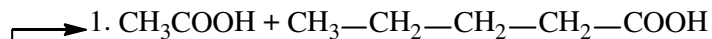
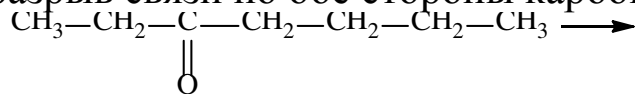


Попов, Вагнер:

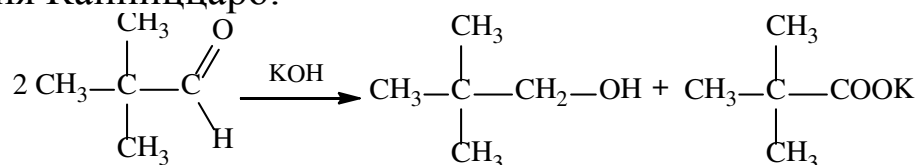




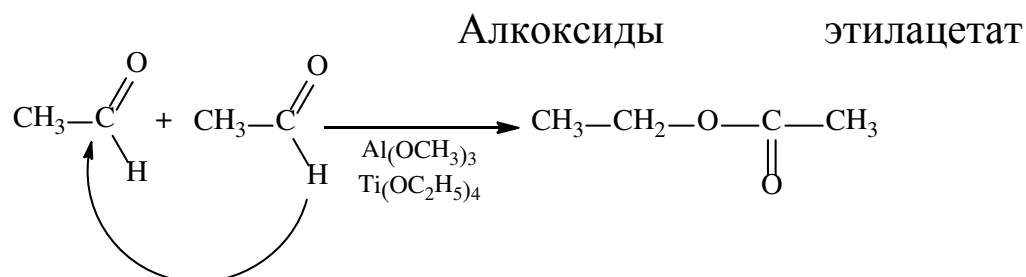
разрыв связи по обе стороны карбоксила



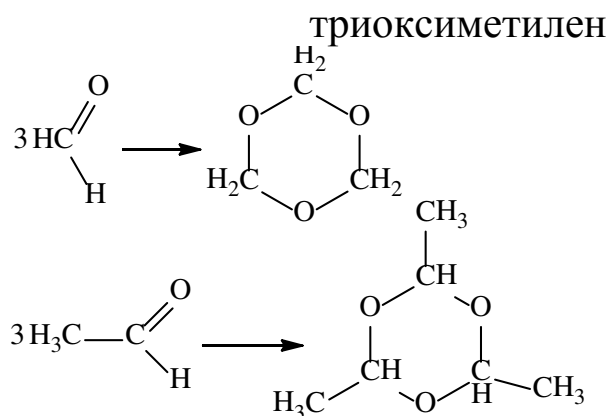
Реакция Канниццаро:



Реакция Тищенко:



Реакция полимеризации:

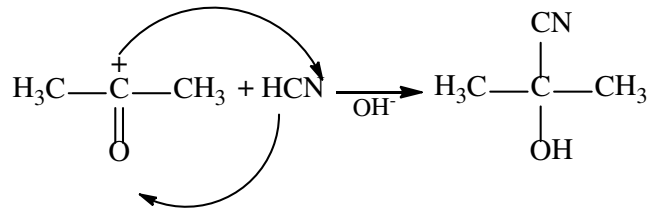


Паральдегид (жидкость)

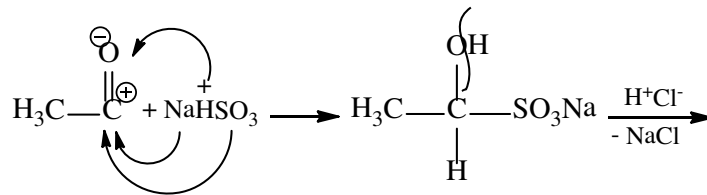
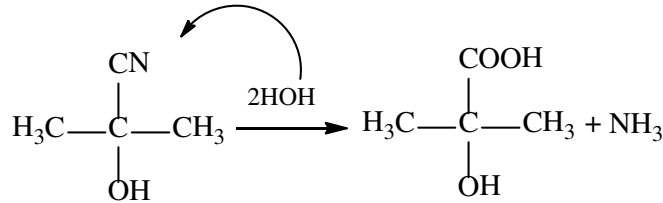
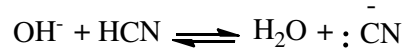
$(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_3 \rightarrow (\text{C}_4\text{H}_4\text{O})_4$  метальдегид (крис. Вещество)

2. Присоединение магнийорганических соединений (см. спирты)

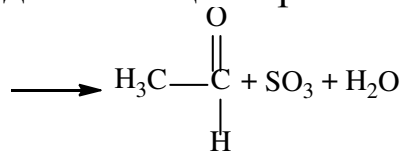
3. Присоединение цианводорода в условиях основного катализа



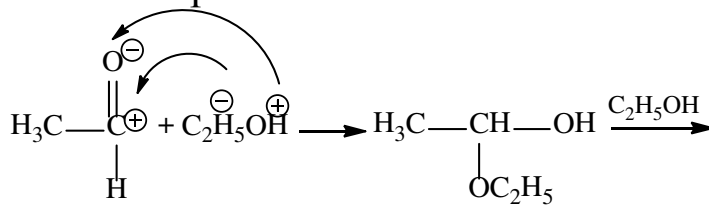
Циангидрины



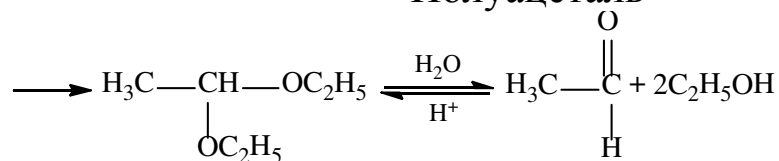
Бисульфатный водный конц. P-ор  
бисульфатное соединение



#### 4. Присоединение спиртов



Полуацеталь



Ацеталь

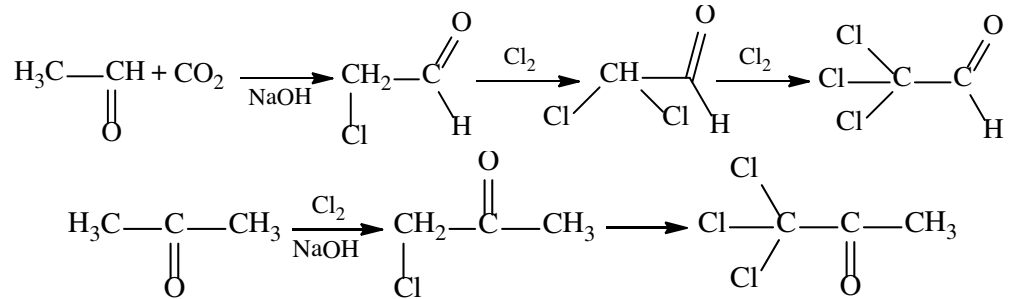
#### Реакции замещения

1) Замещение  $\text{O}_2$  на 2 атома галогена (см. галогенпроизводные)



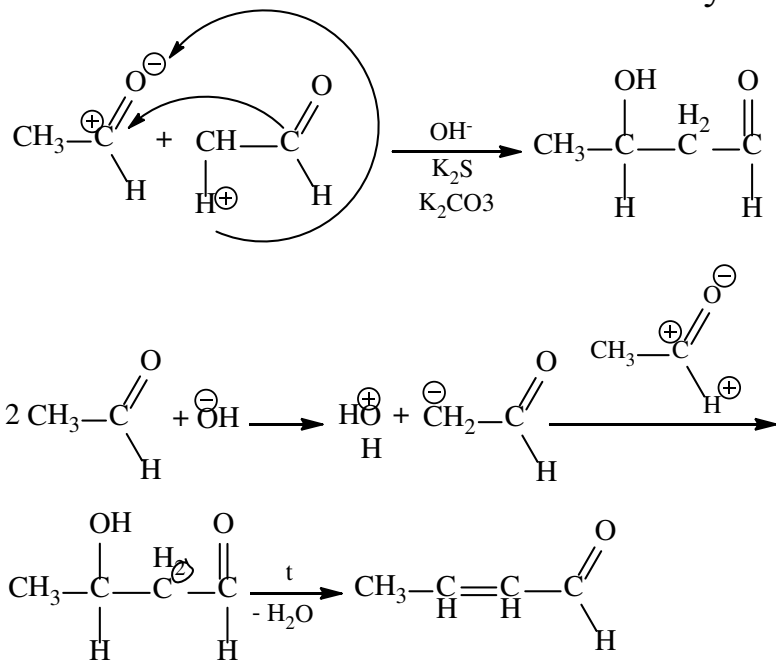
2) Замещение альфа водород. атомов  
Хлорацетальдегид

хлораль

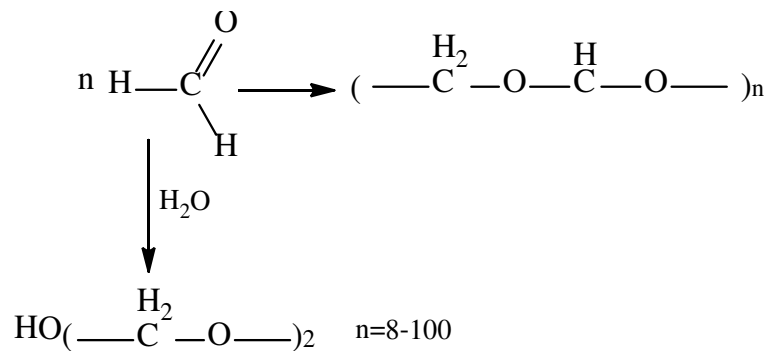


Реакции конденсации (Бородина)

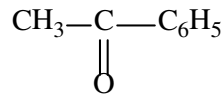
Бутанол-Заль  
3-оксибутаналь



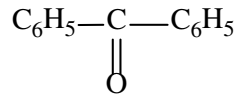
Кротоновый бутен-2-аль  
Полиформальдегид, плавится при 185



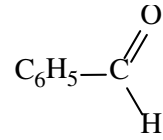
Параформальдегид,  $T_{пл} = 121$ , параформ



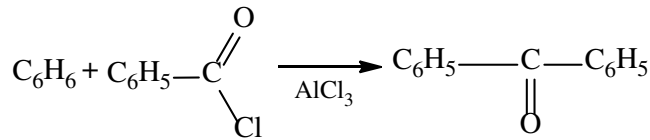
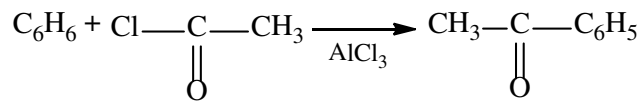
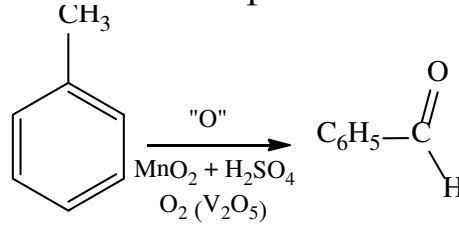
ацетофенон



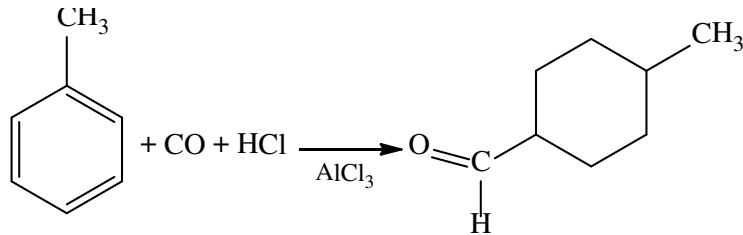
бензофенон



бензальдегид

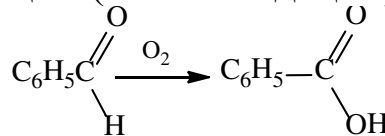


Гаттерман-Кох

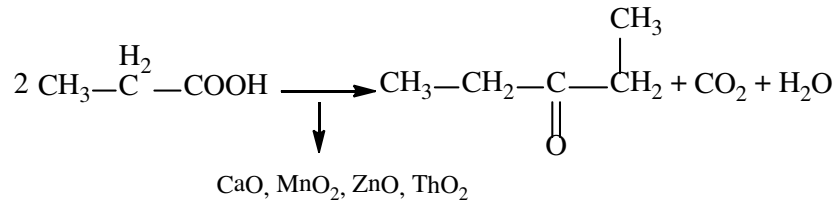
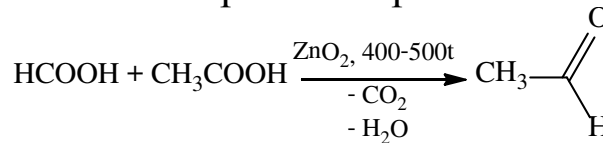


Выход 50-60%

Реакция осутооксидации (самооксидации)

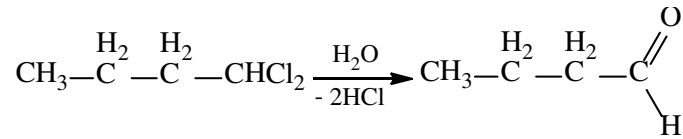


А) каталитическое карбоксилирование

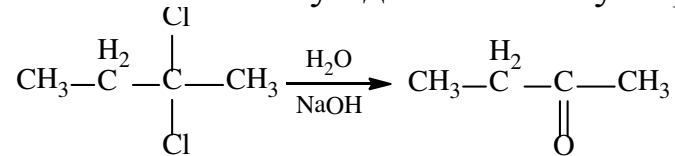


### Гидролиз дихлорпроизводных

А) альдегиды, если оба галогена находятся у одного из конечных



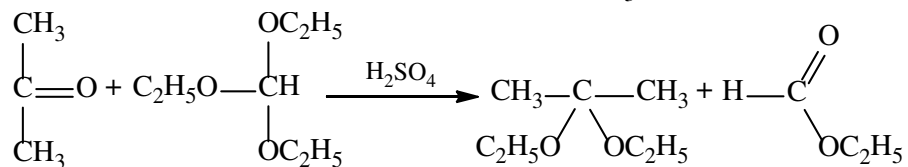
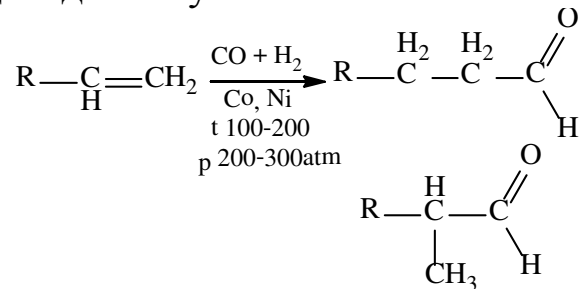
Б) кетоны, если оба галогена у одного атома углерода



Гидратация  $\text{C}_2\text{H}_2$  и его гомологов по реакции Кучерова (см.  $\text{C}_2\text{H}_2$ )

Из этиленовых углеводородов через озониды реакции Гарриеса

В технике альдегиды получают оксосинтезом



Ортоэфир

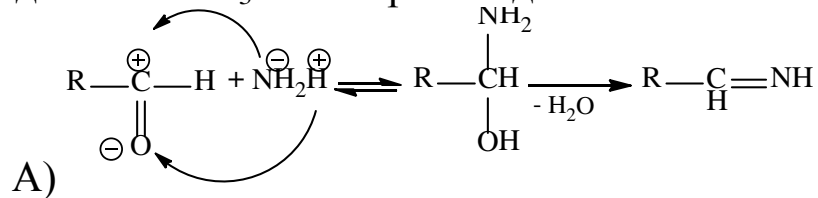
кеталь

этиловый эфир

Муравьиной кислоты

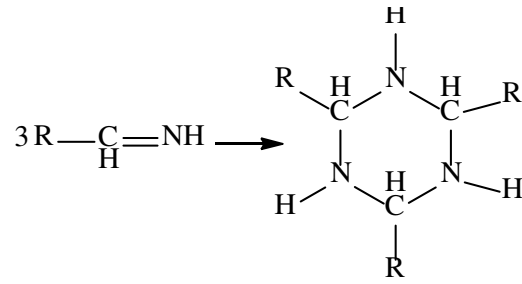
муравьиной кислоты

### 5. Присоединение $\text{NH}_3$ и его производных

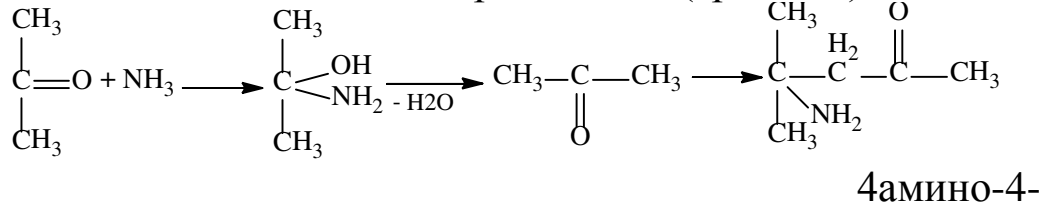


Альдегид аммиак

альдамин

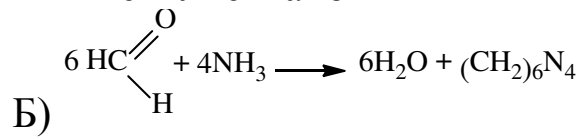


Триметилен (триамин)



4амино-4-

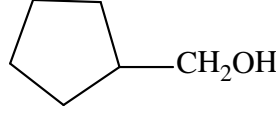
метилпентанон-2



гексаэтилететрамин

### 3 ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Назовите вещества по системе ИЮПАК и рациональной номенклатуре

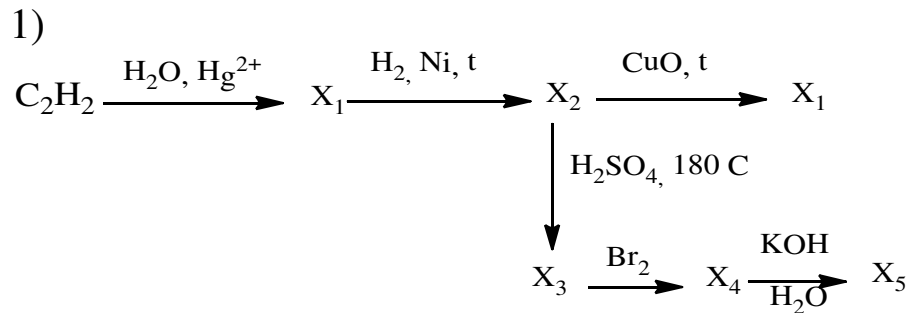
1) $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\overset{\text{H}_2}{\text{C}}-\overset{\text{H}_2}{\text{C}}-\text{CH}_3 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	8) $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}-\overset{\text{H}_2}{\text{C}}-\text{CH}_3 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$
2) $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H}_2 \\   \quad   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\   \quad \parallel \\ \text{CH}_3 \quad \text{O} \end{array}$	9) 
3) $\begin{array}{c} \text{H}_2 \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}_2\text{H}_5 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	10) $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H}_2 \\   \quad   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{CO} \\   \\ \text{H}_2\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$
4) $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	11) $\begin{array}{c} \text{H}_2 \\   \\ (\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$
5) $\begin{array}{c} \text{ClH}_2\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2\text{Cl} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$	12) $\begin{array}{c} \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \\   \quad \quad   \quad \quad   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{CHO} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$
6) $\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{BrH}_2\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\   \quad \parallel \\ \text{CH}_3 \quad \text{O} \end{array}$	13) $\begin{array}{c} \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \\   \quad   \\ \text{ONC}-\text{C}-\text{C}-\text{CHO} \end{array}$
7) $\begin{array}{c} \text{H}_2 \\   \\ \text{H}_2\text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\   \quad \parallel \\ \text{H} \quad \text{O} \end{array}$	14) $\begin{array}{c} \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \\   \quad   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array}$
	15) $\begin{array}{c} \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \\   \quad   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{CHO} \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$

2. Напишите структурные формулы следующих соединений:

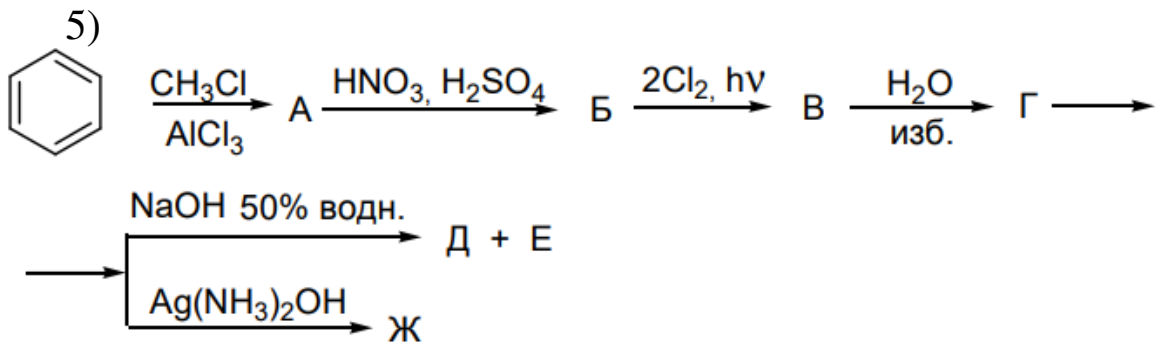
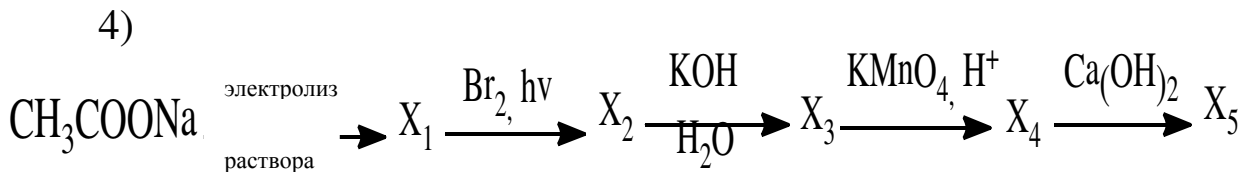
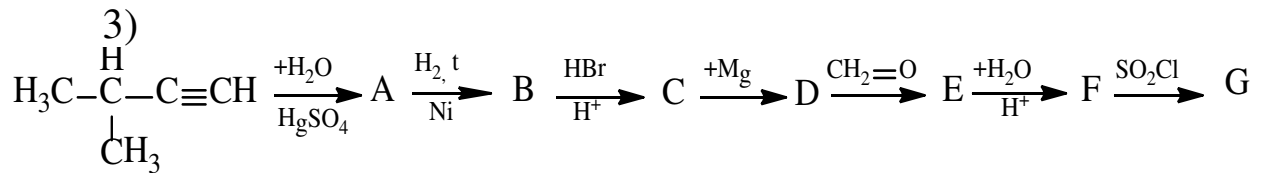
- 1) 2-метилпентаналь
- 2) 3-метилбутанон-2
- 3) 2,2-диметилбутанол-1
- 4) 4-метилгексаналь
- 5) дифенилкетон
- 6) 2,5-диметилциклопентанон
- 7) 2,3-диметил-6-этилциклогексанон
- 8) 5-метил-4-фенилгептанон-3

- 9) 2,2-диметил-4-этилгексанон-3  
 10) 1- гидроксн -3-изопропил-6-метилбензол  
 11) 5-изопропил-2-метилбензол  
 12) 2-метил-2-пропилбутаналь  
 13) 3-метилгексаналь  
 14) 3,3-диметилгексаналь  
 15) 1-гидроксн-5-изопропил-2-метилбензол

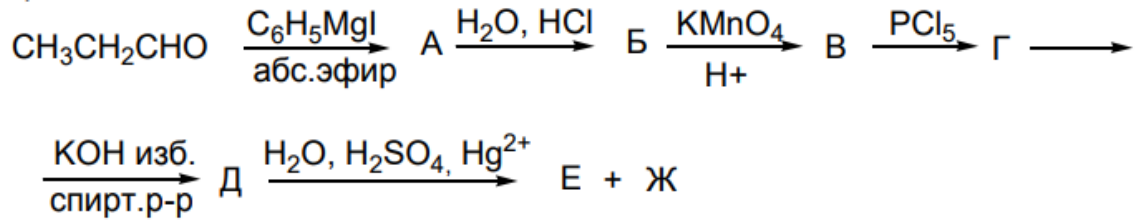
3. Осуществите превращения уравнения реакций



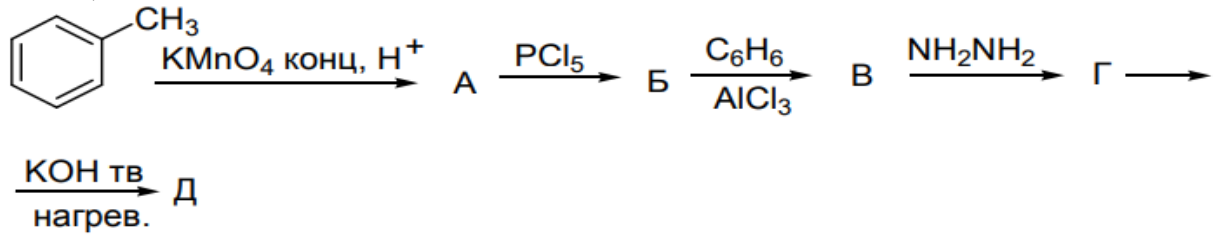
2) хлорциклогексан → циклогексен → гександиовая кислота  
 → адипинат кальция → циклопентанон → C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH



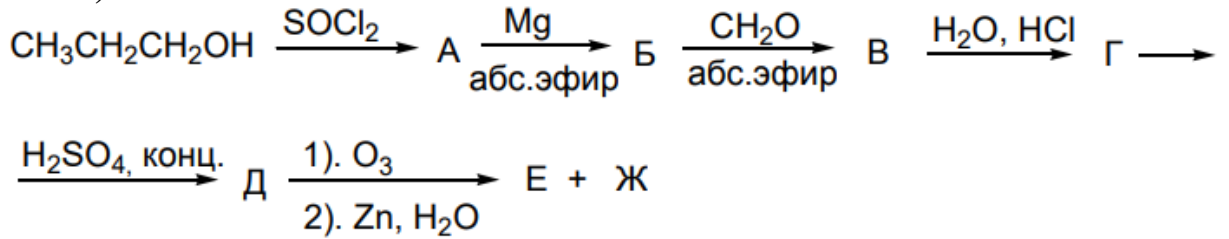
6)



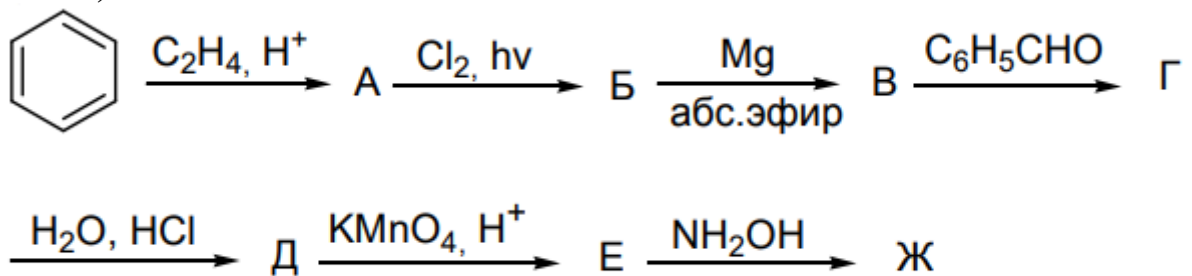
7)



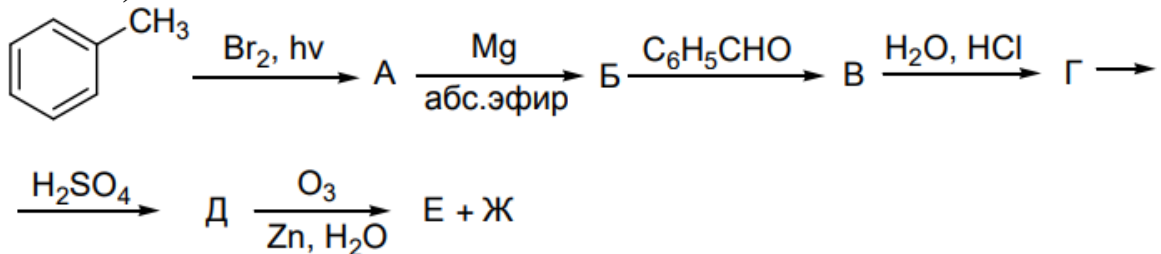
8)

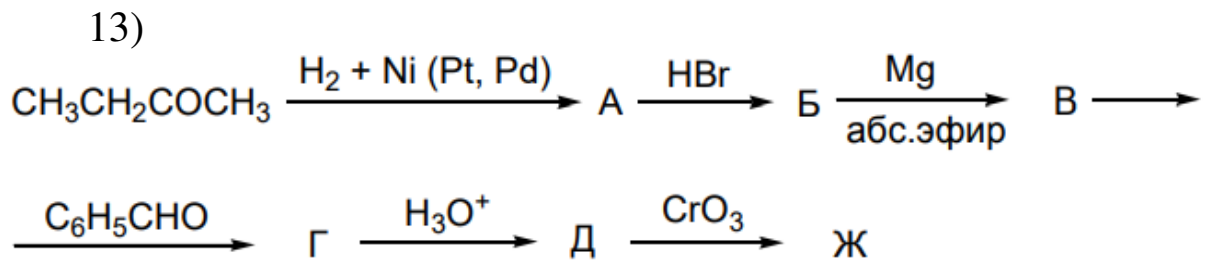
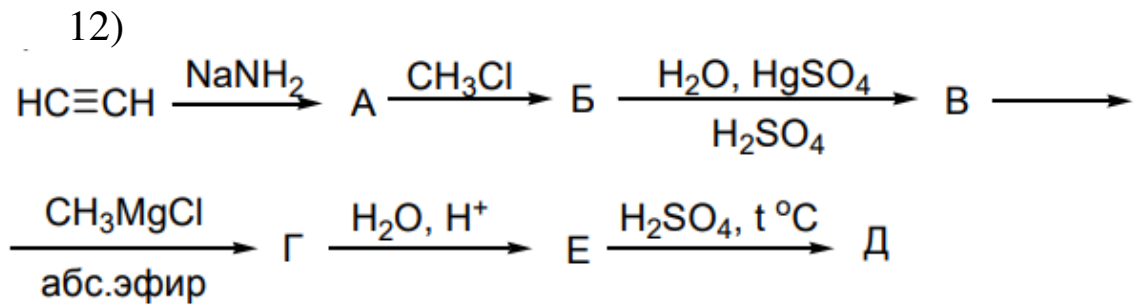
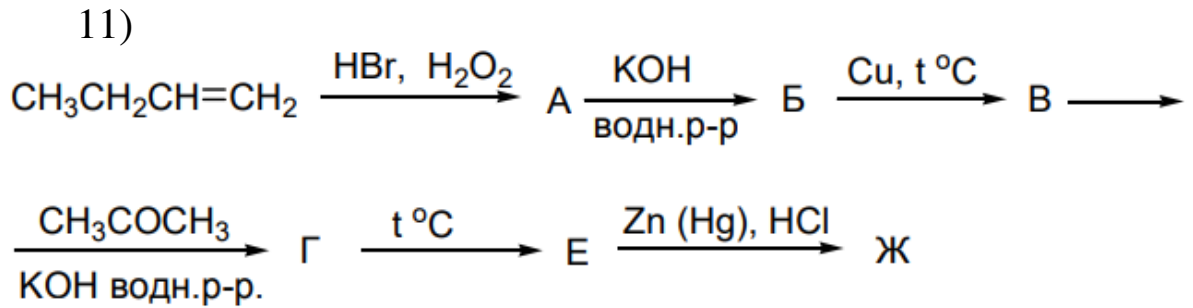


9)



10)





4. Предложите способы получения веществ.

1) Исходя из метилэтилкетона и пропионового альдегида, получите 2,3 - диметилпентен-2-аль;

2) Исходя из метилэтилкетона и пропионового альдегида, получите 2,3 – диметилпентаналь;

3) Исходя из метилэтилкетона и пропионового альдегида, получите 2,3 - диметилпентен-2-ол;

4) Исходя из ацетона и изомаляного альдегида, получите 5-метилгексен-3-он-2;

5) Исходя из ацетона и изомаляного альдегида, получите 5-метилгексанон-2;

6) Исходя из ацетона и изомаляного альдегида, получите 5-метилгексен-3-ол-2;

7) Реакцией Гриньяра получите 5-метил-2-пентанон;

8) Составьте схему получения 4-нитробензальдегида из бензола;



- 9) Получите 2-метил-3-гексанон, исходя из бромбутана;
- 10) Из 2-бромпентана и неорганических реагентов получите 3-метил-2-гексанон;
- 11) Из этанола и других необходимых реагентов получите п-нитрофенилэтил кетон;
- 12) Получите из 1-бутена бутаналь, используя неорганические реагенты;
- 13) Из бензола получите м-метилацетофенон;
- 14) Используя ацетилен и органические реагенты, получите ацетофенон;
- 15) Напишите схему получения дипропилкетона из бутилового спирта.

## Литература

1. Травень В.Ф. Органическая химия [Текст]: учебное пособие для вузов Т.1. М.: Бином. Лаборатория знаний», 2013. – 368 с.

2. Петров А.А. Органическая химия: учебник для вузов / А.А. Петров, Х.В. Бальян, А.Т. Трощенко / Спб.:2002. – 624 с.

3. Березин Б.Д. Курс современной органической химии: учебное пособие для вузов / Б.Д. Березин, Д.Б. Березин / М.: Высш. шк. – 1999. – 768 с.

4. Физико-химические свойства органических соединений [Текст] : справочник / под общ. ред. А. М. Богомольного. - М.: Химия: КолосС, 2008. – 543с.

5. Сильверстейн Р. Спектрометрическая идентификация органических соединений [Текст]: учебное издание /Сильверстейн Р., Вебстер Ф., Кимл Д. - БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. - 560 с.

6. Смит В. А. Основы современного органического синтеза [Текст] / В. А. Смит, А. Д. Дильман. - М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009. - 750 с.