

Міністерство освіти і науки України

Харківський національний університет
імені В. Н. Каразіна

А. П. Шкумат

ОРГАНІЧНА ХІМІЯ

**ЛАБОРАТОРНИЙ ПРАКТИКУМ
ДЛЯ СТУДЕНТІВ БІОЛОГІЧНОГО
ФАКУЛЬТЕТУ**

Харків – 2007

УДК 547(076)
ББК 24.2я73-5
Ш66

*Рекомендовано до друку вченою радою хімічного факультету
Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна
(протокол № 10 від 20.10. 06 р.).*

Рецензенти: доктор хімічних наук, професор кафедри органічної хімії імені В. Н. Каразіна **Дорошенко А. О.**;
кандидат хімічних наук, професор кафедри органічної хімії, біохімії мікробіології НТУ «Харківський політехнічний інститут» **Міхедькіна О. Й.**;
кандидат хімічних наук, доцент, завідувач кафедри хімії Харківського національного педагогічного університету імені Г. С. Сковороди **Святська Т. М.**

Шкумат А. П. Органічна хімія: Лабораторний Ш66 практикум для студентів біологічного факультету ХНУ імені В. Н. Каразіна освітньо-кваліфікаційного рівня «Бакалавр». – Х.: ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2007. – 223 с.

Навчальний посібник – частина навчально-методичного комплексу посібників з курсу «Органічна хімія» і є основним під час проведення лабораторних занять для студентів-біологів. У практикумі використані найбільш типові лабораторні роботи, які охоплюють основні розділи курсу.

Посібник призначений для студентів біологічних факультетів університетів, а також може бути корисним студентам хімічних факультетів інших вищих навчальних закладів

УДК 547(076)
ББК24.2я73-5

© Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна, 2007
© Шкумат А. П., 2007
© Дончик І. М., макет обкладинки, 2007

Вступ

Органічна хімія – наука, яка вивчає сполуки вуглецю з іншими елементами (органічні сполуки), а також закони їх перетворення. Різноманітність класів і безмежна кількість органічних сполук визначає органічну хімію як один із найбільших розділів сучасної хімії. Найважливішу роль органічні сполуки відіграють у процесах життєдіяльності навколишньої живої природи та людини, а тому вивчення біохімії та генетики неможливе без знання основ органічної хімії.

Курс «Органічна хімія» створює умови майбутньому біологу для кращого засвоєння таких дисциплін професійного спрямування, як «Біохімія», «Генетика» та інших, кваліфікованого вирішення питань, які виникають у зв'язку з прогресом теоретичних досліджень, дає необхідні знання для майбутньої роботи.

Курс включає лекції та практичні лабораторні роботи з елементами семінарських занять. Лекційний курс розрахований на 36 годин (2 курс, 3 семестр). Важливим етапом у вивченні дисципліни «Органічна хімія» є лабораторні заняття – 36 годин (2 курс, 3 семестр). Метою лабораторних занять з елементами семінарських є краще засвоєння програми за темами курсу, зокрема допомогти сформувати ґрунтовні теоретичні уявлення з базової науки органічного профілю про принципи формування хімічного зв'язку в органічних молекулах, про будову (зокрема просторову) і реакційну здатність органічних сполук, проміжних частинок, реагентів, природу електронних ефектів, взаємозв'язок між стереохімією молекули та її властивостями, про хімічну реакцію як фізичний процес перебудови електронних оболонок

атомів, та отримати навички проведення хімічного експерименту.

У посібнику наведено методи та прийоми безпечної роботи в лабораторії органічної хімії, запропоновано велику кількість пізнавальних дослідів у межах пробіркового практикуму та методики синтезу органічних речовин різних класів. Більшість наведених дослідів адаптовано для виконання в пробірках і підібрано з таким розрахунком, щоб студент отримав реальне уявлення про хімічні процеси та набув навичок експериментальної роботи, був самостійним у мисленні та висновках. Також підібрано синтези, які потребують невеликої кількості часу, але виконання яких формує реальне уявлення у студентів про характер протікання хімічних реакцій у великому об'ємі, виділення та очищення продуктів реакції.

Лабораторний практикум узгоджено з новою програмою курсу «Органічна хімія» освітньо-кваліфікаційного рівня «Бакалавр», при цьому самостійну роботу активно використовують під час підготовки до практичних занять. Характер завдань дозволяє використовувати цей посібник під час навчання студентів заочного відділення біологічного факультету за умови зменшення кількості дослідів та виключення більшості синтезів органічних речовин.

Викладачі курсу «Органічна хімія» мають можливість, використовуючи посібник, вибрати вид роботи в межах програми лабораторного практикуму (індивідуальна робота кожного студента, колективне дослідження органічних речовин, проведення індивідуальних контрольних дослідів тощо).

З метою активізації систематичної роботи студентів і перевірки готовності кожного студента до вико-

нання завдань лабораторного практикуму рекомендовано проводити поточний контроль знань, необхідний для успішного і безпечного виконання лабораторної роботи. Його проводять у письмовій формі (перед кожною лабораторною роботою 5-10 хвилин на письмову контрольну роботу). Лабораторні роботи рекомендовано виконувати індивідуально. Захист лабораторних робіт передбачає оформлення звіту про виконання роботи (згідно з умовами практикуму), передавання одержаних матеріалів навчально-допоміжному персоналу.

Лабораторні заняття № 1–2

Тема заняття: Правила техніки безпеки в лабораторії органічної хімії. Правила оформлення звітних документів (лабораторних журналів). Основні лабораторні прилади зі скла та фарфору в лабораторії органічного практикуму. Елементний аналіз органічних сполук. Загальні поняття про будову, основний стан органічних сполук та їх реакційність

Мета роботи: ознайомити студентів із безпечними методами роботи, правилами оформлення звітних документів до практикуму, основними приладами зі скла та фарфору, які використовують в органічному синтезі, сформулювати уявлення про елементний аналіз органічних сполук, їх будову та реакційність.

Теоретичний мінімум (завдання для самопідготовки):

Предмет органічної хімії. Основні поняття органічної хімії. Основи теорії будови органічних сполук. Хімічні формули: емпіричні, структурні, скорочені, бруто-формули, формули просторової будови. Структурні фрагменти органічних молекул: прості й кратні зв'язки, вуглецеві ланцюги та цикли, радикали й функціональні групи. Структурна та просторова ізомерія. Молекулярні моделі.

Електронні уявлення. Атомні орбіталі. Гібридні й молекулярні орбіталі. Електронна й просторова будови молекул – хімічний зв'язок, його довжина і спрямованість, молекулярні орбіталі, способи їх зображення: σ - і π -зв'язки: локалізовані й делокалізовані МО.

Енергетичні характеристики електронної будови: енергія зв'язку, потенціал іонізації, спорідненість до електрона, енергія граничних МО, повна енергія утворення молекули,

потенціальна поверхня молекули. *Характеристики, пов'язані з розподілом електронної густини*: полярність зв'язку, ефективний заряд на атомі, дипольний момент окремих зв'язків і молекули загалом, спінова густина. Індуктивний і мезомерний ефекти.

Будова і реакційна здатність органічних сполук. Хімічна рівновага. Проміжні частинки, перехідний стан (активований комплекс) і механізм реакції. *Класифікація реакцій: за їх наслідком* (заміщення, приєднання, елімінування, перегрупування), *за типом розриву зв'язку* (гомолітичні й гетеролітичні), *за природою реагентів* (електрофільні, нуклеофільні, радикальні), *за числом молекул на стадії, що визначає швидкість реакції*. Електрофільні, нуклеофільні й радикальні реагенти. Гомогенний, гетерогенний і міжфазний катализ.

Література: [5] – с. 3–33; [6] – с. 10–90; [9] – с. 15–200;
[10] – с. 9–85; [12] – с. 5–49; [18] – с. 15–200.

Додаткова до практикуму: [3]; [4] – с. 5–44; [9]; [17].

Основні правила безпечної роботи

та організація роботи в лабораторії органічної хімії

До роботи в хімічній лабораторії студентів допускають тільки після детального інструктажу з правил безпеки та організації роботи, а також з використання первинних засобів вогнегасіння, правил користування цими засобами в умовах лабораторії хімічного практикуму і надання невідкладної першої медичної допомоги в разі нещасних випадків під час виконання практичних робіт.

Загальні положення:

Органічні речовини та реактиви для їх отримання тією або іншою мірою токсичні, вогненебезпечні та

вибухонебезпечні. Працюючи в лабораторії, необхідно суворо дотримуватися правил техніки безпеки й охорони праці.

1. Працювати одному в лабораторії категорично заборонено, оскільки в разі нещасного випадку неможливо буде надати допомогу та ліквідувати наслідки аварійної ситуації. Починати роботу слід тільки в присутності викладача або лаборанта, отримавши від них дозвіл. На заняттях обов'язково використовувати спецодяг (халат), а в необхідних випадках – гумові рукавички, захисні окуляри, захисні щитки.

2. Під час роботи в лабораторії потрібно дотримуватися тиші, чистоти та порядку на своєму робочому місці та в лабораторії. Виконання експериментальної частини розпочинати лише після ретельного ознайомлення з приладами (хімічним посудом) та устаткуванням (електро- і газонагрівальні прилади та інше), які використовують у цій лабораторній роботі, технікою виконання дослідів, хімічними, фізичними та токсикологічними властивостями реагентів та розчинників, **отримавши дозвіл викладача**. На робочому місці повинні бути тільки необхідні реагенти, прилади, устаткування та лабораторні журнали. Заборонено відволікатися від роботи та відволікати своїх товаришів. Поспішність та неохайність нерідко призводять до аварійних ситуацій та нещасних випадків з важкими наслідками.

3. Кожний хто працює повинен знати, де в лабораторії знаходяться засоби протипожежного захисту (повстина або грубововняна ковдра чи азбестове полотно, пісок, вогнегасники та інше), аптечка першої допомоги, і вміти ними користуватися.

4. **Категорично заборонено** в лабораторії пити воду або напої, їсти, палити та жувати гумку.

5. Готуючись до виконання роботи, студент під час самопідготовки повинен попередньо ознайомитися з фізичними та хімічними властивостями речовин, які використовують у синтезі, звернувши особливу увагу на їхню токсичність, леткість, горючість та інші особливо небезпечні властивості.

6. Заборонено куштувати хімічні речовини на смак, затулювати будь-які рідкі органічні речовини в піпетку ротом.

Досліджуючи запах рідин, потрібно обережно направляти до себе її пари легким рухом руки.

7. Зі скляними приладами, пробірками та іншим посудом потрібно працювати обережно, уникаючи надмірних зусиль, які можуть викликати руйнування. Перш ніж використовувати скляний та фарфоровий посуд, необхідно перевірити його цілісність та чистоту. Категорично заборонено працювати з хімічним посудом, який має тріщини, глибокі подряпини.

8. Працюючи в лабораторії, потрібно особливо обережно очі. Завжди потрібно одягати захисні окуляри або захисні щитки:

а) визначаючи температуру топлення в приладі Сиволобова із сульфатною кислотою;

б) під час робіт, коли є небезпека розбризкування та розсипання лугів і кислот, при цьому кислоти слід розбавляти доливанням кислоти у воду, а не навпаки;

в) під час роботи з металевим натрієм;

г) виготовляючи скляні капіляри та використовуючи їх;

д) під час проведення вакуумної перегонки або фільтрування з використанням вакууму.

9. Працювати з отруйними речовинами, концентрованими кислотами й лугами, речовинами, які подразнюють органи дихання, та тими, які мають різкий запах, проводити досліди з використанням металевого натрію та операції, під час яких відбувається виділення небезпечних газоподібних продуктів, необхідно тільки у витяжній шафі, використовуючи засоби захисту (маски, окуляри, рукавички та інше), а іноді – і в протигазі. Не дозволено брати хімічні речовини незахищеними руками. Сипкі реактиви відбирати тільки чистим сухим шпателем або спеціальною ложкою. Склянки з речовинами або розчинами необхідно брати однією рукою за шийку, а іншою – знизу, підтримуючи за дно.

10. Категорично заборонено наглухо закривати скляні прилади для проведення реакцій або перегонки, створюючи таким чином внутрішній об'єм, який не сполучається з атмосферою, оскільки це може призвести до вибуху або руйнування приладу під час досліду. Пам'ятати, що такі досліди та синтези з використанням автоклавів слід проводити в спеціально призначених для цього приміщеннях.

11. Заборонено нагрівати пробірки або колби, якщо їх отвір направлений на людину, що перебуває поряд.

Заборонено нагрівати речовини, які мають низькі температури випарювання (петролейний та етиловий ефіри, бензин, метиловий та етиловий спирти, ацетон та інші) на відкритому полум'ї. Для цього потрібно користуватися водяною банею або електричною плиткою із закритим нагрівальним елементом. Під час перегонки таких речовин слід обов'язково використовувати холодильники з ефективним водяним охолодженням. При цьому переганяти рідини до сухого залишку категорично заборонено – це може привести до вибуху,

пожежі або руйнування приладу. Охайно та дбайливо поводитися з лабораторним посудом та обладнанням. Слідкувати, щоб вода (особливо холодна) не потрапляла на розігріту зовнішню поверхню скляного посуду, оскільки це може спричинити розтріскування скла.

Щоб уникнути викидання киплячої реакційної суміші або розчинників із приладів, нагрівання проводити рівномірно, в пробірках часто перемішуючи, а в колбах – заздалегідь помістивши на дно 1-2 шматочки пористого неорганічного матеріалу (неглазурованої облицювальної плитки, тарілок або інших кип'ятильних камінців).

12. Категорично заборонено залишати діючий прилад без нагляду.

13. Заборонено нахилятися близько до приладу, у якому нагрівають або перемішують хімічні речовини. За необхідності потрібно використовувати захисні окуляри або щитки.

14. Заборонено виливати в раковини каналізації залишки кислот та лугів, вогнебезпечних та отруйних речовин, таких, що мають сильний запах та погано змиваються водою. Для таких речовин у витяжній шафі або біля раковини розташовано спеціальний посуд, який добре закривається та стійкий до агресивних речовин і ударів (наприклад, пластмасові). Зливати концентровані кислоти і луги тільки в спеціальні склянки з написом «Зливи неорганічних кислот» і «Зливи лугів».

Не дозволено кидати в раковини каналізації папір, вату, скло від побитого хімічного посуду.

15. Якщо в лабораторії виникла пожежонебезпечна ситуація, потрібно негайно закрити загальні газові крани, вимкнути рубильники електромережі, закрити ви-

тяжні шафи, негайно звернутися по допомогу до викладача та вжити заходи до ліквідації вогню.

Якщо пожежне небезпечну ситуацію, з якою неможливо ліквідувати самотійно, швидко й організовано залишити лабораторію, викликати пожежну охорону, вивести потерпілих та надати їм першу медичну допомогу, а в разі необхідності викликати швидку медичну допомогу, до прибуття пожежної охорони сприяти боротьбі з вогнем наявними засобами пожежегасіння.

16. По закінченні роботи потрібно ретельно прибрати робоче місце та вимити руки. Залишаючи робоче місце після виконання роботи, необхідно перевірити чи вимкнені газ, вода та електричний струм (на робочому місці та централізовано), автономні прилади.

Перша медична допомога у разі нещасних випадків

Кожен, хто працює в лабораторії, повинен уміти надавати першу медичну допомогу потерпілому від нещасного випадку.

1. У разі хімічних опіків кислотами – необхідно швидко видалити з ураженого місця кислоту, промити великою кількістю проточної води, а потім – слабким розчином нейтралізуючої речовини (наприклад, 2-5 %-м розчином соди).

2. У разі потрапляння кислот в очі – негайно промити проточною водою, а потім – 1-3 %-м розчином гідрокарбонату натрію.

3. У разі хімічних опіків лугами – швидко промити великою кількістю води, а потім слабким нейтралізуючим розчином (наприклад, 1-2 %-м розчином оцтової або 2 %-м розчином борної кислоти).

4. У разі потрапляння лугів в очі – негайно промити їх проточною водою, а потім нейтралізуючим розчином (наприклад, 1–2 %-м розчином борної кислоти).

5. У разі теплових опіків шкіри, – очистити місце опіку від обгорілого одягу, обробити обпечене місце спиртом або 5 %-м розчином таніну в 40 %-му спирті, змазати засобами від опіків або відповідним аерозолем, якщо їх немає – треба змочити опік розчином KMnO_4 та накласти стерильний тампон.

6. У разі потрапляння бромної води на тіло потерпілого – з метою нейтралізації використовувати 5%-й розчин тіосульфату натрію.

7. У разі опіків фенолом – уражену ділянку шкіри протерти гліцерином до відновлення її природного кольору, нейтралізувати залишки слабим розчином соди та промити водою, накласти тампон, змочений гліцерином.

8. У разі отруєння газоподібними речовинами – забезпечити потерпілому свіже повітря і діяти у відповідності до правил детоксикації цих речовин.

9. У разі враження електричним струмом – вимкнути силову електромережу або, якщо необхідно, звільнити потерпілого від дотикання до електропроводки чи електричних приладів, використовуючи електроізолювальні предмети, забезпечити потерпілому цілковитий спокій та доступ свіжого повітря, а у важких випадках (припинення дихання або серцевої діяльності) – застосувати штучне дихання або непрямий масаж серця.

10. У разі порізів склом – видалити пінцетом відламки скла, промити рану 3 %-м розчином перекису водню, змазати навколо порізу 5 %-м розчином йоду, накласти стерильну пов'язку. Якщо сильна кровотеча – необхідно

накласти джгут, прикріпивши записку із зазначенням часу його накладання.

Ці коротко викладені правила поведінки студента в лабораторії практикуму органічної хімії з точки зору техніки безпеки та протипожежної безпеки підсумовують, доповнюють, але не виключають виконання інструкції ХНУ імені В. Н. Каразіна (Інструкція № 56, наказ ректора № 0108-4/100 від 24.02.2005).

Лабораторний журнал

Лабораторний журнал, який обов'язково веде кожний студент під час виконання лабораторних робіт (дослідів, синтезу речовин тощо), – це єдиний звітний документ, який засвідчує проходження практикуму.

Звіт про виконання дослідів пропонуємо надавати наводити в такому вигляді:

Лабораторна робота № _____

Тема

”_____”

”.

| № досліду | Назва та короткий зміст досліду | Речовини та реактиви, потрібні для досліду | Умови проведення досліду | Спостережувані явища | Рівняння хімічних реакцій | Відповіді, схеми, рисунки | Висновки |
|-----------|---------------------------------|--|--------------------------|----------------------|---------------------------|---------------------------|----------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |

Звіт про виконання синтезів (умови синтезу та отримані результати) пропонуємо подавати в робочому журналі, використовуючи такий порядок запису:

Лабораторна робота № _____

Розпочата _____ 200 ____ р.

Синтез

(отримання).....

.....

Література:

.....

.....

I. Вихідні речовини та реагенти:

| Назва речовини та її структурна формула | Молекулярна маса | Константи (довідкові дані) ($T_{пл}$, $T_{кип}$) | Концентрація | Кількість речовини | | | Надлишок | | Примітки | | | | | | | | | |
|---|------------------|--|--------------|--------------------|---|---|----------|---|----------|---|------|---|--|--|--|--|--|--|
| | | | | Розрахунок | | | Реально | | | у | у | | | | | | | |
| | | | | м | м | г | м | м | | г | моль | % | | | | | | |
| | | | | о | л | | о | л | | | | | | | | | | |
| | | | | л | | | л | | | | | | | | | | | |
| | | | | ь | | | ь | | | | | | | | | | | |

II. Хімізм процесу:

1. Основні реакції

.....

.....

2. Побічні реакції

1.....

.....

2.....

.....

III. Схема приладу та список необхідного посуду

.....
.....
.....

IV. Методика синтезу (пропонується)

.....
.....
.....

V. Виконання роботи (зазначають особливості протікання реакції, відхилення від плану й т. ін.)

.....
.....
.....

VI. Результати роботи:

| Назва, формула (структурна та емпірична), молекулярна маса, зовнішній вигляд речовини | Константи | | Вихід | | | | | Примітка |
|---|--------------------|-------------------------|-------|----|---|--------------------|---------------------------------------|----------|
| | Визначені в роботі | За літературними даними | г | мл | % | % від теоретичного | % від наведеного в методич. вказівках | |
| | | | | | | | | |

Робота закінчена _____

Витрачено _____ робочих днів, _____ годин _____

Препарат здано _____ Відмітка НДП про здачу речовини _____

Підпис викладача _____

Хімічний посуд та допоміжні пристрої в лабораторії органічного синтезу

У лабораторії органічного синтезу використовують пробірки, колби, холодильники, дефлегматори, різноманітні з'єднувальні елементи, склянки, чашки, лійки (хімічні лабораторні, фільтрівні, краплинні та ділильні), ексікатори, вимірювальний посуд (мензурки, вимірювальні циліндри, піпетки та ін.), мішалки, термометри та пристрої для тримання та закріплення лабораторних приладів – штативи й тримачі для пробірок, лабораторні штативи із набором комплектуючих: затискачами (муфтами), кільцями та тримачами (лапками). Частину хімічного посуду, який використовують у лабораторіях, наведено на рис. 1-10. Хімічний посуд найчастіше виготовляють зі скла або фарфору, для особливих цілей – із кварцу, тефлону та інших матеріалів. Скло є одним із основних конструкційних матеріалів для виготовлення лабораторного посуду. Такі його якості, як висока корозійна стійкість, термічна стійкість, твердість, гладкість, прозорість, – задовольняють більшість вимог до хімічного посуду. Для лабораторного посуду використовують скло різних марок – термічно стійке (пірекс, боросилікатне та ін.), термохімічно стійке, хімічно стійке, які витримують коливання температури без руйнування (термостійкість) відповідно в 265–250; 190 та 120 °С. Залежно від характеру здійснюваної операції використовують посуд зі скла того чи іншого типу. Скляний посуд стійкий до впливу більшості хімічних реагентів, легко миється і, що особливо цінне, прозорий. Водночас скляний посуд не можна використовувати працюючи з фторидною (плавиковою) і фосфатною кислотами та

розплавленим лугом, у ньому не можна нагрівати концентровані розчини лугів. Для виробництва ртутних та рідинних термометрів використовують спеціальне термометричне скло, яке має мінімальні термічні наслідки та мало піддається старінню від часу та дії температури з відповідною до використання термостійкістю – 250; 120 та 100 °С.

Для збирання приладів раніше використовували гумові та коркові пробки різних розмірів, а тепер найчастіше використовують скляний посуд зі стандартними конусними (нормальними) взаємозамінними притертими або нешліфованими гладкими шліфами, які виготовлені методом гарячого калібрування – молліруванням, – муфтами та кернами. Перевагою останніх є те, що вони мають більшу механічну міцність, не заклинюють та легко можуть бути роз'єднані, майже не забруднюються, їх можна використовувати без змазки, вони прозорі, взаємозамінні. За допомогою посуду з нормальними конусними шліфами можна швидко й надійно збирати різні прилади із обмеженого набору деталей, а в разі потреби – замінити тільки пошкоджені або непотрібні. За основу нормального шліфа був вибраний зрізаний конус з конусністю 1:10. Нормальні шліфи характеризуються зовнішнім діаметром (внутрішні шліфи) і внутрішнім діаметром (зовнішні шліфи) – між діаметрами найбільшим D і найменшим d та висотою H повинно виконуватися відношення $(D - d)/H = 1/10$. У країнах СНД випускають конуси зі шліфованою (КШ) і нешліфованою (КН) поверхнею чотирьох рядів з різною висотою H . Точність конусів залежить від точності калібрів, за якими їх виготовляють. Наставний конус калібру повинен бути $2^{\circ}51'45'' \pm 15''$. Найбільш поширені конуси 14,5/ H , 29/ H , 45/ H та 60/ H , але досить часто

використовують конуси з **D** 5, 7, 10, 12, 19, 21, 24, 34, 40, 50, 60, 71, 85 та 100. Випускають також посуд, який має сферичні, плоскі, циліндричні та вакуумні шліфи.

Пробірки (рис. 1, рис. 3.1) випускають різної місткості (6 типів) та різного призначення – для проведення пробірочних дослідів (рис. 1.1 та 1.2), для створення малогабаритних приладів з використанням гумових пробок (рис. 1.1) та зі взаємозамінними шліфами (рис. 1.4), для центрифугування (рис. 1.3) та фільтрування осадів (рис. 3.1), короткотермінового зберігання проб (рис. 1.1 та 1.4). Часто пробірки (рис. 1.3 та 1.4) і хімічні стакани (рис. 2.1) мають позначки наближеного об'єму.

Хімічні реакції проводять у колбах, які залежно від їхнього призначення виготовлюють різної форми та місткості (рис. 8). Плоскодонні колби (рис. 8.1 та 8.2) придатні тільки для роботи в умовах атмосферного тиску (для приготування розчинів, для зберігання рідких речовин, як приймачі під час перегонки за атмосферного тиску, під час перекристалізації та інших операцій). Їх не використовують під час роботи за високих температур. Круглодонні колби призначені для їх використання в складі різноманітних приладів (перегонки, перекристалізації, проведення хімічних реакцій) в умовах високої температури, для роботи за атмосферного тиску та для роботи під вакуумом. Колби з кількома горловинами (рис. 8.6–8.10) дають змогу в процесі синтезу одночасно використовувати мішалку, термометр, краплинну лійку тощо.

Найважливіші з'єднувальні елементи (рис. 9): переходи (рис. 9.1), дворогий та трирогий форштоси (рис. 9.4), насадки (рис. 5а – Вюрца; рис. 5б – Кляйзена) дають змогу комбінуючи з одно-, дво- та тригорлі

колбами, створювати необхідні для хімічного процесу апарати.

Для конденсації й охолодження парів органічних речовин під час хімічних перетворень у відповідних приладах використовують різноманітні лабораторні скляні холодильники з повітряним або водяним охолодженням (рис. 7). Повітряні холодильники (рис. 7.1а та 7.1б) використовуються для перегонки висококиплячих (понад 160 °С) рідин, а іноді – в складі приладів для згущення парів як зворотні. Агент охолодження – навколишнє повітря. Холодильники з водяним охолодженням відрізняються від повітряних наявністю порожнин або трубок водяної оболонки з підводом та відводом агента охолодження (води) для охолодження парів. Водяне охолодження застосовують для конденсації парів, що утворюються в реакційній колбі, або під час перегонки речовин, які киплять нижче 160 °С, причому в інтервалі температур 120–160 °С вода повинна бути непроточна, а нижче від 120 °С – проточна. При цьому, низхідний холодильник – холодильник Лібіха (рис. 7.2) використовується разом з алонжами (рис. 9.2) здебільшого в приладах для перегонки рідин; кульковий (рис. 7.3), що має більшу порівняно з попереднім поверхню охолодження, та спіральний (рис. 7.4) і Дімрота (рис. 7.5) – як зворотні під час кип'ятіння рідин; дефлегматори (рис. 7.6), які, по суті, є більш ефективними повітряними холодильниками, служать для більш ретельного поділу фракцій суміші речовин під час їх подрібненого (фракційного) розгону.

Товстостінні колби (колби Бунзена), пробірки з боковим відводом (рис. 3.1) та фільтрівні лійки (фільтри скляні пористі – рис. 5.2 і фарфорові нунч-фільтри - рис. 5.3) призначені для фільтрування та промивання осадів

на фільтрувальному папері, фільтрувальному полотні з бавовняної нитки або скловолокна під вакуумом до 10 мм рт. ст. Лійки зі скляним фільтром (рис. 5.2) використовують для фільтрування агресивних рідин, які руйнують фільтри із целюлози.

Хімічні склянки (рис. 2.1а–2.1б) призначені для підготовки розчинів у лабораторних умовах, фільтрування та випарювання водних розчинів. Іноді в хімічних склянках можна провести хімічні реакції, особливо коли мають справу з водними розчинами речовин, у процесі реакції утворюється густий осад, який важко вибирати під час подальших операцій, складові хімічної реакції не вогнебезпечні та не мають запаху. Склянки для зважування або бюкси (рис. 2.2) використовують здебільшого для зважування та зберігання летких, гігроскопічних та легко окислюваних на повітрі речовин.

Чашки для хіміко-лабораторних робіт (рис. 4), виготовлені зі скла або фарфору, використовують для випарювання, кристалізації з випарюванням, сушіння та деяких інших операцій.

Хімічні лабораторні лійки (рис. 5.1) призначені для наливання рідин у посуд з вузькою шийкою, а також для фільтрування за допомогою паперового фільтра, варіанти виготовлення якого показано на рис. 11 та 12.

Ділильні та крапельні лійки (рис. 6) конструкційно схожі, але крапельні звичайно мають більш довгу трубку, кран розміщено безпосередньо під резервуаром і їх місткість не перевищує 0,5 літра. Крапельні лійки використовують для регульованого додавання хімічних складових у реакційну колбу в ході проведення синтезу, а ділильні – для поділу суміші рідин, що не змішуються або змішуються частково, під час очищення речовин та екстрагування.

Рис. 1. Пробірки:



- 1 – циліндричні з розвернутим вінцем;
- 2 – циліндричні без відгину;
- 3 – гостродонні (центрифужні);
- 4 – зі взаємозамінними конусними шліфами

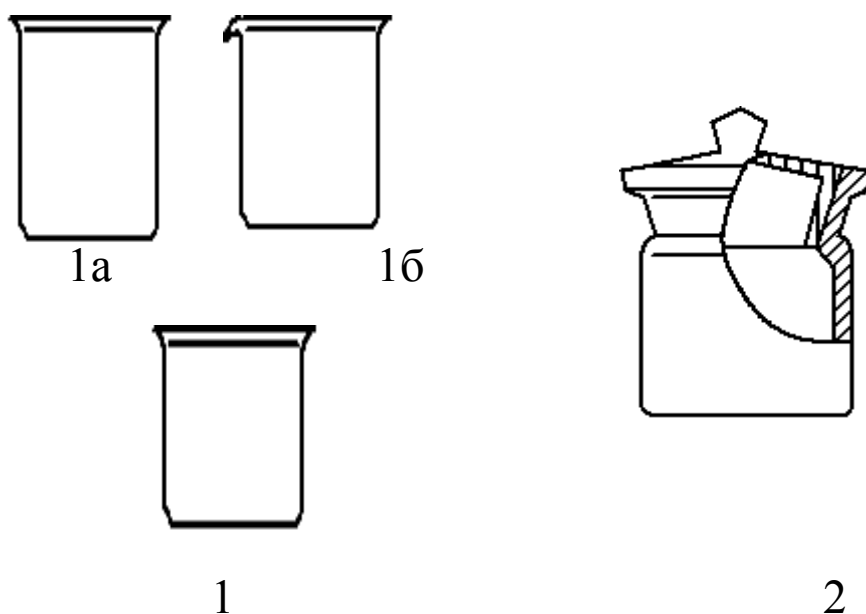


Рис. 2. Хімічні склянки (1) та бюкси для зважування (2)



Рис. 3. Пробірка (1) та товстостінна колба з тубусом (2) для фільтрування під вакуумом (колба Бунзена)

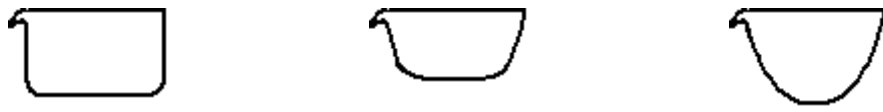


Рис. 4. Чашки для хіміко-лабораторних робіт (скляні або фарфорові)

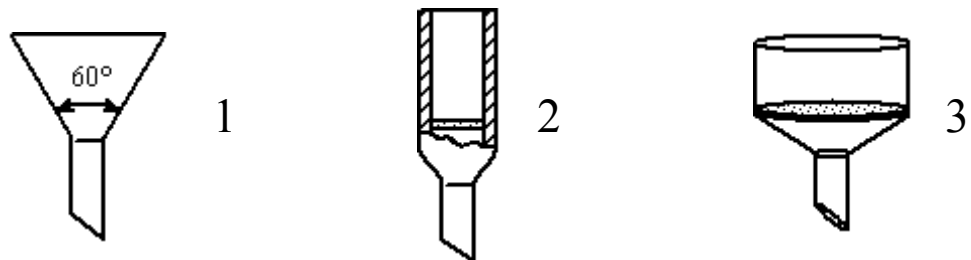


Рис. 5. Лійки: 1 – лабораторна (хімічна); 2 – фільтрівні з впаяним скляним фільтром; 3 – керамічна (фарфорова) лійка Бюхнера

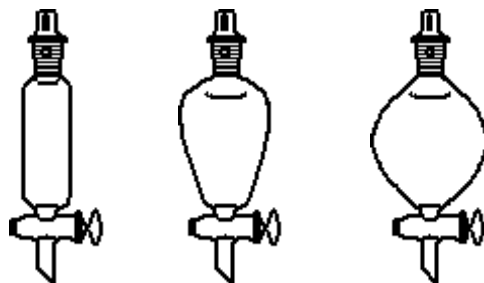


Рис. 6. Крапельні та ділильні лійки

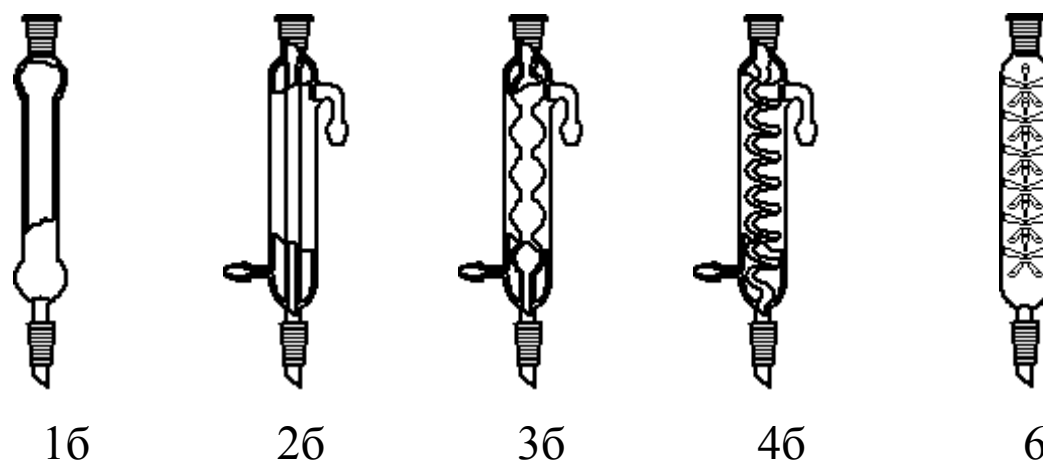
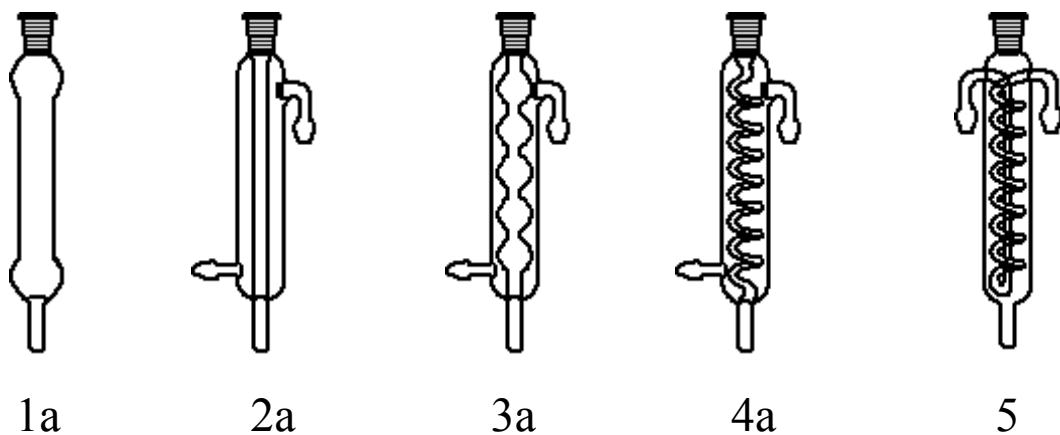


Рис. 7. Холодильники (а – під гумову, пластикову або коркову пробку; б – зі взаємозамінними шліфами):
 1 – повітряний; 2 – із прямою трубкою (Лібиха); 3 – кульковий; 4 – спіральний (змійовиковий); 5 – Діморота;
 6 – дефлегматор

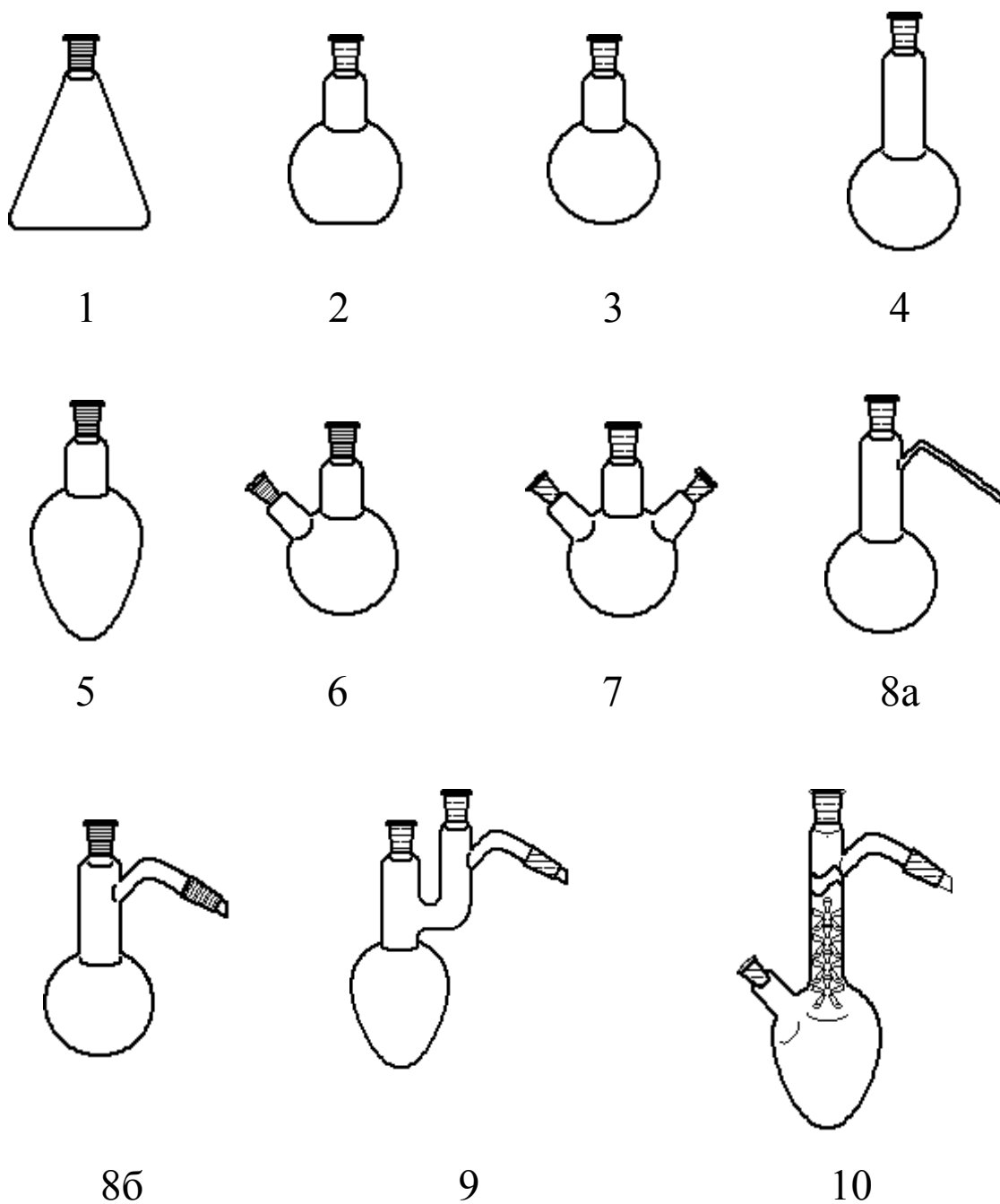


Рис. 8. Колби: 1 – конічна (колба Ерленмейера); 2 – плоскодонна; 3 – круглдонна; 4 - колба К'ельдаля; 5 – гостродонна; 6, 7 – круглдонні з двома і трьома горловинами під кутом; 8 – круглдонні для перегонки (8а – колба Вюрца без шліфів, 8б – колба Вюрца зі стандартними шліфами); 9 – гостродонна колба для перегонки у вакуумі (колба Кляйзена); 10 – колба Фаворського

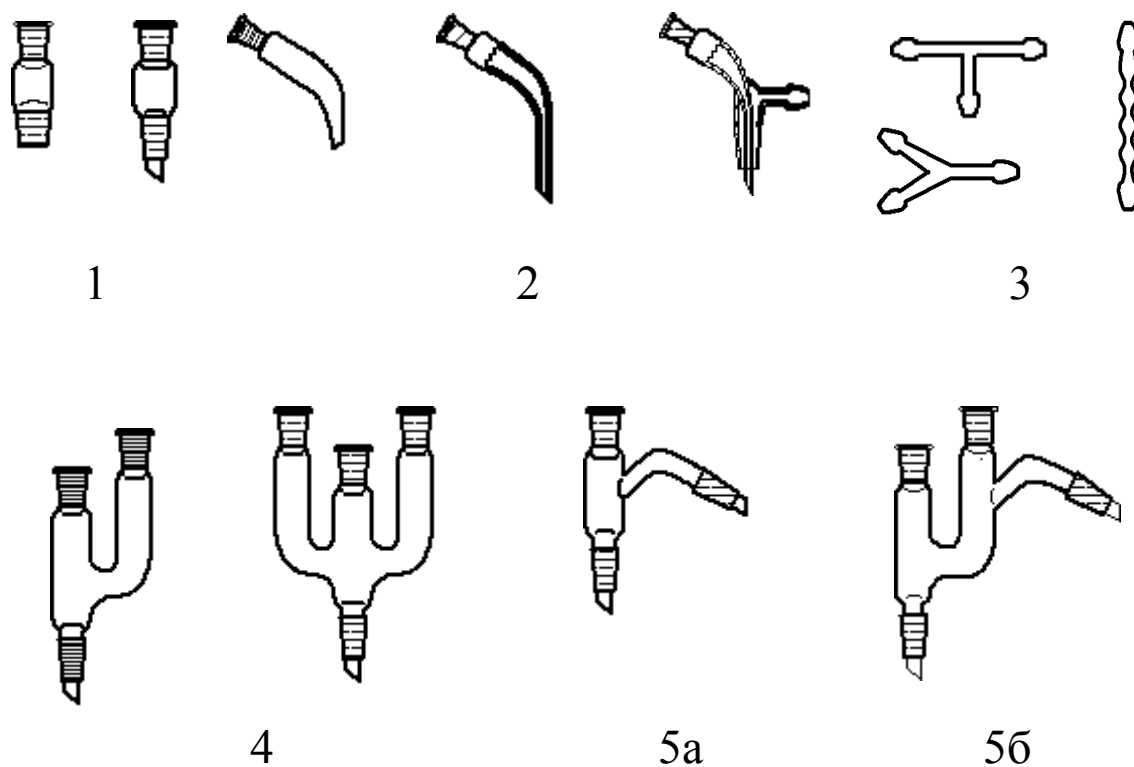


Рис. 9. Найважливіші з'єднувальні елементи:
 1 – переходи; 2 – алонжі; 3 – трубки з'єднувальні;
 4 – дворогий та трирогий форштоси; 5 – насадки
 (а – Вюрца; б – Кляйзена)

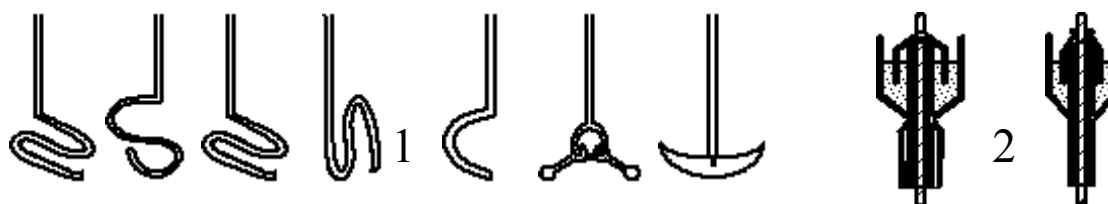


Рис. 10. Типи мішалок (1) та затворів для мішалок (2)

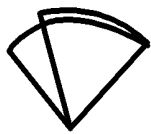


Рис. 11. Виготовлення фільтра



Рис. 12. Виготовлення складчатого фільтра

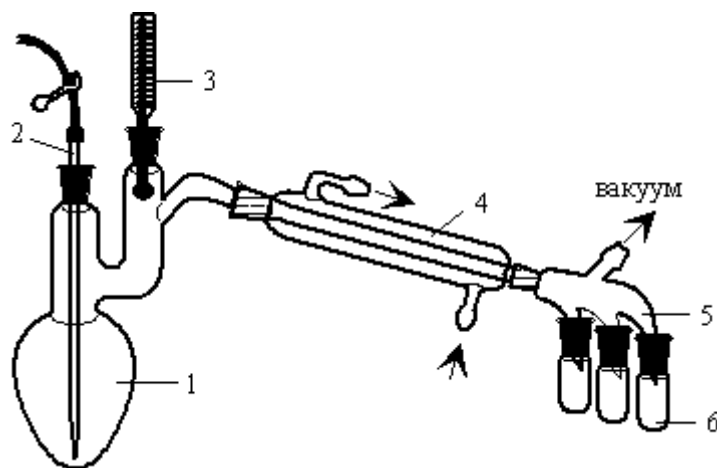


Рис. 13. Прилад для перегонки у вакуумі:
1 – перегонна колба; 2 – капіляр; 3 – термометр;
4 – холодильник; 5 – алонж – «павук»; 6 – приймач.

Для більшої ефективності хімічних реакцій (отримання однорідних сумішей, інтенсифікації тепло- та масообміну тощо) застосовують **перемішування** реакційних сумішей з використанням скляних або тефлонових мішалок різних типів (рис. 10.1) та затворів до них (рис. 10.2). У рідинних затворах як запираючу рідину використовують гліцерин, силіконову оливу, мінеральне мастило або ртуть. Мішалку приводять у рух від електромотору, з'єданого з нею за допомогою гумової трубки. Зараз дедалі частіше використовують магнітні мішалки різного типу, активний перемішувальний елемент яких знаходиться в реакційній колбі, а рушійною силою виступає магніт, що розташовано зовні.

Нагрівання реакційної суміші, як правило, проводять на електроплитках або спеціальних колбонагрівачах, на сітках (з азбестовим або іншим негорючим, термостійким покриттям) з використанням газового пальника (Бунзена або Текле), на банях – повітряних, парових, водяних, водносолевих, гліцеринових, силіконових, масляних, солевих, металевих з використанням легкоплавких сплавів Вуда (вісмут-свинець-олово в співвідношенні 4:2:1 з $t_{пл} = 71\text{ }^{\circ}\text{C}$), Розе (вісмут-свинець-олово в співвідношенні 9:1:1 з $t_{пл} = 94^{\circ}\text{C}$) та евтектичну суміш свинцю й олова (в співвідношенні 37:63 з $t_{пл} = 185\text{ }^{\circ}\text{C}$), піщаних тощо. Іноді нагрівання здійснюють за допомогою електропровідного покриття, яке нанесене на реакційну колбу.

Охолодження реакційних сумішей проводять у банях з використанням охолоджувальних агентів – холодної води, снігу, льоду, твердого оксиду Карбону (IV) або охолоджуючих сумішей (табл. 1).

Таблиця 1. Охолоджувальні суміші

| Компоненти сумішей* | Співвідношення компонентів | Мінімальна температура суміші, °С |
|--------------------------------|-----------------------------------|--|
| 1 | 2 | 3 |
| Вода – ОКН | 1: 0,85 | -4,7 |
| Вода – ХА | 1 : 0,3 | -5,1 |
| Вода –НН | 1 : 0,75 | -5,3 |
| Вода – ГСН | 1 : 1,1 | -8,0 |
| Вода – ХКБ | 1 : 2,5 | -8,0 |
| Лід (сніг) – ХКШ | 1 : 0,41 | -9,0 |
| Лід (сніг) – ГСН | 1 : 0,675 | -11,0 |
| Вода – ХА – НА | 1 : 0,33 : 0,33 | -12,4 |
| Вода – ХКШ | 1 : 2,5 | -12,4 |
| Вода – НА | 1 : 0,6 | -13,6 |
| Лід (сніг) – ХК | 1 : 0,3 | -15,8 |
| Лід (сніг) – НА | 1 : 1 | -20 |
| Вода – РА | 1 : 1,33 | -18,0 |
| Лід (сніг) – ХН (техн.) | 1 : 0,33 | - 21,0 |
| Лід (сніг) – СА | 1 : 0,33 | -21,2 |
| 1 | 2 | 3 |
| Вода – ХА – НА | 1 : 1 : 1 | -25,0 |

| | | |
|-----------------------------------|----------------|--------------|
| Лід (сніг) – ХК(техн.) | 1 : 1 | –30,0 |
| Лід – конц. НСІ(0°С) | 1 : 1 | –37,0 |
| Лід (сніг) – ХКШ | 1 : 1,5 | –55,0 |
| ОВ – ацетон | | –78 |
| ОВ – ефір | | –77 |
| ОВ – метанол | | –72 |

*Компоненти сумішей: ОКН – оцтовокислий натрій одноводний, ХА – хлорид амонію, НН – нітрат натрію, ГСН – гіпосульфід натрію п'ятиводний, ХКБ – хлорид кальцію безводний, ХКШ – хлорид кальцію, НА – нітрат амонію, ХК – хлорид калію, РА – роданід амонію, ХН – хлорид натрію, СА – сульфат амонію, ОВ – оксид вуглецю (IV).

Лабораторне устаткування за допомогою лапок (тримачів), кілець, затискачів та муфт збирають на лабораторних штативах, стаціонарних стендах тощо. Для того, щоб лапки та затискачі могли міцно опиратися на муфти, останні потрібно закріплювати відкритою частиною вгору. Щоб запобігти руйнуванню скляного посуду, необхідно слідкувати за тим, щоб на лапках та затискачах були гумові або шкіряні прокладки.

Для пробірок використовують штативи, які виготовлені зі сплавів алюмінію або пластмаси, а також ручні тримачі пробірок.

Для роботи з кристалічними речовинами широко використовують посуд із фарфору (фарфорові ступки з товкачиком, чашки випарювальні, тиглі, склянки, шпателі, тощо), нетерmostійкого товстостінного скла (звичайні та вакуумні ексикатори, промивні та захисні склянки різних конструкцій).

Елементний аналіз органічних сполук

Реактиви та прилади: органічні речовини, які містять Карбон, Гідроген, Нітроген, Сірку та Галогени; оксид купруму (II), зневоднений сульфат купруму (II), вапняна (або баритова вода), металевий натрій, водні розчини (відповідних концентрацій) сульфату феруму (II), хлориду феруму (III), нітропрусиду натрію, оцтовокислого плюмбуму, оцтова кислота, хлоридна кислота, нітратна кислота, сульфатна кислота, нітрит натрію, нітрат аргентуму, хлороформ; мідна спіраль, фарфорові ступки, пробірки, газовідвідні трубки та ін.

1. Виявлення Карбону та Гідрогену. Для виявлення Карбону та Гідрогену досліджувану органічну речовину нагрівають у пробірці з сухим оксидом купруму (II). При цьому із Карбону органічної речовини і кисню реагенту утворюється оксид Карбону (II), а із Гідрогену речовини і Оксигену оксиду купруму утворюється вода. Оксид купруму відновлюється до металевої міді.

Для виконання досліду збирають прилад із трьох пробірок (рис. 14).

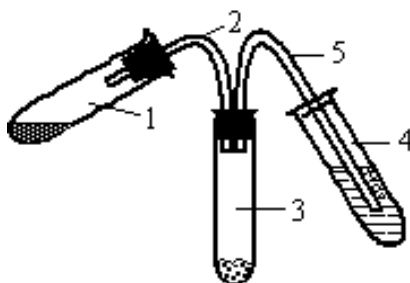
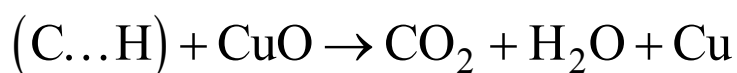


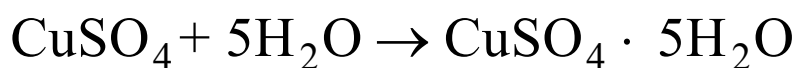
Рис. 14. Прилад для виявлення Карбону та Гідрогену

У суху пробірку (1) кладуть добре перемішану суміш сухого порошкоподібного оксиду купруму та досліджуваної органічної речовини (рекомендуємо в співвідношенні за масою приблизно 10:1). Пробірку щільно закривають пробкою із вставленою в неї газовідвідною трубкою (2), закріплюють на штативі, як зображено на рис. 14. Інший кінець газовідвідної трубки через гумову пробку вводять в пробірку (3). До цього в пробірку (3) насипають близько 2 г сульфату купруму, зневодненого шляхом нагрівання мідного купоросу, а в пробірку (4) наливають 4-5 мл вапняної або баритової води і з'єднують її через газовідвідну трубку (5) з пробіркою (3).

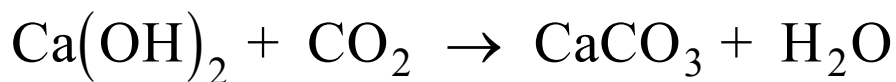
Пробірку (1) із сумішшю, спочатку всю, обережно нагрівають на легкому полум'ї пальника, а потім сильно прогрівають її нижню частину. Під час нагрівання органічна речовина руйнується. Карбон, з'єднуючись з Оксигеном оксиду купруму, утворює вуглекислий газ, а Гідроген – воду:



Поява крапель води на стінках пробірок (1) та (2), а також забарвлення в синій колір зневодненого сульфату купруму, свідчить про присутність в органічній сполуці Гідрогену:



Скаламучення вапняної (або баритової) води в пробірці (4) від вуглекислого газу, який утворюється в пробірці (1), свідчить про присутність Карбону в досліджуваній речовині:



2. Виявлення Нітрогену реакцією Лассеня.

Загальноприйнятий метод виявлення Нітрогену в органічних сполуках - нагрівання досліджуваної речовини зі шматочком металевого натрію. Під час сплавлення Нітроген переходить у NaCN, Сульфур – у Na₂S, Хлор – у NaCl, Бром – у NaBr, Йод – у NaI. Таким чином, із проби Лассеня (з упередженням використовуючи тільки дистильовану воду в подальших операціях) можливо визначити означені вище елементи.

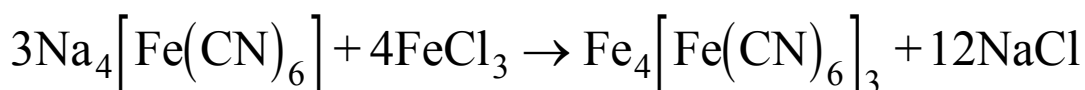
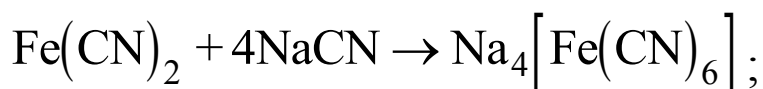
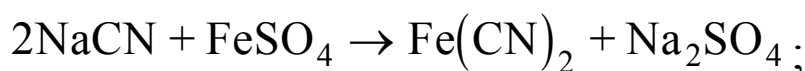
Заходи безпеки. Дослід проводити у витяжній шафі за склом та в захисних окулярах.

У суху пробірку поміщають 0,2–0,3 г досліджуваної речовини та шматочок металевого натрію (калію) розміром з горошину, віджатого між листками фільтрувального паперу та очищеного від оксидної плівки. При цьому натрій слід помістити в середину проби речовини. Пробірку беруть в дерев'яний затискач та обережно нагрівають полум'ям газового пальника до утворення однорідного сплаву. У наслідок відбувається піроліз речовини, нерідко зі спалахом залишків натрію, обвуглювання. Пробірку обережно нагрівають до появи червоного забарвлення пробірки. Досліджувана речовина розкладається таким чином, що Нітроген з'єднується з Карбоном та Натрієм і при цьому утворюється ціанід натрію.

Нагрітий кінець пробірки негайно, не допускаючи його охолодження у повітрі, різко опускають у фарфорову ступку з невеликою кількістю дистильованої води

(рекомендуємо до 10 мл). Пробірка руйнується (*будьте готові до спалаху залишків натрію*), залишки з розплавом обережно подрібнюють та ретельно перетирають. Ціанід натрію розчиняється у воді, суміш фільтрують від шматочків вугілля та скла. До фільтрату послідовно додають 2–3 мл щойно приготовленого концентрованого розчину сульфату феруму (II), декілька крапель розчину хлориду феруму (III) та підкислюють 1 %-м розчином хлоридної кислоти до слабо кислої реакції. Утворений синій осад *берлінської лазурі* свідчить про присутність Нітрогену в досліджуваній речовині.

Реакція протікає відповідно до таких рівнянь:



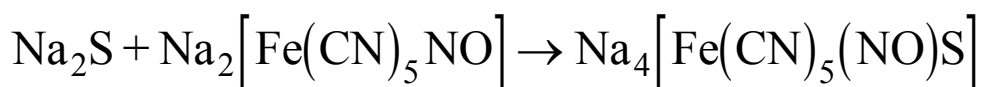
Для безпечнішого завершення процесу потрібно після піролізу речовини охолодити пробірку, додати невелику кількість спирту (0,5–1 мл), обережно нагріти (можлива реакція з залишками натрію), охолодити, додати 1-2 мл води, прокип'ятити й профільтрувати. Фільтрат використовують для виявлення Нітрогену, Сульфуру та Галогенів.

3. Виявлення Сульфуру. Дослідження органічних речовин на вміст Сульфуру проводять аналогічно до проби на Нітроген. Речовину мінералізують з метале-

вим натрієм, при цьому зразок, що містить Сульфур, у процесі розкладання утворює сульфід натрію, наявність якого виявляють за допомогою звичайних реакцій на сульфід-йон S^{2-} .

У суху пробірку вміщують 0,3–0,5 г сульфанілової кислоти (або іншої сірковмісної речовини), додають шматочок металевого натрію розміром з горошину, підготовленого, як вказано вище, і обережно нагрівають газовим пальником до червоного розжарювання. Гарячу пробірку негайно та різко (дотримуючись правила безпеки) опускають у фарфорову чашку з 10–15 мл води. Пробірка від різкого охолодження тріскається, її вміст після ретельного подрібнення частково розчиняється у воді. Отриману суміш фільтрують, фільтрат поділяють на три пробірки для проведення таких дослідів:

а) до однієї частини фільтрату додають декілька крапель щойно приготовленого розчину нітропрусида натрію. Поява червоно-фіолетового забарвлення свідчить про присутність Сульфуру в речовині. Забарвлення обумовлене утворенням комплексної солі, напевно, такої будови:



б) до другої частини фільтрату додають трішки 5 %-ного водного розчину оцтовокислого плюмбуму та підкислюють розбавленою оцтовою кислотою. В результаті утворюється осад сульфиду плюмбуму PbS чорного кольору, а в разі низького вмісту сірки – коричневого кольору;

в) до третьої частини фільтрату додають розведену хлоридну кислоту до явно вираженої кислій реакції.

При цьому виділяється сірководень, який легко виявити за його характерним запахом.

4. Виявлення галогенів.

а) Проба Бельштейна. Для виявлення галогенів (окрім Фтору) нерідко використовують реакцію забарвлення полум'я леткими солями галогенідів міді, яку запропонував Ф. Ф. Бельштейн.

Із тонкого мідного дроту виготовляють невелику спіраль з вільним кінцем, довжина якого повинна бути не більше 15–20 см. Спіраль нагрівають в окислювальному полум'ї пальника до зникнення зеленого забарвлення полум'я й утворення на поверхні спіралі плівки оксиду купруму. Після охолодження окиснену спіраль змочують або посипають невеликою кількістю досліджуваної речовини і знову нагрівають в полум'ї пальника. Органічна речовина окиснюється (утворюються, здебільшого, вуглекислий газ, вода та галогенводневі сполуки, які реагують з плівкою оксиду купруму). При цьому деякий час через неповне окиснення, полум'я є кіптявим, а потім, якщо речовина містить галоген, забарвлюється парами галогенідів купруму в яскраво-зелений колір різних відтінків (наприклад, синювато-зелений).

б) Виявлення галогенів у фільтраті розчину плаву за Лассенем. Виявленню галогенів у фільтраті розчину плаву за Лассенем за допомогою нітрату аргентуму заважають сульфід та ціанід натрію, а тому треба провести операції з їх перетворення.

Варіант 1. У пробірку до декількох (4–6) крапель фільтрату з проби Лассеня додають 2–3 краплі розведеної нітратної кислоти і кип'ятять протягом 1–2 хвилин для видалення сірководню та синильної кислоти (**тяга**). Розчин охолоджують і додають до нього 1–2 краплі

розчину нітрату аргентуму. Поява білого осаду свідчить про присутність у пробі хлору, блідо-жовтого – бром, а жовтого – йоду. Для уточнення необхідно провести досліди за варіантом 2 та 3.

Варіант 2. У пробірку до 4–6 крапель фільтрату з проби Лассеня додають 1–2 краплі розведеної сульфатної кислоти, 1 краплю розчину нітриту натрію або розчину хлориду феруму (III) та 1 мл хлороформу і перемішують. Відстоявши, спостерігають за кольором хлороформного розчину. За наявністю фіолетового забарвлення роблять висновок про присутність у речовині йоду.

Варіант 3. У пробірку з 4–6 краплями фільтрату з проби Лассеня додають 2-3 краплі розведеної хлоридної кислоти, 1–2 краплі розчину хлораміну та 1 мл хлороформу. За наявності у вихідній речовині бром хлороформний шар набуває жовто-бурого забарвлення.

Які хімічні перетворення відбуваються, коли виявляємо галогени із фільтрату проби Лассеня ?

Оформити звіт про виконану роботу (описати хімічні процеси, які відбуваються в дослідах 1–4).

Контрольні питання

1. Наведіть основні правила використання кислот та лугів у хімічних лабораторіях.

2. Які основні вимоги висуваються до лабораторного скла, яке використовують у лабораторіях органічного синтезу та органічного аналізу?

3. Який хімічний посуд виготовляють із термічно-стійкого скла та який перепад температури таке скло може витримати?

4. З якими типами шліфів та розмірами шліфів найчастіше використовують лабораторний посуд у хімічних лабораторіях?

5. Яка різниця між ділильними й крапельними лійками? Визначте основну відмінність крапельних лійок.

6. Які методи мінералізації органічних сполук використовують у хімічних лабораторіях?

7. Які особливості проведення проби Лассеня? Наведіть основні правила безпеки під час її проведення.

8. На яких хімічних перетвореннях ґрунтується виявлення Карбону та Гідрогену в органічних речовинах?

9. Яку характерну особливість хімічної поведінки йону CN^- покладено в основу виявлення Нітрогену в органічних сполуках після їх мінералізації?

10. Наведіть основні реакції, які використовують для відкриття сульфід-йонів у розчинах проби Лассеня.

11. Які хімічні процеси відбуваються під час виявлення Нітрогену в органічних сполуках за Лассенем?

12. Чому під час проби Бейльштейна необхідно прожарити, потім охолодити спіраль, а вже потім наносити органічну речовину? Поясніть це на прикладі аналізу хлороформу.

13. Які речовини утворюються під час окиснення хлороформу та чотирихлористого вуглецю? Які найбільш токсичні продукти при цьому утворюються? Які вимоги висувають до зберігання та очистки хлороформу та чотирихлористого вуглецю?

14. Які хімічні реакції використовують для виявлення галогенів в органічних сполуках? Чи можливо виявити галогени безпосередньо в органічних сполуках?

15. Які основні правила надання першої медичної допомоги потерпілому у разі отруєння газоподібними речовинами?

Лабораторні заняття № 3–4

Тема заняття: **Методи роботи в лабораторії органічної хімії**

Мета роботи: ознайомити студентів з методами роботи в органічній хімії: перегонкою за атмосферним тиском (звичайна перегонка, фракційна перегонка), перегонкою в умовах зниженого тиску, перегонкою з водяною парою, перекристалізацією, сублімацією, визначенням температур кипіння та топлення, хроматографією; навчити студентів використовувати основні лабораторні прилади зі скла та фарфору, які використовують у лабораторіях органічної хімії, розглянути основні уявлення про фізичні та фізико-хімічні методи дослідження органічних сполук.

Теоретичний мінімум (завдання для самопідготовки):

Джерела органічних речовин. Методи вилучення, очищення та ідентифікації природних органічних сполук. Принципи кількісного елементного аналізу, встановлення молекулярної формули сполук. **Органічний синтез:** мета, планування і шляхи реалізації, наука і мистецтво.

Основні уявлення про фізичні та фізико-хімічні методи дослідження органічних сполук. Коливальна спектроскопія: природа ІЧ спектрів, групові характеристичні частоти. Електронна спектроскопія: природа спектрів, типи переходів, поняття про хромофори та ауксохроми. Спектри ядерного магнітного резонансу: їх природа, основні характеристики. Поняття про ПМР-спектроскопію та ЯМР-спектроскопію на ядрах ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P та ін. ЕПР-спектроскопія. Мас-спектрометрія: основні принципи та можливості методу. Поняття про метод диполь-

них моментів. Хроматографія як метод аналізу та очищення органічних сполук.

Література: [5] – с. 3–33; [6] – с. 10–90; [9] – с. 15–200;
[12] – с. 5–49; [10] – с. 9–85; [18] – с. 15–200.
Додаткова до практикуму: [16] – с. 17–24, 38–46, 56–73,
90–93, 97–105, 109–113.

Методи роботи в органічній хімії

Перегонка за атмосферного тиску

1. Проста перегонка. Просту перегонку застосовують для перегонки індивідуальної рідини, для відгонки речовини від нелетких компонентів, під час розгону тих рідин, які значно відрізняються одна від однієї за температурами кипіння. Величина температури кипіння речовини залежить від атмосферного тиску. Так, зниження тиску на 10 мм рт. ст. призводить до зменшення температури кипіння приблизно на 0,5 °С (порівняно з температурою кипіння при 760 мм рт. ст.).

Простий прилад для перегонки складається з круглодонної колби з бічним відведенням (колба Вюрца), термометра, холодильника, алонжа й приймача (рис. 15).

Термометр, який показує температуру пари рідини, вставляють в колбу так, щоб кулька з ртуттю була на 0,5 см нижче ніж отвір відвідної трубки й щоб її повністю омивали відхідні пари.

До бічної трубки колби приєднують холодильник, який служить для конденсації пари рідини й відведення її в приймач. Такий холодильник називається низхідним. Найчастіше застосовують холодильник Лібіха. Во-

дяне охолодження в ньому застосовують під час перегонки рідин, які киплять до температури 120–130 °С, а під час перегонки речовин з температурою кипіння 120–160 °С охолодження проводять непроточною водою або холодильником без води. Для перегонки речовин з температурою кипіння 160 °С і вище використовують повітряний холодильник.

Як приймач може бути використана будь-яка плоскодонна колба.

Колбу заповнюють перегінною рідиною не більше ніж на 3/5 її об'єму. Розганяючи розчин, що містить великий об'єм розчинника, в колбу вставляють краплинну лійку, через яку доливають розчин.

Перед початком перегонки в колбі розміщують декілька «кип'ятильників» (шматки битої цегли, пемзи, відходи від виробництва фаянсу – неглазуровані випа-

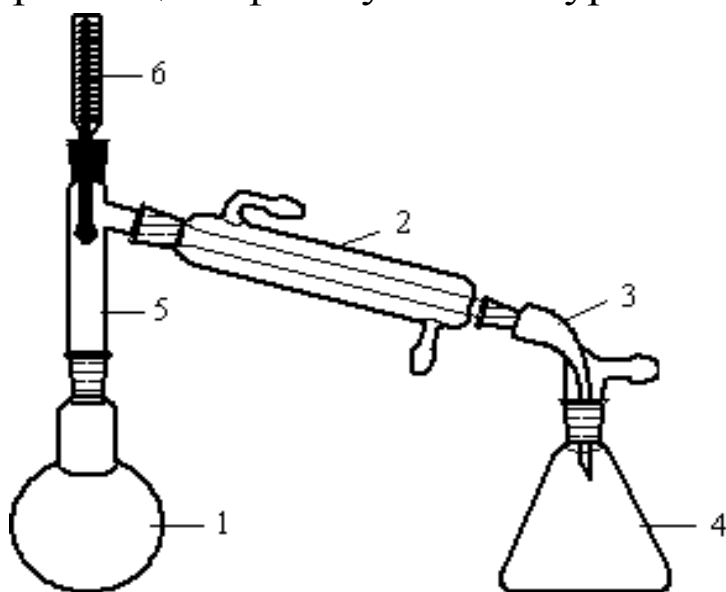


Рис. 15. Прилад для простої перегонки рідких речовин:

1 – перегінна колба; 2 – холодильник; 3 – алонж; 4 – приймач; 5 – перехід Вюрца; 6 – термометр.

лені тарілки та ін.). Під час нагрівання рідини з «кип'ятильників» рівномірно виділяється повітря дрібними бульбашками, і це забезпечує рівномірне кипіння. Використовувати «кип'ятильники» можна тільки один раз, оскільки під час охолодження вони заповнюються рідиною.

Перш ніж розпочати перегонку, необхідно перевірити, чи сполучається внутрішній об'єм приладу з атмосферою, інакше відбудеться вибух.

Речовину не можна відгонити насухо. Перегонку припиняють, коли в перегінній колбі залишиться близько 3–4 мл рідини.

Чиста речовина звичайно переганяється у вузькому температурному інтервалі 1–2 °С, тоді як забруднена летючими домішками переганяється в широкому, нечітко вираженому інтервалі.

Потрібно мати на увазі, що майже всі органічні речовини горючі. Особливої уваги та обережності вимагає робота з *легкоспалахуючими рідинами (ЛСР)*. Відповідно до міжнародних рекомендацій до них належать горючі рідини з температурою спалахнення, яка не перевищує 61 °С у закритому тиглі або 66 °С у відкритому тиглі. **Температурою спалахнення** називають мінімальну температуру, за якої в умовах визначення в спеціальному приладі над поверхнею горючої рідини утворюються пари, які можуть зайнятися в повітрі від стороннього джерела запалювання (іскра, відкрите полум'я, нагрітий предмет тощо). Знання цього параметра дозволяє орієнтуватися, – за яких температурних умов горюча рідина у відкритому посуді стає вогнебезпечною.

Легкоспалахуючі рідини поділяють на три групи:

1 група – особливо небезпечні ЛСР з температурою спалахнення від $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ і нижче у закритому тиглі або від $-13\text{ }^{\circ}\text{C}$ і нижче у відкритому тиглі. Серед таких речовин – діетиловий ефір, тетрагідрофуран, ацетон та інші.

2 група – стало небезпечні ЛСР з температурою спалахнення в інтервалі $-18\text{ }^{\circ}\text{C} \div +23\text{ }^{\circ}\text{C}$ у закритому тиглі або в інтервалі $-13\text{ }^{\circ}\text{C} \div +27\text{ }^{\circ}\text{C}$ у відкритому тиглі. До цієї групи належить більшість широко використовуваних органічних розчинників (бензол, етил-ацетат, спирт тощо).

3 група – небезпечні за підвищеної температури повітря ЛСР з температурою спалахування від $+23\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $61\text{ }^{\circ}\text{C}$ у закритому тиглі або в інтервалі $+27\text{ }^{\circ}\text{C} \div +66\text{ }^{\circ}\text{C}$ у відкритому тиглі.

Окрім температури спалахнення для характеристики пожежонебезпечності органічної речовини використовують також значення **температури самозаймання** – мінімальної температури, при якій виникає полуменеве горіння речовини без участі стороннього джерела займання.

Методика виконання роботи. Збирають прилад, зображений на рис. 15. У колбу Вюрца наливають 15–20 мл рідини для перегонки, вносять «кип’ятильники», верхній отвір колби закривають пробкою зі вставленим у неї термометром (якщо використовують посуд з взаємозамінними шліфами – термометр), сполучають боковий відвід колби з холодильником і починають перегонку зі швидкістю 30-40 крапель конденсату за хвилину. Записують у лабораторний журнал температурний інтервал, у якому переганяється рідина. Закін-

чивши перегонку визначають кількість очищеної речовини й аналізують температуру, за якої речовину переганяли. Розраховують вихід речовини. Роблять висновки та оформляють лабораторний журнал.

2. Дробна (фракційна) перегонка. Дробну (або фракційну) перегонку застосовують для виділення в чистому вигляді компонентів суміші рідин, які відрізняються за температурами кипіння і не створюють один з одним азеотропних сумішей.

Під час дистиляції суміші двох речовин, для того, щоб одержати більш-менш чисту речовину, необхідно дистилят, який відганяють, розділити по температурах кипіння на декілька фракцій. Одержані фракції піддати дробній перегонці. Звичайно збирають три фракції. Залежно від природи компонентів та їх властивостей прилад нагрівають на водяній бані, електроплитці або газовим пальником на азбестовій сітці.

Методика виконання роботи. Суміш поділяють з використанням приладу (рис. 16), який складається з перегінної колби з дефлегматором, термометра, холодильника, алонжа та приймача. На дно колби поміщають «кип'ятильники». Дистилят під час перегонки повинен надходити у приймач із швидкістю 30–40 крапель в хвилину. Досягши верхньої межі температурного інтервалу першої фракції, змінюють приймач. Не припиняючи нагрівання, продовжують збирати наступну фракцію у другий приймач. Потім другий приймач міняють на третій. Перегонку припиняють, коли у перегінній колбі залишається близько 2–4 мл рідини.

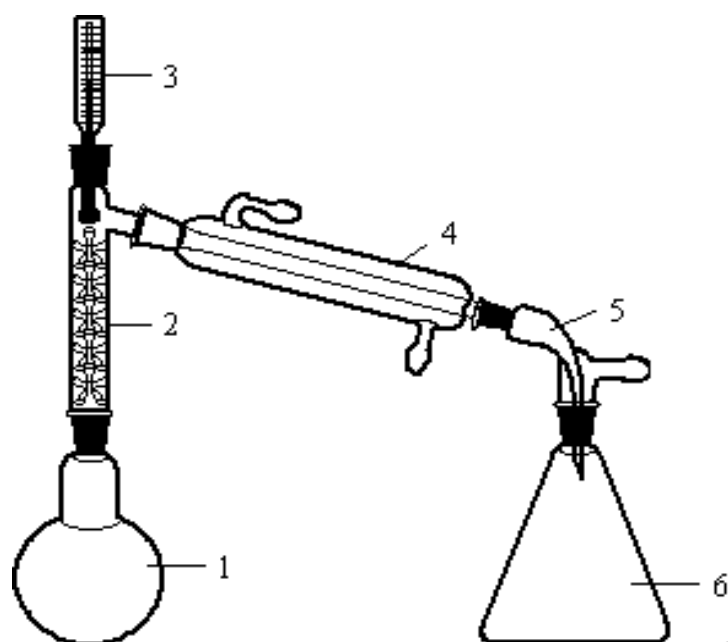


Рис. 16. Прилад для фракційної перегонки рідких речовин: 1 – перегінна колба; 2 – дефлегматор; 3 – термометр; 4 – холодильник; 5 – алонж; 6 – приймач.

Отримані фракції часто додатково переганяють, більш точно виділяючи із них додаткові фракції.

3. Перегонка з водяною парою. Якщо висококипляча речовина розкладається за температури кипіння або якщо вона забруднена смолянистими домішками, то гарні результати дає очищення органічної речовини перегонкою її з водяною парою.

Перегонку з водяною парою застосовують для речовин як рідких, так і твердих, мало розчинних у воді й таких, що мають значну пружність пари за температури кипіння води. При цьому в умовах атмосферного тиску й температури біля 100 °С перегониться разом з водою висококиплячий компонент, оскільки суміш води й речовини, що не змішується з нею, закипає, коли сума ве-

личин парціального тиску пари води й речовини дорівнюватиме атмосферному тиску. Перегонку з водяною парою можна проводити тільки для розділення сумішей речовин, з яких тільки одна – летюча з парою.

Звичайно пароутворювачі виготовляють із металу («паровики»), вони мають водомірне скло, запобіжну трубку, але як пароутворювач можна використати колбу Вюрца, або круглдонну, або плоскодонну колбу великої місткості, забезпечену запобіжною трубкою, що доходить майже до дна, та трубкою для відводу пари, які проходять через гумову пробку. Через запобіжну трубку (висотою близько 0,7 м) під час охолодження може поступати повітря, а також може відходити вода, якщо у системі збільшився тиск (закупорка системи та ін.). Перегінну колбу слід закріплювати похило, як показано на рис. 17, щоб бризки рідини не закидалися через паровідвідну трубку у холодильник. Очищувану речовину поміщають з невеликою кількістю води у перегінну колбу, яку щільно закривають гумовою пробкою з двома трубками, сполученими одна через трійник з пароутворювачем, а друга, та що доходить майже до дна колби, з холодильником. Коли вода у пароутворювачі закипить, трійник закривають за допомогою гвинтового затискача, і пара надходить через паропідвідну трубку у перегінну колбу, що містить перегінну речовину. Щоб пари води не конденсувалися у колбі, її слід злегка нагрівати (на водяній бані, на електроплитці із закритою спіраллю або газовим пальником на азбестовій сітці – залежно від властивостей суміші, яка перебуває у перегінній колбі). Під час перегонки твердих речовин часто спостерігають твердіння конденсату в холодильнику, при цьому виникає загроза закупорки системи та

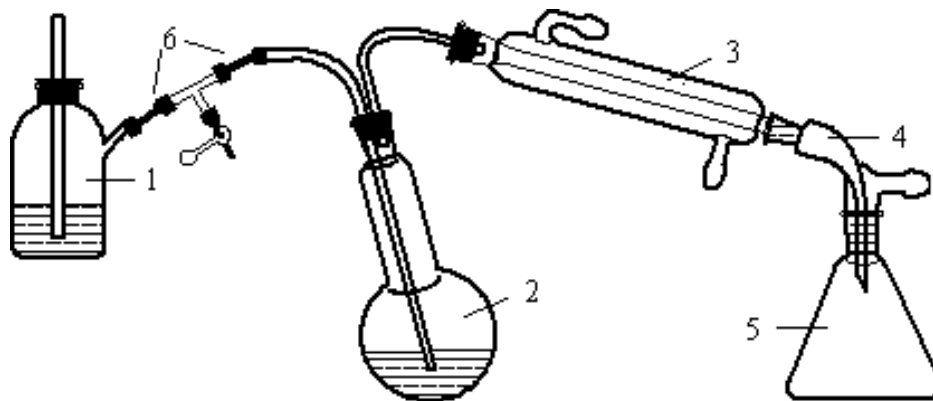


Рис. 17. Прилад для перегонки з водяною парою:
1 – пароутворювач; 2 – перегінна колба; 3 – холодильник; 4 – алонж; 5 – приймач; 6 – допоміжні гумові сполучення, трійник та затискач на гумовій трубочці для з'єднання з атмосферою.

аварійної ситуації. Тоді припиняють подавати воду у холодильник. Пара, що надходить через холодильник, нагріває його, при цьому розплавляється затверділа речовина. Після цього подачу води у холодильник відновлюють, але цю операцію слід проводити дуже обережно, оскільки від різкого перепаду температур холодильник може лопнути.

Перегонку проводять до тих пір, поки проба дистиляту під час охолодження розділятиметься на дві фази. Щойно почне переганятися чиста вода, відкривають затиск на трійнику й припиняють нагрівання пароутворювача.

Методика виконання роботи. Збирають прилад, зображений на рис. 17. У перегінну колбу наливають 15–20 мл речовини, колбу закривають пробкою, сполучають колбу з холодильником і пароутворювачем

та починають нагрівати пароутворювач з відкритим затискачем. Коли з пароутворювача починає надходити пара, затискач закривають, пара надходить у перегінну колбу, яку, щоб уникнути конденсації водяної пари, підігрівають (через азбестову сітку). У приймачі збирається суміш – вода з перегнаною речовиною. Закінчивши перегонку (відганяється вже чиста вода), затискач відкривають, припиняють нагрівання, речовину, яка зібралася у приймачеві, відокремлюють (з використанням ділильної лійки) від води, висушують і визначають вихід чистої речовини.

Кристалізація

Кристалізацію використовують для розділення суміші твердих речовин, а також очищення їх від різних забруднень. Для успішного очищення речовини кристалізацією потрібно, щоб розчинність речовини різко залежала від температури; розчинність очищуваної речовини у даному розчиннику значно відрізнялася від розчинності домішок; розчинник був індиферентний стосовно очищуваної речовини.

Перед кристалізацією речовини потрібно дослідним шляхом підібрати відповідний розчинник (або їх суміш) у пробірках з малою кількістю проби.

Температура кипіння розчинника повинна бути нижчою за температуру плавлення очищуваної речовини щонайменше на 10–15 °С, інакше речовина під час охолодження може виділитися у вигляді масла.

Якщо очищувана речовина під час нагрівання добре розчиняється в одному розчиннику й не кристалізується, або погано кристалізується з нього під час

охолодження, а у другому не розчиняється, а самі розчинники добре (найкраще безмежно) змішуються, то кристалізують її із суміші цих розчинників. Бажано використовувати такі суміші: етилового спирту й води, етилового спирту й бензолу, бензолу й петролейного ефіру, крижаної оцтової кислоти й води, етилового спирту й діетилового ефіру, ацетону й води та ін. У цьому випадку можна використовувати завчасно підготовлену суміш розчинників, але на практиці чинять інакше – речовину розчиняють у невеликій кількості першого розчинника під час нагрівання, а потім до гарячого розчину додають інший розчинник до тих пір, поки не з'явиться слабе помутніння. Потім суміш нагрівають до зникнення помутніння і чекають. Кристали чистої речовини, що випали в результаті повільної кристалізації, фільтрують та сушать до повного випарування розчинника.

Часто через адсорбцію забарвлених або смолоподібних домішок під час кристалізації утворюються забарвлені речовини. Ці домішки можна видалити з розчину до кристалізації за допомогою різних адсорбентів. Так, деякі з них можна видалити з полярних розчинів активованим вугіллям, яке додають до розчину в подрібненому вигляді у кількості 3–5 % від маси речовини. Суміш з адсорбентом кип'ятять 5–10 хвилин до знебарвлення і відразу ж фільтрують. Якщо розчин повністю не знебарвився, то оброблення повторюють ще раз або збільшують час кип'ятіння до 30–60 хвилин. Не можна додавати порошок активованого вугілля до нагрітого розчину, оскільки це викличе бурхливе закипання рідини, що може спричинити її викидання.

Розчини речовин в неполярних розчинниках (бензол, гексан, чотирихлористий вуглець, хлороформ) очи-

щують від забарвлених домішок фільтруванням через шар безводного оксиду алюмінію, який помістили в лійку Бюхнера або скляний фільтр. Для зменшення втрат речовини адсорбент безпосередньо перед фільтруванням слід промити невеликою кількістю нагрітого чистого розчинника.

1. Методика перекристалізації. Збирають прилад, зображений на рис. 18. У колбу місткістю 100 мл поміщають 1 г технічної бензойної кислоти, «кип'ятильник», вливають 30 мл води і нагрівають на азбестовій сітці до кипіння, заздалегідь з'єднавши колбу з холодильником. Якщо речовина не розчиняється у вказаній кількості води, додають воду з мірного циліндра через холодильник до тих пір, поки речовина під час кипіння не розчиниться.

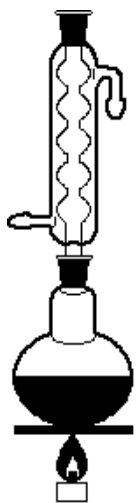


Рис. 18.
Прилад
для
перекристалізації.

Потім киплячий розчин швидко фільтрують через складчастий фільтр (рис. 11, 12), вставлений у лійку з коротко обрізаною трубкою. Фільтрат охолоджують водою шляхом помішування скляною паличкою (Цю операцію проводять тільки для скорочення часу виконання лабораторної роботи. Слід пам'ятати, що прискорення випадіння кристалів таким чином спричиняє до зменшення ступеня їх чистоти. Чому?).

Кристали, які утворились після охолодження розчину, фільтрують і віджимають на лійці Бюхнера, вставленій у склянку Бунзена (рис. 19а). Бензойну кислоту висушують на повітрі, а потім визначають температуру її плавлення. Якщо точка плавлення відповідає даним

довідника, можна вважати речовину чистою. Інакше перекристалізацію слід повторити.

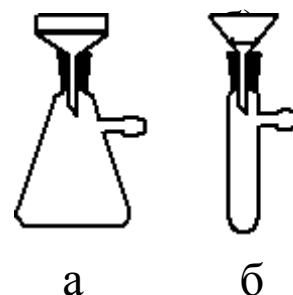
Виконуючи роботу, потрібно пам'ятати, що бензойна кислота має подразнюючу дію на шкіру й слизові оболонки дихальних шляхів.

2. Методика перекристалізації напівмікроречовини. У плоскодонну конічну колбу місткістю 50-100 мл вставляють невелику конічну лійку так, щоб її вінця виступали над горловиною колби, і наливають 3-5 мл вибраного для перекристалізації розчинника. У лійку кладуть складчастий фільтр, колбу закріплюють у лапці штатива й нагрівають до кипіння на гарячій водяній або піщаній бані. При цьому лійку знизу обігривають пари киплячого розчинника. В іншій колбі (з приладу для перекристалізації із зворотним холодильником – рис. 18) під час кипіння розчинюють речовину у вибраному розчиннику. В разі необхідності використовують активоване вугілля або інший сорбент для домішок. Гарячий розчин очищеної речовини виливають по паличці, як під час звичайної перекристалізації, маленькими порціями на фільтр. Лійка й частково фільтр омиваються парами киплячого розчинника, що перебуває у колбі. Якщо використовувати такий спосіб фільтрування, не відбувається часткової кристалізації речовини на фільтрі.

Якщо все-таки на фільтрі випадає осад речовини, то його змивають невеликою кількістю киплячого розчинника. Колбу з розчином охолоджують, а осад, який випав по охолодженні, фільтрують під вакуумом.

Для фільтрування під вакуумом малих кількостей речовин використовують звичайну конічну лійку зі

Рис. 19 – Прилади для фільтрування під вакуумом:
а) колба Бунзена з лійкою Бюхнера;
б) пробірка з відводом та лійка з «гвіздочком»



вставленим у неї скляним «цвяхом» і покритим кружком фільтрувального паперу за діаметром дещо більшим, ніж капелюшок «цвяха» (рис. 19б). По краю фільтра роблять невеликі надрізи. Лійку вставляють на гумовій пробці у товстостінну пробірку з відведенням – «пальчик» або маленьку колбу Бунзена чи Вюрца і, змочивши фільтр розчинником, присмоктують його до «цвяха», підключивши до приладу водоструминний насос, та фільтрують. В особливих випадках замість фільтрувального паперу використовують азбест, вату (звичайну або скляну, склотканину) та інші матеріали.

3. Методика перекристалізації напівмікрокількостей речовин із застосуванням ампули. Кристалізацію напівмікрокількостей речовин можна проводити із застосуванням ампули, виготовленої з легкоплавкої пробірки діаметром 10-12 мм і завдовжки 70-80 мм (рис. 20). Діаметр відтягнутого кінця ампули складає 2–3 мм, а довжина – 80–100 мм. Відтягнуту частину дугоподібно згинають під кутом 45–60°. Як фільтрувальний матеріал використовують ватний тампон, вставлений у кінчик ампули. Ампулу з

тампоном обережно нагрівають, а потім, не охолоджуючи її, вузький кінець опускають у пробірку з 1–2 мл чистого розчинника. Під час охолодження в ампулу зтягується розчинник. У іншу пробірку поміщають 0,1–0,2 г речовини й розчинник, закривають пробкою з трубкою, що служить повітряним холодильником, і розчиняють речовину під час нагрівання. Одночасно ампулу з розчинником обережно нагрівають до кипіння (при цьому розчинник випаровується та витісняє з неї повітря) і потім відтягнутим кінцем ампули з ватяним тампоном опускають в гарячий розчин очищеної речовини. Після цього ампулу охолоджують шматочками мокрого фільтрувального паперу. Ампула повільно охолоджується, розчин зтягується в неї (у результаті конденсації парів розчинника і, як наслідок, зниження внутрішнього тиску в ампулі) і, проходячи через ватяний тампон, очищується від великих нерозчинних домішок. Під час охолодження ампули в ній випадають кристали. На відтягнутій частині ампули роблять надріз, відламують її і кристали фільтрують на мікролійці з «цвяхом» (рис. 19б).



Рис. 20.
Перекристалізація
в ампулі

Замість ампули можна використовувати пробірку, закриту гумовою пробкою зі вставленою в неї капілярною трубкою з внутрішнім діаметром 2–3 мм і зігнутою під кутом 40–60°. Ампулу також можна замінити пробіркою з пришліфованою або гумовою пробкою, спорядженою капілярною трубкою з внутрішнім діаметром 2–3 мм та зігнутою під кутом 40–60° і трубкою з медичним шприцем. Під час такої перекристалізації у

пробірку розчинник не поміщають – її не нагрівають, а вакуум створюють шприцем.

Сублімація (возгонка)

Деякі тверді органічні речовини під час нагрівання, минаючи рідкий стан, переходять в пароподібний стан, а під час охолодження пари утворюють тверду речовину.



Рис. 21. Сублімація бензойної кислоти.

Сублімації піддаються лише ті речовини, у яких пружність парів у твердому стані достатньо висока за температур нижчих за їх температури плавлення. Речовини малолеткі (які не сублімуються за атмосферного тиску або сублімуються дуже повільно) часто сублімуються під зменшеним тиском. Речовини під час сублімації слід нагрівати дуже обережно, оскільки навіть невеликий перегрів може зумовити швидке обвуглювання речовини. Сублімація не є універсальним методом очищення для всіх речовин, але для очищення хінонів, багатоядерних вуглеводнів, органічних кислот і деяких інших сполук цей метод дає чудові результати.

Методика сублімації бензойної кислоти або нафталіну. Хімічний стакан встановлюють на азбестовій сітці, насипають туди небагато забрудненої бензойної кислоти або нафталіну. Зверху стакан закривають колбою з холодною водою (рис. 21).

За слабого нагрівання на невеликому полум'ї пальника (електричній плитці, пісковій бані) відбувається сублімація, пари очищеної речовини конденсуються на дні колби у вигляді блискучих кристалів.

Дослід можна провести в спрощеному варіанті. Випробовувану речовину поміщають у фарфорову чашку, накривають її хімічною лійкою, кінець якої закривають ватою. Чашку встановлюють на сітку й обережно нагрівають на невеликому полум'ї, не допускаючи плавлення речовини. Пари сублімованої речовини конденсуються на холодних стінках лійки. По закінченні досліду чисту речовину переносять з поверхні лійки на папір або чашку Петрі.

Визначення температури плавлення (температури топлення)

Для твердої речовини температура плавлення є його характерною константою. Чиста речовина плавиться у вузькому температурному інтервалі – від десятих градусів до одного градуса. Присутність у речовині домішок знижує температуру плавлення одночасно зі збільшенням температурного інтервалу плавлення. Ці властивості використовують для встановлення ідентичності двох речовин (якщо одна з речовин відома). Змішують рівні кількості цих речовин (змішана проба) і визначають температуру плавлення суміші. Якщо температура плавлення суміші не змінюється порівняно з температурами плавлення кожного компонента, дві речовини – ідентичні. Якщо температура плавлення змішаної проби нижча за температуру плавлення складових

(депресія температури плавлення), то в суміші присутні дві різні речовини. Однак слід мати на увазі, що ізоморфні сполуки, навіть відмінні за своєю хімічною будовою, не виявляють депресії температури плавлення.

Визначають температуру плавлення в скляному капілярі з внутрішнім діаметром близько 1 мм і довжиною близько 40–50 мм, витягнутому на пальнику зі скляної трубки. Один кінець капіляра запаюють, обережно вносячи його збоку в полум'я газового пальника. На годинниковому склі подрібнюють перекристалізовану речовину за допомогою «цвяха» або скляної палички. Відкритий кінець капіляра опускають в речовину. Щоб перемістити речовину на дно капіляра й щільно утрамбувати його, капіляр з речовиною кілька разів кидають запаєним кінцем униз через скляну трубку завдовжки 70–90 см, поставлену вертикально на скло. Таким чином щільно набивають речовину стовпчиком заввишки 0,2–0,5 см.

Визначають температуру плавлення в приладі з подвійними стінками (рис. 22). Прилад складається з спеціальної круглodonної колби з довгою горловиною і вставленої в неї широкої пробірки, куди поміщають термометр з капіляром.

У довгогорлу круглodonну колбу наливають концентровану сульфатну кислоту (силіконове масло, дибутилфталат або гліцерин). Прилади, що містять вищезгадані рідини, можна нагрівати до 250 °С. Капіляр укріплюють на термометрі гумовим кільцем або тонким мідним дротом. Кінець капіляра повинен бути на рівні кульки термометра, бажано посередині. Потім закріплюють термометр з капіляром в шийці пробірки за допомогою гумової пробки, яка має додатковий отвір

(внутрішній простір колби повинен сполучатися з атмосферою – інакше колба може розірватися) (рис. 22).

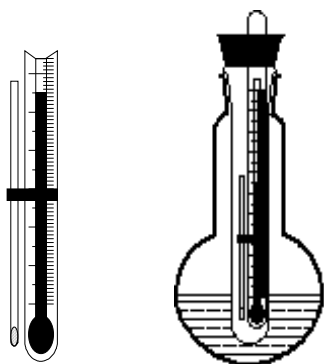


Рис. 22. Прилад для визначення температури плавлення

Є прилади, в яких внутрішня пробірка обігривається інакше, наприклад, спіральними електронагрівачами. За температур топлення вищих від $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ замість рідкого теплопровідного матеріалу виготовляють спеціальні соляні суміші з використанням селітр, які за кімнатної температури тверді, а за високих – прозорі рідини. Широке розповсюдження мають металеві блоки, які дозволяють досить швидко визначити наближене значення температури топлення. Висока точність визначення температури також можлива з використанням приладу Кофлера.

Техніка безпеки. Визначаючи температуру плавлення в приладах, що містять рідини, обов'язково слід надягати захисні окуляри або маски.

Прилади нагрівають так, щоб підвищення температури відбувалося на $5\text{--}10\text{ }^{\circ}\text{C}$ за хвилину, а поблизу температури плавлення – на $1\text{--}2\text{ }^{\circ}\text{C}$ за хвилину. Температурою плавлення даної речовини вважається температурний інтервал з моменту появи рідкої фази до повного розплавлення речовини. Чим речовина чистіше, тим цей інтервал вузьчий (для чистих речовин він складає $0,1\text{--}0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Методика визначання температури плавлення. У запаяний з одного кінця капіляр діаметром близько 1 мм і завдовжки близько 40–50 мм набивають випробовувану речовину. Речовину в капілярі рівномірно ущільнюють таким чином: капіляр кидають кілька разів у скляну трубку, поставлену вертикально на скляну пластину. Потім капіляр з речовиною прикріплюють до кульки термометра за допомогою гумового кільця (стовпчик речовини повинен бути на рівні середини ртутної кульки) і поміщують у прилад, зображений на рис. 22. Якщо температура плавлення відома, то спочатку прилад нагрівають зі швидкістю 5–6 °С за хвилину (до температури за 15–20 °С до початку плавлення), а потім швидкість нагріву не повинна перевищувати 1 °С за хвилину. Температурою плавлення вважають інтервал температур з моменту появи рідкої фази в капілярі до моменту зникнення твердої фази.

Запобіжні засоби.

Вмикати пальник для нагріву потрібно після того, як одягнені захисні окуляри. Необхідно стежити, щоб не було перегріву сірчаної кислоти – її бризки викликають важкі опіки.

Визначення температури кипіння для мікрокількостей за Сиволобовим

У широкий капіляр (запаяний з одного кінця) діаметром 3–4 мм і довжиною 4–5 см поміщують декілька крапель рідини. У нього вставляють вузький капіляр довжиною 7–8 см, запаяний з верхнього кінця.

Широкий капіляр прикріплюють до термометра за допомогою гумового кільця або тонкого дроту так, як це роблять, визначаючи температуру плавлення. Термометр із капілярами поміщають у прилад для визначення температури плавлення (у приладі як теплопровідна висококипляча рідина повинна бути не сульфатна кислота. Чому?) (рис. 23).

За повільного нагрівання з тонкого капіляра починають виділятися бульбашки повітря. Коли виділення бульбашок стає швидким, нагрівання припиняють, рідина охолоджується, і тоді відзначають температуру, за якої відбувається раптове припинення виділення бульбашок, – це температура кипіння. Дуже важливо не перегріти рідину: для цього близько температури кипіння (за 10–15 °С) прилад необхідно нагрівати повільніше.

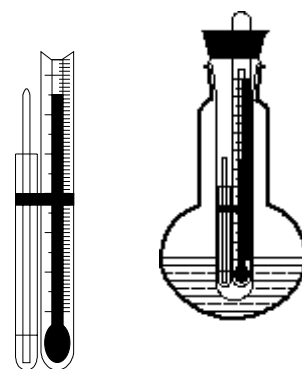


Рис. 23.
Визначення температури кипіння за Сиволобовим

Хроматографія

Хроматографія – один із методів розділення, аналізу та фізико-хімічного дослідження речовин, зокрема органічних речовин. Метод широко використовують тому, що він дозволяє досить легко та економно ідентифікувати органічні речовини і перевірити їх на чистоту. Хроматографія як метод ґрунтується на відмінності в швидкостях та характері руху концентраційних зон різних органічних речовин, які перебувають у рухомій фазі (елюенті) по шару нерухомої фази, яка виявляє

щодо елюента та органічних речовин сорбційні властивості (сорбент).

Рухома фаза залежно від агрегатного стану може бути газова (використовують інертні гази) або рідинна (використовують майже всі органічні розчинники, які хімічно не взаємодіють з поверхнею сорбенту), а тому розрізняють газову та рідинну хроматографію. Нерухома фаза може бути в тонкому плоскому шарі (хроматографія на папері; тонкошарова хроматографія – в незакріпленому шарі сорбенту, в закріпленому шарі сорбенту або за типом підкладки – на склі, на алюмінієвій фользі й т. ін.), а також у колонці (скляній або з іншого матеріалу).

Для органічної речовини або групи досліджуваних компонентів суміші (в разі розділення) найліпше підходить своя комбінація рухомої та нерухомої фази. Як сорбент використовують неорганічні матеріали (силікагель, оксид алюмінію, активоване вугілля та ін.), органічні полімерні матеріали природного (целюлоза та її модифікати) або синтетичного (поліаміди, лавсан та інші полімерні смоли) походження. Сорбент повинен мати на своїй поверхні рівномірний та однорідний розподіл активних центрів, за рахунок яких і відбувається сорбція. Поверхня сорбента може бути модифікованою шляхом нанесення сильно сорбованої речовини або шляхом хімічної взаємодії різних реагентів з його поверхнею, що дозволяє значно розширити діапазон можливостей хроматографії.

У лабораторіях органічного синтезу найчастіше використовують рідинну хроматографію (на папері, у закріпленому або незакріпленому тонкому шарі або колонковому). **Хроматографія на папері** належить до мікрометодів, її здебільшого використовують для аналі-

тичних цілей. Як нерухому фазу використовують спеціальний фільтрувальний папір, який має рівномірну структуру та високу чистоту – чисту целюлозу. Хроматографію на папері здійснюють у закритому посуді (ексикаторі, кристалізаторі, в закритих склянках із зашліфованими вінцями та ін.). **Хроматографію в тонкому шарі** використовують для аналізу та ідентифікації, іноді й для напівмікрокількісного виділення. Її виконують на спеціальних пластинках (скляних, алюмінієвих та ін.) з незакріпленим шаром сорбента (найчастіше використовують для виділення невеликих кількостей органічної речовини, при цьому нерухомою фазою є оксид алюмінію або силікагель) або із закріпленим шаром сорбенту на алюмінієвій підкладці (наприклад, «Silufol» – силікагель, закріплений крохмалем на алюмінієвій підкладці).

Техніка хроматографування на папері або в тонкому шарі. Розчин органічної речовини тонким капіляром наносять у певній точці від краю паперу (пластинки), яку відмічають як точку або лінію старту. Просушують папір (пластинку) і вносять в посудину з тонким шаром елюенту. Під час руху елюенту по нерухомій фазі відбувається розподіл компонентів суміші. Не допускаючи виходу елюенту на край паперу (пластинки), виймають, відмічають кінець руху рухової фази (фінішну лінію), сушать та розглядають під ультрафіолетовим промінням або, за необхідності (у разі відсутності кольору органічної речовини або люмінесценції), проявляють, зрошуючи розчинами реагентів, концентрованою сульфатною кислотою чи вносять на декілька секунд у пари йоду.

Положення плям речовин по закінченні хроматографування характеризується значеннями R_f (Ratio of fronts – відношення фронтів):

$$R_f = L : L_s,$$

де L – відстань від лінії (точки) старту речовини до середини плями після хроматографування та проявлення, а L_s – відстань, яку пройшов фронт розчинника від лінії старту до фінішної лінії. Незважаючи на той факт, що R_f суттєво залежить від підбраної пари рухомої та нерухомої фази, температури та ін., якщо стандартизувати умови підготовки та проведення хроматографії речовини, то R_f – характеристична величина для даної речовини. Тому цю величину досить часто наводять як довідкову з метою ідентифікації. Хроматографування невідомої речовини часто проводять з паралельним нанесенням сполуки відомої будови зі встановленим значенням R_f (сполука - свідок) – з метою коригування R_f до стандартних умов. Хроматографування реакційних сумішей виконують зі свідками – вихідними реагентами.

Хроматографічний аналіз модельної суміші водорозчинних вітамінів на пластинках із закріпленим шаром «Silufol».

Реактиви та матеріали: розчин модельної суміші вітамінів (тіамін, піридоксол, аскорбінова кислота, рибофлавін, нікотинова кислота) по 2,5–3 мг/мл в 50 %-му етиловому спирту, розчинник I – суміш бензол-метанол-ацетон-оцтова кислота (14 : 4 : 1 : 1), розчинник II

– суміш бензол-метанол-ацетон-оцтова кислота (11 : 7 : 1 : 1), пластинки «Silufol» (розміром 150 x 150 мм).

Устаткування: мікропіпетки, камера для хроматографування, джерело УФ-променів.

Багато провести двомірне хроматографування. Для цього в одному із кутів пластинки «Silufol» на відстані 15–20 мм від кожного боку мікропіпеткою наносять краплю (близько 4–5 мкл) розчину суміші вітамінів, дають розчиннику випаруватися і хроматографують у розчиннику I, зупиняючи переміщення розчинника на відстані 15–20 мм від верху пластинки (пластинку опускають у розчинник одним боком, біля якої була нанесена крапля). Пластинку сушать і проводять хроматографування з використанням розчинника II (пластинку опускають у розчинник суміжним боком до попереднього). Закінчивши хроматографування, пластинку сушать і в УФ-променях виявляють плями вітамінів, використовуючи значення R_f вітамінів – тіаміну, піридоксолу, аскорбінової кислоти, рибофлавіну, нікотинової кислоти (розчинник I – 0; 0,17; 0,48; 0,53; 0,68 відповідно; розчинник II – 0; 0,60; 0,16; 0,22; 0,44 відповідно).

Хроматографічний поділ суміші азобензолу та о-нітроаніліну на колонці з оксидом алюмінію

У колонку наливають суспензію 10–20 г оксиду алюмінію в 40 мл CCl_4 . Дають осісти оксиду алюмінію (для щільнішого осідання нерухомої фази постукують по колонці паличкою). Потім відкривають кран для витікання CCl_4 . Рідина повинна витікати з колонки зі швидкістю 1–2 краплі в секунду. Коли рівень CCl_4

досягне верхнього тампону, в колонку вливають розчин 0,2 г суміші азобензолу та о-нітроаніліну у 15 мл CCl_4 .

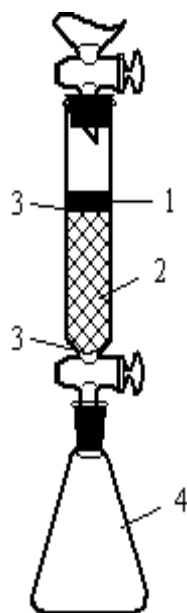


Рис. 24.

Прилад для колонкового хроматографування

- 1 – розчинник (елюент);
- 2 – Al_2O_3 ;
- 3 – верхній та нижній тампони;
- 4 – приймач для елюату

Речовина фіксується на Al_2O_3 у верхній частині колонки, а потім, у міру витікання елюату, у колонці створюються дві забарвлені зони: зверху темно-жовта – о-нітроаніліну, а нижче – світло-жовта азобензолу. Коли рівень елюенту опуститься до верхнього тампону, в колонку додають невеликими порціями (по 5–10 мл) чистий елюент – CCl_4 . Після того як забарвлений розчин азобензолу перейде в приймач, а із колонки почне витікати чистий CCl_4 , приймач замінюють і хроматографування продовжують. Щоб прискорити хроматографування та зекономити елюент, можна замінити його на більш активний. Для цього, коли рівень елюенту опуститься до верхнього тампона, в колонку додають 5 мл CHCl_3 і потім продовжують промивати останнім розчинником (потрібно ще близько 40 мл CHCl_3). Останній елюат збирають в окремий приймач. Розхід елюентів залежить від активності Al_2O_3 .

Розчини з обох приймачів випарюють до сухого залишку, а потім визначають масу виділених речовин та температуру топлення: довідкові дані – азобензол плавиться за температури 68

°С, а о-нітроанілін – 71 °С.

Розраховують вихід.

Контрольні питання та індивідуальні завдання

1. Які фізичні константи характеризують органічні сполуки та вказують на можливість виділення їх у чистому вигляді?

2. Як за допомогою фізичних констант можна охарактеризувати індивідуальність і чистоту органічних речовин?

3. Чому до рідини, яку планують переганяти, у колбу для простої перегонки додають «кип'ятильники»? Як вони «діють»?

4. Чому, визначаючи температуру кипіння органічної речовини, необхідно знати атмосферний тиск у лабораторії у цей момент?

5. Чому під час нагрівання рідини, у момент досягнення температури кипіння, вся рідина випаровується поступово, а не миттєво?

6. З якою метою використовують «змішану пробу» визначаючи $T_{пл}$? Чи завжди її результат дає категоричну відповідь?

7. Які вимоги слід висувати до розчинника для перекристалізації?

8. Який хімічний посуд необхідний для очищення кристалічної речовини:

а) від механічних домішок;

б) від малих домішок органічної речовини?

9. Коли використовують перегонку з водяною парою? У чому сутність методу?

10. Назвіть основні сучасні методи виділення та ідентифікації органічних сполук.

11. Чому хроматографія є одним із найважливіших методів розділення, аналізу та фізико-хімічного дослідження органічних речовин?

12. Які сорбенти використовують у хроматографічних процесах?

13. Які види електромагнітного випромінювання використовують для фізико-хімічних досліджень органічних сполук? За допомогою яких приладів визначають здатність органічних речовин до взаємодії з електромагнітним випромінюванням?

14. Які процеси відбуваються у речовині під час поглинання:

а) ультрафіолетового й видимого світла;

б) інфрачервоного світла;

в) випромінювання в радіочастотному діапазоні?

Які прилади використовують для вищезазначених фізико-хімічних досліджень органічних сполук? Опишіть принципи побудови таких приладів.

15. Чим принципово відрізняється мас-спектрометрія від УФ-, ІЧ- і ЯМР-спектроскопії?

Яка будова мас-спектрометрів?

Лабораторне заняття № 5

Тема заняття: Алкани і циклоалкани

Мета роботи: експериментально отримати метан, вивчити його хімічні властивості; вивчити реакційну здатність алканів та циклоалканів

Теоретичний мінімум (завдання для самопідготовки та аудиторної роботи викладача зі студентами):

Алкани. Гомологічний ряд, номенклатура та ізомерія алканів, алкільні радикали. Електронна й просторова будова алканів, довжина зв'язків і валентні кути. Поворотна ізомерія, конформації та їх відносні енергії, формули Ньюмена. Спектральні характеристики алканів: спектри УФ, ІЧ, ПМР та ^{13}C -ЯМР.

Методи синтезу: гідрування ненасичених вуглеводнів, відновлення різних класів органічних сполук, реакція Вюрца, декарбоксілювання й електроліз солей карбонових кислот, гідроліз магній- і літійорганічних сполук.

Хімічні властивості алканів. Гомолітичний тип розриву зв'язку. Вільні радикали. Первинний, вторинний, третинний радикали. Механізм ланцюгових вільнорадикальних реакцій заміщення в алканах: галогенування, сульфохлорування та нітрування. Окиснення, дегідрування, крекінг, ізомеризація, піроліз алканів. Різниця в реакційності алканів за первинним, вторинним та третинним положенням. Промисловий синтез ацетилену, ціановодню, сірководню, синтез-газів, ПАР.

Циклоалкани. Класифікація й номенклатура, структурна ізомерія. Методи синтезу насичених циклів. Гідрування ароматичних вуглеводнів. Просторова будова циклоалканів. Конформації циклогексану та його похідних: крісло, човен (ванна), твіст-форма, екваторіальні й аксіальні зв'язки, геометрична ізомерія похідних циклогексану. Відносна стійкість циклів.

Хімічні властивості циклобутану, циклопентану й циклогексану.

Поліциклічні насичені вуглеводні. Номенклатура й типи біциклічних систем: сполуки з ізольованими циклами, спірани, конденсовані й місткові системи, катенани, ротаксани, вузли. Декаліни. Уявлення про природні моно- й поліциклічні системи терпенів і стероїдів: ментол, борнеол, камфора, холестерин.

Література: [5] – с. 34–56, 308–326; [6] – с. 91–117, 348–360; [9] – с. 201–228, 565–594; [10] – с. 86–101, 159–175; [12] – с. 50–68, 274–295; [18] – с. 84–94, 123–134.

Пізнавальні досліди

Реактиви: зневоднений ацетат натрію, гідроксид натрію, оксид кальцію, вапняна або баритова вода, бромна вода, гексан, октан, ізооктан, циклогексан, кислоти (сульфатна, нітратна), колекція алканів та циклоалканів.

Досліди 1 та 2 розраховані на групове виконання за участю лаборанта, а 3–8 – на індивідуальне виконання.

1. Отримання метану. У фарфоровій ступці розтирають 2–3 г зневодненого ацетату натрію з такою ж кількістю натронного вапна (суміш NaOH і CaO). Суміш вносять у пробірку (1), закриту пробкою з газовідвідною зігнутою (Z-подібною) трубкою. Пробірку закріплюють лапкою на штативі. Вільний кінець газовідвідної

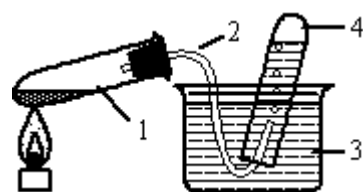


Рис. 25. Прилад для одержання метану.

трубки (2) опускають у кристалізатор з водою (3), а пробірку повільно, рівномірно нагрівають. Спочатку виділяються бульбашки повітря, а потім – метану, який збирають у пробірку (4). (З метою **безпечного виконання досліду 2** бажано бульбашки, які проходять через воду в кристалізаторі, перевіряти на наявність метану, підпалюючи їх на виході з води. Тільки тоді, коли вони загоряються, збирають метан в пробірку.) Для цього її наповнюють до вінців водою, закривають пальцем отвір, перевертають догори дном і, опустивши в кристалізатор з водою, відкривають над газовідвідною трубкою та збирають метан. Закінчивши наповнення пробірки метаном, спочатку виймають газовідвідну трубку з кристалізатора, а потім припиняють нагрівання (прибирають пальник). ***Якщо не виконати останню вимогу, це спричинить те, що холодна вода буде затягнута в гарячу пробірку й остання трісне.***

2. Горіння метану. Метан у пробірці запалюють (під час горіння метану в пробірку підливають воду, яка витісняє метан). Спостерігають та відзначають характер полум'я. По закінченні горіння в пробірку швидко додають вапняну або баритову воду.

Зробіть висновки. Напишіть та проаналізуйте рівняння хімічних реакцій в дослідах 1 та 2.

3. Відношення алканів до бромної води. До гексану (0,5–1 мл) додають таку ж кількість бромної води й інтенсивно перемішують, не закриваючи пробірку. Чи знебарвлюється бромна вода?

4. Бромовання алканів. У дві пробірки поміщають по 2–3 мл гексану (або октану), додають у кожну по 3–4 краплі розчину броду в чотирихлористому вуглецю та добре перемішують. Одну розміщують в темному місці або закривають чорним папером, а другу поміщають

перед джерелом УФ-світла. Через рівні проміжки часу (від 10 до 30 хвилин – залежно від потужності джерела світла) порівнюють забарвлення сумішей у пробірках та роблять висновки.

5. Відношення алканів до окислювачів. До гексану (0,5–1 мл) додають невелику кількість водного розчину перманганату калію та енергійно струшують. Спостерігають та пояснюють спостережене.

Дослід можна виконати на предметному склі: наносять на невеликій відстані одну від одної по краплі концентрованого розчину перманганату калію та вазелінового масла і скляною паличкою ретельно змішують. Що при цьому спостерігаємо?

Переносять предметне скло під тягу, одягають засоби захисту (захисні окуляри, щиток тощо), скло злегка нагрівають для випарування води, додають до суміші 2–3 краплі концентрованої сульфатної кислоти, ретельно перемішують та обережно підігрівають. Що при цьому спостерігаємо?

6. Дія концентрованої сульфатної кислоти на алкани. До 0,5–1 мл гексану додають таку ж кількість концентрованої сульфатної кислоти. Вміст пробірки енергійно (*але обережно*) перемішують. Пояснюють, чому не відбувається взаємодія. Що необхідно для проходження реакції?

Дослід можна виконати на предметному склі: наносять на невеликій відстані одну від одної по краплі сульфатної кислоти та вазелінового масла та скляною паличкою ретельно змішують. Що при цьому відбувається?

7. Дія концентрованої нітратної кислоти на алкани. Дослід проводять аналогічно до попереднього,

але з концентрованою нітратною кислотою. Зробіть висновки.

8. Реакційна здатність циклоалканів. На чотирьох предметних скельцях поміщують чотири краплі циклогексану, на першому склі поруч з першою краплею поміщують краплю концентрованого розчину перманганату калію, на другому – краплю бромної води, на третьому – краплю концентрованої сульфатної кислоти, на четвертому – концентрованої нітратної кислоти. Чистими скляними паличками (для кожної пари своя паличка) змішують краплі.

Чи є відмінності в реакційній здатності алканів та циклоалканів?

9. Органолептичні характеристики алканів та циклоалканів. Визначте та запам'ятайте запах речовин, які є в колекції.

Опишіть в лабораторному журналі хімічні процеси, які протікають під час виконання дослідів 1–9, та поясніть особливості хімічної поведінки алканів та циклоалканів.

Контрольні питання та індивідуальні завдання

1. Яким чином можна добути за реакцією Вюрца 2-метилбутан.

2. Напишіть структурні формули ізомерів гептану, назвати їх за правилами раціональної номенклатури та номенклатури IUPAC. Чи будуть вони відрізнятися за реакційною здатністю в реакціях хлорування та сульфування?

3. Обґрунтуйте різницю в швидкості бромовання:

а) метану й ізобутану; б) етану й метилізопропілметану; в) ізопентану й неопентану.

4. За допомогою яких реактивів можна встановити, що алкани стійкі до дії окислювачів? Як необхідно змінити умови, щоб окислювання алканів відбувалося? Наведіть приклади промислового окислення парафінів.

5. За яким механізмом відбувається реакція бромовання етану?

6. Які продукти можуть утворитися під час бромовання:

а) бутану; б) пентану; в) гексану?

7. Наведіть схеми, умови та механізм реакції ізобутану:

а) з $\text{Br}_2(h\nu)$; б) із концентрованою сульфатною кислотою; в) із розведеною нітратною кислотою (під час нагрівання й під тиском).

8. Наведіть схеми, умови та механізм реакції дитретбутилметану:

а) з AlCl_3 (під час нагрівання $500\text{--}600\text{ }^\circ\text{C}$ й під тиском); б) із $\text{SO}_2 + \text{Cl}_2(h\nu)$;

в) із розведеною нітратною кислотою (під час нагрівання й під тиском).

9. У чому полягає різниця між термічним і каталітичним крекінгами? Пояснити ці процеси, використовуючи механізм протікання реакцій. Запишіть відповідні реакції на прикладі вуглеводню $\text{C}_{18}\text{H}_{38}$.

10. Запишіть структурні формули всіх ізомерних сполук складу C_7H_{16} і назвіть їх за правилами раціональної номенклатури та номенклатури IUPAC.

11. Що таке клатратні сполуки? Чи можна, використовуючи цей підхід, розділити суміші:

а) метану й етану; б) н-октану й 2,2,3,3-тетраметилбутану.

12. Назвіть вуглеводні, які можливо отримати за реакцією Кольбе:

а) із пропіонату натрію; б) ацетату натрію; в) ізовалеріату натрію.

13. Напишіть реакції повного окислення:

а) пропану; б) пентану; в) неогексану; г) декану.

14. Вкажіть, яка структурна формула вуглеводню C_6H_{14} , якщо під час нітрування його за Коноваловим як головний продукт утворюється:

а) третинна нітросполука; б) вторинна нітросполука.

15. Чому алкани раніше називали парафінами? Під дією яких факторів (фізичних факторів, хімічних реагентів) алкани втрачають свою відносну інертність й утворюють велику кількість важливих продуктів? Відповідь наведіть, використовуючи структурні формули та схеми реакцій.

16. Які фактори впливають на хімічні властивості циклопропану, циклобутану, циклопентану й циклогексану?

17. Які технічно важливі продукти можна отримати під час термічного ($100\text{--}160\text{ }^\circ\text{C}$) окислення октадекана киснем повітря? Які речовини прискорюють процес?

18. На прикладі ізомерів пентану пояснити різницю в реакційності алканів за первинним, вторинним та третинним положенням.

19. Яким чином із природного газу можливо здійснити промисловий синтез:

а) ацетилену; б) ціановодню; в) сірководню; г) синтез-газів; д) ПАР.

20. На прикладі ізомерів бутану показати механізм ланцюгових вільнорадикальних реакцій заміщення в алканах: галогенування, сульфохлорування та нітрування.

Лабораторні заняття № 6–7

Тема заняття: Ненасичені сполуки аліфатичного ряду. Ароматичні сполуки

Мета роботи: експериментально вивчити деякі методи синтезу та хімічні властивості алкенів, алкінів та аренів.

Теоретичний мінімум (програмні питання, винесені на самопідготовку та аудиторну роботу студентів з викладачами):

Алкени. Номенклатура, Z, E-(цис-, транс-)ізомерія. Електронна будова й геометрична ізомерія алкенів. Уявлення про sp^2 -гібридизацію. Фізичні властивості алкенів.

Способи утворення подвійного зв'язку: дегідрування алканів, часткове гідрування алкінів, дегідрогалогенування й правило Зайцева, дегалогенування, дегідратація спиртів та інші.

Хімічні перетворення алкенів: гідрування, ізомеризація, алкілування; приєднання електрофільних реагентів до зв'язку $C=C$: кислот, галогеноводнів, води, галогенів (правило Марковникова, пероксидний ефект – за Карашем); оксосинтез; окисні перетворення алкенів: епоксидування (реакція Прилежаєва), цис- і транс-гідроксилування (реакція Вагнера), розщеплення зв'язку, озоноліз. Механізм електрофільного приєднання до ненасичених систем, σ - та π -комплекси. Полімеризація алкенів (радикальна, катіонна, аніонна), механізми реакцій.

Алкадієни. Номенклатура, класифікація та ізомерія. Електронна будова: кон'югація кратних зв'язків (π , π -кон'югація), уявлення про делокалізовані π -МО кон'югованих дієнів. Найважливіші 1,3-дієни і способи їх одержання.

Хімічні властивості 1,3-дієнів: каталітичне гідрування, електрофільне приєднання галогенів і галогеноводнів, дієновий

синтез (реакція Дільса – Альдера), полімеризація 1,3-дієнів. Природний та синтетичний каучук. Гутаперча. Синтез Лебедева, синтез Фаворського. Вулканізація каучуку.

Поняття про ізопреноїди. Терпени: моно-, сексві-, ди- та тритерпени. Характеристика терпенів залежно від вуглецевого скелету: ациклічні, моноциклічні, біциклічні та поліциклічні терпени.

Алкіни. Номенклатура та ізомерія алкінів. Електронна будова, sp-гібридизація. Способи утворення потрійного зв'язку. Карбідний і піролітичний методи одержання ацетилену.

Хімічні властивості алкінів: каталітичне гідрування, реакція Кучерова, приєднання спиртів, карбонових кислот, галогеноводнів, ціановодню, реакції Фаворського і Реппе на основі ацетилену та ін. Оксосинтез з використанням алкінів. Нуклеофільне приєднання до потрійного зв'язку. Перетворення ацетилену на вінілацетилен. Кислотні властивості термінальних ацетиленових вуглеводнів та реакції за участю ацетиленідів металів, реактиви Йоцича.

Ароматичні вуглеводні (арени). Бензол і його гомологи: толуол, ксилоли, кумол та ін. Номенклатура та ізомерія. Фізичні властивості й основні спектральні характеристики бензолу і його гомологів.

Електронна будова бензольного кільця й хімічні властивості бензолу: відносна стійкість до окиснення, схильність до реакцій заміщення. Поняття про ароматичність, правило Хюккеля. Реакції ароматичного електрофільного заміщення: сульфування, нітрування, галогенування, алкілування, ацилювання. Вплив замісників у бензольному кільці на ізомерний склад продуктів і швидкість реакції. Правила орієнтації (орієнтанти I та II роду, узгоджена та неузгоджена орієнтація) і їх теоретичне обґрунтування.

Алкілбензоли. Способи одержання з використанням алкілування і ацилювання, реакція Вюрца – Фіттіга. Хімічні властивості алкілбензолів. Реакції електрофільного заміщення в бензольному кільці й особливості орієнтації у цих реакціях. Окиснення бічного ланцюга. Стирол, фенілацетилен.

Дифеніл- і трифенілметан. Ди- та трифенілметанові барвники. Стилбен, толан.

Дифеніл, способи його одержання, будова. Уявлення про вплив замісників на легкість взаємного обертання і ступінь копланарності бензольних кілець та залежність кон'югації π -електронних систем від ступеня копланарності бензольних ядер. Ароматичність дифенілу, реакції електрофільного заміщення. Терфеніл, кватерфеніл.

Нафталін. Номенклатура та ізомерія похідних нафталіну, його електронна будова й ароматичність. Хімічні властивості нафталіну. Тетралін, декалін.

Багатоядерні лінійні та ангулярні ароматичні сполуки. Фенантрен. Антрацен. Номенклатура та ізомерія похідних. Електронна будова й ароматичність. Синтез антрацену. Антрацен у дієновому синтезі. Барвники на основі антрацену. Реакції гідрування, окиснення, електрофільного приєднання й заміщення фенантрени. Поняття про природні сполуки з ядром фенантрени. Полібензоли: пірен, перилен, коронен, геліцен. Бензантрацен та бенз/а/пірен: поняття про канцерогенні сполуки.

Література: [5] – с. 111–162, 327–366, 440–460, 491–496; [6] – с. 118–154, 360–386, 479–516; [9] – с. 229–280, 595–630; [10] – с. 102–158, 176–217; [12] – с. 69–104, 296–324, 411–452; [18] – с. 94–123, 144–199.

Пізнавальні дослідження з ненасиченими сполуками

Реактиви: етиловий спирт, сульфатна кислота (концентрована), оксид алюмінію, аміачний розчин оксиду аргентуму, аміачний розчин оксиду купруму (I), бромна вода, 0,01- та 1 %-й розчини KMnO_4 , карбід кальцію, скипидар, 1 %-й розчин йодистого калію, 1 %-й розчин крохмалю.

1. Одержання етилену. Етилен здобувають у приладі, який зображено на рис. 26. У пробірку (1), закріплену на штативі, наливають 1 мл етилового спирту та обережно додають 3 мл концентрованої сульфатної кислоти. Додають невелику кількість оксиду алюмінію (як каталізатор), маленький шматочок пемзи (кераміки) для рівномірного кипіння суміші та закривають пробірку пробкою, в яку вставлена вузьким кінцем хлоркальцієва трубка (2), що містить натронне вапно (для поглинання диоксиду сульфуру та вуглекислого газу). Широкий кінець хлоркальцієвої трубки закривають пробкою з газовідвідною трубкою (3). Вміст пробірки обережно підігрівають. Спочатку із пробірки буде витіснятися повітря, а потім – виходити чистий етилен, який використовують у дослідах 2–4. Для цього етилен пропускають у пробірку з бромною водою, а потім – з водним розчином KMnO_4 . Підпалювати газ, що виходить з газовідвідної трубки або наповнювати й підпалювати у пробірці досить **небезпечно**, для цього використовують спеціальні міцні циліндри з додатковим захистом.

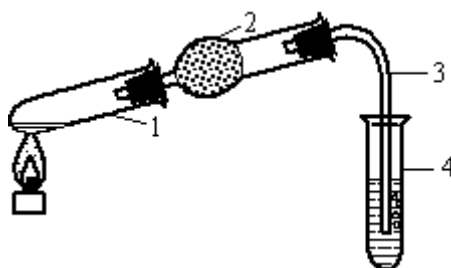


Рис. 26. Прилад для добування етилену.

- 1 – пробірка із сумішшю спирту та сульфатної кислоти;
- 2 – хлоркальцієва трубка; 3 – газовідвідна трубка;
- 4 – пробірка для бромної води або розчину KMnO_4

2. Горіння етилену. Горіння етилену можна безпечно спостерігати на виході **окремих бульбашок газу** з води. Для цього потрібно пробірку 4 замінити на широкий стакан з водою та продовжити нагрівання. Окремі бульбашки газу підпалюють скіпкою, що тліє. Етилен згорає світним полум'ям. Поясніть це явище.

3. Відношення етилену до бромної води. В пробірку наливають 1–2 мл бромної води і пропускають в неї етилен до повного знебарвлення. Поясніть та опишіть явище.

4. Відношення етилену до окисників. Етилен пропускають через 0,01 %-й розчин перманганату калію, підкисленого сульфатною кислотою, до знебарвлення розчину.

Проведіть аналогічні досліди: а) з 0,01 %-м розчином перманганату калію без підкислення; б) з 0,01 %-м розчином перманганату калію, додавши в нього декілька крапель 10 %-го розчину гідрокарбонату натрію.

5. Добування ацетилену. Ацетилен можна отримати, використовуючи прилад, зображений на рис. 26. У пробірку наливають 3–5 мл води, швидко вкидають декілька невеликих шматочків карбїду кальцію та закривають прилад. Ацетилен, який виділяється з газовідвідної трубки, використовують для вивчення його хімічних властивостей (досліди 6–10).

6. Горіння ацетилену. Горіння ацетилену можна безпечно спостерігати на виході **окремих бульбашок газу** із води, замінивши пробірку 4 на широкий стакан з водою, як у досліді 2. Окремі бульбашки газу підпалюють скалкою, що тліє. Ацетилен згорає кіптявим полум'ям. Поясніть це явище.

7. Відношення ацетилену до окисників. Ацетилен пропускають через 0,01%-й розчин перманганату калію, підкисленого сульфатною кислотою, до знебарвлення розчину. Проведіть такий же дослід, але без підкислення. Поясніть явища.

8. Відношення ацетилену до бромної води. В пробірку з бромною водою пропускають ацетилен до повного знебарвлення розчину, що свідчить про здатність ацетилену до реакції приєднання.

9. Одержання ацетиленіду аргентуму. Ацетилен пропускають у пробірку з аміачним розчином оксиду аргентуму (об'єм 1–2 мл). Утворюється коричневий осад ацетиленіду аргентуму – $\text{Ag-C}\equiv\text{C-Ag}$. Ацетиленіди в сухому стані вибухонебезпечні, тому, закінчивши дослід, у розчин з осадом додати розчин хлоридної кислоти. Спостерігайте за ходом розчинення осаду та зробіть висновок про те, бульбашки якого газу виділяються з розчину.

10. Добування ацетиленіду купруму (I). У пробірку наливають 1–2 мл аміачного розчину оксиду купруму (I) і пропускають крізь нього ацетилен. Утворюється червоний осад ацетиленіду купруму (I) – $\text{Cu-C}\equiv\text{C-Cu}$. Досліджувати осад *небезпечно*, а тому його потрібно розкласти, додаючи розчин сильної кислоти (хлоридної або сульфатної).

11. Взаємодія скипидару з бромною водою. У пробірку вносять 1–2 мл скипидару і, струшуючи, додають бромну воду до повного знебарвлення суміші. Поясніть, чому відбувається цей процес.

12. Взаємодія скипидару з розчином перманганату калію. У пробірку поміщають 1–2 мл скипидару і, струшуючи, додають злегка підкислений 1 %-й розчин

перманганату калію. Що відбувається під час досліду і чому?

13. Виявлення пероксидних сполук у скипидарі. Під час зберігання скипидар утворює пероксидні сполуки, які можна виявити за допомогою йодистого калію та крохмалю.

У пробірку наливають 1–2 мл скипидару, додають по декілька крапель 1 %-го розчину йодистого калію та 1 %-го розчину крохмалю. Суміш енергійно струшують і спостерігають утворення синього розчину в результаті виділення вільного йоду та його взаємодії з крохмалем.

Опишіть хімічні процеси, які відбуваються в дослідах 1–13, та зверніть увагу на особливості хімічної поведінки ненасичених сполук.

Досліди з ароматичними сполуками

Реактиви: бензол, толуол, нафталін, розчини KMnO_4 – 0,1н і 0,1 %-й, розчин бром у CCl_4 , сульфатна кислота (конц.), нітратна кислота (конц.).

1. Добування бензолу. В пробірку вносять попередньо розтерту у фарфоровій ступці суміш із 0,5 г бензоату натрію (або бензоату кальцію) та 1 г натронного вапна, додають близько 1 г залізних ошурок, струшуючи, перемішують, закривають гумовою пробкою з газовідвідною трубкою, кінець якої опускають у пробірку з холодною водою (бажано також додати декілька шматочків льоду). Пробірку з реакційною сумішшю спочатку обережно, а потім досить сильно нагрівають. На поверхні пробірки з холодною водою збира-

ється масляниста рідина. Закінчуючи дослід, потрібно попередньо прибрати пробірку з холодною водою, а потім закінчити нагрівання пробірки з реакційною сумішшю. Опишіть запах рідини, її колір, дослідіть її горючість.

2. Горіння бензолу. В фарфорову чашку внесіть 1–2 краплі бензолу й підпаліть його (дослід проводьте під тягою!). Складіть рівняння горіння бензолу. Чому бензол горить кіптявим полум'ям?

3. Дія на бензол бромної води і перманганату калію. У дві пробірки наливають по 0,5 мл бензолу; у першу доливають 1 мл бромної води; у другу – 1 мл 1%-го водного розчину перманганату калію. Вміст пробірок енергійно збовтують. Зробіть висновок відносно розчинності бензолу у воді. В першій пробірці спостерігаємо перехід броду із води в бензол. Чому бром краще розчиняється в бензолі? Чи змінюється колір у пробірках?

4. Окислення толуолу в лужному середовищі.

У пробірку поміщають суміш 0,5 мл толуолу і 0,5 мл 0,1 %-го розчину перманганату калію з содою. Суміш, постійно збовтуючи, нагрівають на водяній бані. Рожеве забарвлення розчину поступово зникає, перетворюючись на буре. Які продукти утворюються в результаті цієї реакції?

5. Окислення бічних ланцюгів гомологів бензолу KMnO_4 у кислому середовищі. У пробірку з 5 краплями води поміщають 1 краплю 0,1 н. KMnO_4 і 1 краплю конц. H_2SO_4 . Додають 1 краплю толуолу $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ й, енергійно струшуючи, нагрівають над полум'ям пальника. Які зміни спостерігають під час нагрівання?

6. Отримання бромбензолу (дослід проводять у витяжній шафі). У пробірку з 1 мл бензолу додають

1 мл 10 %-го розчину бром у чотирихлористому вуглеці й вносять на кінчику ножа небагато знежирених залізних ошурків. Суміш нагрівають на киплячій водяній бані протягом 5 хвилин, а потім вміст пробірки виливають у стакан з водою. Бромбензол збирається на дні стакана у вигляді важкого маслоподібного продукту.

7. Отримання бензолсульфокислоти. У пробірку поміщають 0,5 мл бензолу і 0,5 мл концентрованої сульфатної кислоти. Вміст пробірки нагрівають на водяній бані до отримання однорідного розчину, а потім виливають у пробірку з водою. Якщо сульфонування закінчене, утворюється прозорий розчин.

8. Нітрування толуолу. У пробірку поміщають 3 краплі концентрованої сульфатної кислоти та 2 краплі концентрованої нітратної кислоти, додають 2 краплі толуолу, обережно перемішують, струшуючи пробірку, протягом 2–3 хвилин та обережно нагрівають на полум'ї газового пальника або електроплитці (із закритим нагрівальним елементом). Через деякий час вміст пробірки охолоджують, а потім виливають у пробірку, яка містить приблизно 10 краплин води. Збовтавши вміст пробірки, обережно визначають запах продукту реакції – нітротолуол має запах, який нагадує запах гіркої мигдалю. (Аналогічну реакцію можна провести з бензолом, але потрібно мати на увазі, що реакція протікає більш повільно, а синтезований нітробензол більш токсичний, ніж нітротолуол. Синтез динітробензолу протікає в інших умовах – дивись лабораторну роботу № 13, дослід 2).

9. Сублімація нафталіну. У суху пробірку поміщають 0,5–1 г нафталіну й обережно нагрівають нижню частину пробірки, доводячи нафталін до плав-

лення. На холодних стінках верхньої частини пробірки утворюються кристали нафталіну. Поясніть явище.

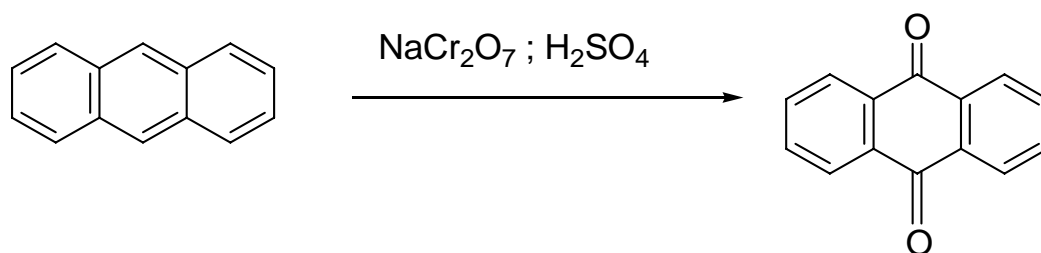
10. Нітрування нафталіну. До 0,3–0,5 г нафталіну, поміщеного в пробірку, додають 2 мл концентрованої нітратної кислоти. Закривши пробірку пробкою зі вставленою в неї скляною трубкою завдовжки до 25 см (як повітряний холодильник), вміст пробірки струшують і нагрівають на киплячій водяній бані 5 хвилин. Потім суміш виливають у стакан з холодною водою. Нітронафталін виділяється у вигляді жовтої маслянистої речовини, що твердіє під час охолодження.

11. Бромовання нафталіну. У суху пробірку поміщають 0,1–0,2 г нафталіну, підливають 2 мл розчину броду у тетраклорметані й енергійно струшують вміст пробірки. Нафталін поступово розчиняється в тетраклорметані й бромуються на холоді. Зміна забарвлення розчину.

Аналогічну реакцію проводять у другій пробірці, проте вміст пробірки нагрівають до кипіння. Бромовання нафталіну йде значно швидше під час нагрівання.

Опишіть хімічні процеси, що протікають у вище наведених дослідах 1–12, визначте відмінності у хімічній поведінці аренів та попередньо досліджених ненасичених сполук.

Синтез антрахінону



Реактиви: антрацен – 2 г, оцтова кислота, сульфатна кислота (концентрована) – 6 мл, натрій двохромово-кислий – 8 г.

Посуд: холодильник зворотний, колба круглодонна місткістю 100 мл, прилади для фільтрування.

Хід роботи: В колбу вносять невелику кількість крижаної оцтової кислоти, достатньої для розчинення за незначного нагрівання та перемішування антрацену, який додають у колбу порціями. Потім до отриманого розчину за 5–6 разів додають сульфатну кислоту й частину біхромату натрію (4 г), попередньо розчинивши його у 2 мл води. Колір розчину змінюється від оранжевого до синьо-зеленого, що свідчить про початок реакції. Потім обережно додають ще 4 г двохромово-кислого натрію. Колбу приєднують до зворотнього холодильника і реакційну суміш кип'ятять на пісочній бані впродовж 50–60 хвилин. Колбу охолоджують, до реакційної суміші обережно додають 20–25 мл холодної води й осад фільтрують на паперовому (полотняному, скловолокнятому) фільтрі, промивають на фільтрі водою, сушать та визначають масу отриманого продукту.

Вихід антрахінону складає близько 1,3 г.

$T_{\text{пл}} = 286 \text{ }^\circ\text{C}$.

Контрольні питання та індивідуальні завдання

1. Які методи добування етиленових сполук Вам відомі? Наведіть приклади.

2. Складіть схему реакції взаємодії 2-хлорбутану із спиртовим розчином гідроксиду калію та визначте особливості проведення реакції?

3. Які методи лабораторного синтезу ацетиленових вуглеводнів Вам відомі? Чому в промислових масштабах використовують інші методи добування ацетилену?

4. Якими перетвореннями можна розділити суміш, що складається з метану, етилену і ацетилену?

5. Який вуглеводень утворюється під час взаємодії спиртового розчину луку на 2-бром-2-метилбутан?

6. За допомогою якої реакції можна розрізнити бутин-1 та бутин-2?

7. Який вуглеводень утворюється під час дегідратації вторинного алілового спирту?

8. Які види ізомерії характерні для алкенів? Відповідь аргументуйте на прикладі вуглеводнів загальної формули C_4H_8 ?

9. Чому знебарвлення розчину перманганату калію етиленом відбувається швидше, ніж ацетиленом?

10. За допомогою якої реакції можна розрізнити пропен і пропін?

11. Які органічні сполуки називають ароматичними і в чому сенс цієї назви? Чим пояснюється відсутність у бензолу характерних реакцій ненасичених сполук?

12. Наведіть усі можливі способи синтезу бензолу та його гомологів, виходячи із неароматичних сполук.

13. За якими якісними реакціями можна розрізнити бензол і толуол?

14. У чому полягає вплив замісників I та II роду на швидкість реакцій електрофільного заміщення з точки зору електронної теорії?

15. Напишіть рівняння реакції нітрування етилбензолу, хлорбензолу, бензойної кислоти та фенолу.

16. Запропонуйте структурну формулу сполуки брутто-формули C_8H_8 , яка знебарвлює бромну воду, слабкий розчин марганцевокислого калію, окислюється до бензойної кислоти та легко полімеризується?

17. Напишіть схему полімеризації 1,3-бутадієну, ізопрену, хлоропрену та стиролу.

18. З якою метою додають концентровану сульфатну кислоту під час нітрування ароматичних сполук? За яким механізмом відбувається реакція нітрування бензолу?

19. Порівняйте відношення бензолу, бензолсульфо-кислоти та етилбензолу до електрофільних реагентів. На прикладі реакції сульфування етилбензолу покажіть механізм електрофільного заміщення в ряді аренів.

20. Назвіть основні шляхи добування пропілену та метилацетилену. Порівняйте їх реакційну здатність. Використайте як приклади їх взаємодію з: а) Br_2 (CCl_4); б) HCl ; в) H_2O (H^+); г) H_2O (Hg^+ , H^+); д) $NaNH_2$ (NH_3 , рідкий); е) $KMnO_4$ (H_2SO_4); є) $[Ag(NH_3)_2]OH$. Поясніть умови протікання можливих реакцій.

Лабораторні заняття № 8–9

Тема заняття: Галогензаміщені сполуки аліфатичних, аліциклічних та ароматичних вуглеводнів. Спирти та феноли

Мета роботи: експериментально вивчити деякі методи синтезу та хімічні властивості галогензаміщених сполук, спиртів та фенолів.

Теоретичний мінімум (програмні питання, винесені на самопідготовку та аудиторну роботу студентів з викладачами):

Елементи стереохімії і оптична ізомерія органічних сполук. Хіральність молекул. Асиметричний атом вуглецю. D,L- і R,S-номенклатури. Проекційні формули Фішера і правила користування ними. Енантіомери й рацемати. Конфігураційні ряди. Номенклатура. Сполуки з двома асиметричними атомами вуглецю, діастереомери, *еритро-*, *трео-* і *мезоформи*. Стереохімія циклічних сполук. Кількість стереомерів. Способи розділення (розщеплення) рацематів (роботи Пастера). Обернення конфігурації і рацемізація. Роботи Вальдена. Зв'язок механізму реакції і стереохімії продуктів на прикладі реакції приєднання до подвійного зв'язку. Поняття про асиметричний синтез. Уявлення про оптичну ізомерію сполук без асиметричних атомів вуглецю.

Галогенпохідні аліфатичних і аліциклічних вуглеводнів. Моногалогенпохідні аліфатичних вуглеводнів, їх номенклатура та ізомерія. Будова молекул. Способи утворення зв'язку C–NaI: заміщення атомів водню, реакції приєднання до кратного зв'язку, заміщення гідроксигрупи. Полярність зв'язку C–NaI та її залежність від природи атома галогену. Хімічні властивості моногалогеналканів: нуклеофільне заміщення атомів галогенів і дегідрогалогенування. Уявлення про механізми

S_N1 , S_N2 , $E1$, $E2$ як про «ідеалізовані» механізми реакцій нуклеофільного заміщення й елімінування. Комплексоутворення галогеналканів з іонами металів і з кислотами Льюїса на прикладі реакції Фріделя–Крафтса як спосіб збільшення їх електрофільної активності. Відновлення галогеналканів воднем, їх взаємодія з металами: утворення металорганічних сполук, реактиви Гриньяра, реакція Вюрца.

Полігалогенпохідні метану та етану. Їх синтез: хлорування метану, галоформна реакція. Одержання гемінальних дигалогенпохідних із оксосполук. Фреони, гексахлорциклогексан.

Хлорвініл й хлоропрен. Способи їх одержання, хімічні властивості і застосування. Поліхлоровані та поліфторовані похідні етилену, полімери на їх основі. Тефлон.

Ароматичні галогенпохідні. Способи одержання. Галогенування ароматичних вуглеводнів, синтез із солей діазонію. Реакції за участю $C-NaI$. Особливості перебігу реакцій нуклеофільного заміщення в ароматичному ядрі, уявлення про їх механізм, каталіз, вплив замісників. Реакції електрофільного заміщення в ряду ароматичних галогенпохідних. Поняття про індукційний і мезомерний ефекти замісників в ароматичному ряду. Ефекти атомів галогенів як замісників.

Гідроксипохідні вуглеводнів. Одноатомні насичені спирти. Номенклатура, ізомерія, класифікація. Способи утворення спиртової гідроксигрупи: приєднання води до зв'язку $C=C$, гідроліз зв'язку $C-NaI$, відновлення карбонільної й естерової груп, синтези з використанням металорганічних сполук. Електронна природа та полярність зв'язків $C-O$ та $O-H$, водневий зв'язок та його прояв у спектральних характеристиках і фізичних властивостях спиртів.

Хімічні властивості спиртів: кислотно-основні властивості, заміщення гідроксигрупи під час дії сірчаної кислоти, галогеноводнів і галогенангідридів мінеральних кислот, дегідратація. Механізм цих реакцій нуклеофільного заміщення й відщеплення. Диметилсульфат як метилювальний реагент. Приєднання спиртів до оліфінів, ацетиленових сполук, утворення етерів, взаємодія з оксосполуками, карбоновими кислотами та

їх похідними. Окиснення та дегідрування спиртів. Основні шляхи застосування спиртів.

Багатоатомні спирти. Гліколі, способи їх одержання, хімічні властивості. Етиленгліколь, ди- та поліетиленгліколі. Гліцерин і методи його синтезу. Застосування гліцерину та його похідних. Пентаеритрит. Ксиліт, сорбіт. Азотні естери багатоатомних спиртів – вибухові, лікарські та інші речовини.

Ненасичені та ароматичні спирти. Аліловий спирт. Пропаргіловий спирт. Бензиловий спирт, ди- та трифенілкарбіноли. Вініловий спирт та його похідні. Вінілацетат і полімери на його основі.

Гідроксипохідні ароматичних вуглеводнів. Номенклатура. Феноли й нафтоли. Способи введення гідроксигрупи в ароматичне ядро: лужне топлення солей сульфокислот, гідроліз галогенпохідних, заміна аміногрупи на гідроксигрупу через солі діазонію, кумольний спосіб одержання фенолу.

Хімічні властивості. Кислотність фенолів, вплив замісників. Утворення фенолятів, етерів та естерів фенолів. Реакції електрофільного заміщення фенолів: галогенування, сульфування, нітрування, алкілування. Перегрупування естерів фенолів як спосіб ацилювання в кільце (реакція Фріса). Конденсація фенолів з формальдегідом, фенолоформальдегідні смоли. Реакції електрофільного заміщення, характерні для фенолів і фенолятів як ароматичних сполук з підвищеною реакційною здатністю: карбоксилювання, нітрузування, азосполучення, введення ацильної групи (реакції Гаттермана–Коха, Раймера–Тімана, Вільсмайера–Гаака). Гідрування й окиснення фенолів. Шляхи застосування фенолів.

Багатоатомні феноли. Пірокатехін і гідрохінон та їх хімічні властивості. Гідрохінон та інші феноли як проявники фотографічних матеріалів. Природні похідні пірокатехіну. Резорцин, флороглюцин, пірогалол та інші багатоатомні феноли.

Етери (прості ефіри). Номенклатура, класифікація. Діалкілові етери: способи одержання (реакція Вільямсона), взаємодія з протонними кислотами, кислотами Льюїса, розщеплення, окиснення. Утворення гідропероксидів, їх виявлення і видалення. Циклічні етери: тетрагідрофуран, 1,4-діок-

сан, краун-етери. Комплексоутворення з іонами металів. Застосування в міжфазному каталізі.

Оксирани (α -оксиди, епоксиди), їх одержання, хімічні властивості: ізомеризація, взаємодія з галогенводнями, водою, спиртами, амоніаком й амінами, магнійорганічними сполуками. Етиленоксид, епіхлоргідрин. Використання епоксидів для утворення полімерних матеріалів.

Література: [5] – с. 56–102, 367–374, 385–400; [6] – с. 155–195, 386–397, 409–425; [9] – с. 281–360, 631–642, 684–711; [10] – с. 218–247, 280–344; [12] – с. 105–150, 325–332, 344–362; [18] – с. 210–275.

Пізнавальні дослід з синтезу та дослідження хімічних властивостей галоген- та гідрокси-заміщених сполук

Реактиви: етанол, 1-бутанол, 1-пентанол, 2-пентанол, ізобутиловий та ізоаміловий спирти, гліцерин, фенол, галогензаміщені сполуки, металевий натрій, розчин хлориду цинку в концентрованій хлоридній кислоті, водний розчин йоду в калій йодиді, ангідриди кислот – оцтової, пропіонової та ін., водний розчин сульфату купруму (II), водний розчин гідроксиду натрію, карбонат натрію, ацетилсаліцилова кислота, саліцилова кислота, хромова суміш, 0,5 н. розчин двохромовокислого калію, 2 н. розчин сульфатної кислоти, розчини хлориду феруму (III), нітрату аргентуму, гідрохінону, пірокатехіну.

1. Проба Бельштейна. Проведіть реакцію Бельштейна, використовуючи різні галогензаміщені рідкі та тверді речовини: хлороформ, йодоформ, 2,4,6-трибромфенол та ін.

2. Добування етилхлориду. У пробірку поміщають 2–3 г хлориду натрію (висота шару близько 1 см) і додають 5–6 краплин 96 %-го етилового спирту (найліпше абсолютного). Потім додають 2–4 краплини концентрованої H_2SO_4 і на слабкому полум'ї газового пальника нагрівають, не допускаючи занадто швидкого виділення хлороводню. Етилхлорид утворюється через деякий час від початку реакції і повинен витіснити шар повітря з пробірки. Час від часу отвір пробірки необхідно підносити до полум'я пальника. Етилхлорид загоряється, утворюючи кільце зеленого кольору. Чому спостерігаємо саме таке горіння продукту реакції? Опишіть хід процесу утворення хлористого етилу та його горіння.

3. Утворення хлорзаміщених вуглеводнів. В пробірку вносять 1–2 мл бутилового спирту, таку ж кількість розчину хлориду цинку в концентрованій хлоридній кислоті та нагрівають протягом 1–3 хвилин, охолоджують і спостерігають виділення в пробірці з реакційної суміші важкої рідини.

Поясніть явище, опишіть хімічні процеси. Чому не запропоновано реакції з етиловим спиртом?

4. Якісні реакції на галогенпохідні вуглеводні.

а) Відщеплення атомів галогенів під дією нітрату аргентуму в спиртовому розчині. В суху пробірку вносять 1–2 мл спиртового розчину досліджуваної речовини та 1–2 краплі розчину нітрату аргентуму. Якщо протягом 1–2 хвилин у пробірці не відбувається змін, вміст пробірки нагрівають до кипіння, охолоджують, і якщо в речовині є атоми галогену, то випадає відповідний осад. Для певності додають декілька крапель розведеної нітратної кислоти – галогеніди аргентуму при цьому не розчиняються. Осади мають забарвлення:

AgCl – без кольору, AgBr – блідо-жовтий, AgI – інтенсивно жовтий.

б) Відщеплення атомів галогену під дією натрію в спиртовому розчині (метод Степанова). Галогензаміщену речовину (2–4 краплі) розчиняють у 2–3 мл етилового спирту (ректифікату), додають у розчин шматочок розміром з горошину добре очищеного від сторонніх речовин металевого натрію. Через деякий час розпочинається доволі бурхлива реакція (потрібне зовнішнє охолодження). Якщо газ, що виділяється з пробірки, підпалити (**Тяга! Захист!**), то відбувається швидко з характерним різким звуком згорання водню. Поступово з'являється і досить швидко збільшується осад галогеніду натрію (погано розчиняється в спирті). Коли металевий натрій повністю прореагував, то до суміші додають 3–4 мл дистильованої води та розведену нітратну кислоту до кислої реакції. Наступне додавання кількох крапель розчину азотнокислого срібла дає великий осад галогеніду срібла.

5. Розчинність спиртів у воді. До пробірки наливають 2 мл етанолу, 1-бутанолу, пентанолу та ізомерних спиртів.

До спиртів додають 5 мл води. Пробірки збовтують та спостерігають розчинність спиртів у воді: добре розчиняється етанол, обмежено розчиняється бутанол, пентанол та ізомерні спирти. Таким чином, з підвищенням молекулярної маси та збільшенням вуглеводневого радикала розчинність спиртів зменшується.

6. Горіння етилового спирту. У фарфорову чашку поміщають декілька краплин етилового спирту й підпалюють. Спостерігають характер горіння спирту та порівнюють з раніше проведеними дослідженнями з горіння органічних речовин.

7. Дегідратація етилового спирту. Зверніться до лабораторних робіт № 6–7 та згадайте хід дослідів 1–4.

8. Взаємодія гідроксилзаміщених сполук – спиртів та фенолу з металевим натрієм. Для досліду візьміть етанол, 1-бутанол, гліцерин і кристалічний фенол. У пробірку поміщають шматочок натрію і доливають етанол (1 мл). Проводять аналогічні операції для 1-бутанолу та ізомерних амілових спиртів. Порівнюють швидкість реакції. Можна відмітити, що етанол вступає в реакцію з натрієм з більшою швидкістю, ніж 1-бутанол.

Напишіть рівняння реакцій, зробіть висновок про вплив на швидкість реакції подовження й розгалуження вуглеводневого радикала спирту. Поясніть це взаємним впливом атомів, розподілом електронної густини в молекулах спиртів.

До етилату натрію додають декілька крапель води і фенолфталеїну. З'явиться рожеве забарвлення. Чому? Напишіть рівняння реакцій.

У пробірку вносять 1 мл гліцерину, нагрівають пробірку і ставлять її в стакан. Потім у пробірку додають шматочок металевого натрію (не тримайте стакан у руках і близько від очей). Відбувається бурхлива реакція, під час якої виділяється водень і обвуглюється гліцерин. На підставі досліду можна зробити висновок, що гліцерин, так само як і одноатомні спирти, містить гідроксильні групи. Чому реакція відбувається надзвичайно бурхливо та з деструкцією гліцерину? Напишіть рівняння процесів, що відбуваються.

У пробірку вносять небагато кристалічного фенолу, розплавляють його. Пробірку ставлять у стакан. Потім в неї вносять шматочок висушеного фільтрувальним папером та очищеного натрію. Відбувається бурхлива реакція між фенолом і натрієм. Водень, що виділяється,

підпалить. Ця реакція доводить схожість фенолу з одноатомними спиртами. Чому процес відбувається бурхливо? Опишіть процес.

9. Добування етилового ефіру. До сухої пробірки вносять рівну кількість (2–3 краплини) абсолютного етилового спирту (можливо ректифікату) і концентрованої сульфатної кислоти та обережно нагрівають до початку кипіння. Віддаливши пробірку від джерела нагрівання, до гарячої суміші додають 2–3 краплини етилового спирту та випробовують характерний запах етилового ефіру, який з'являється без додаткового нагрівання. Чому етиловий спирт додають двома порціями, рознесеними у часі. Опишіть процес.

10. Утворення етиленгліколем та гліцерином комплексу з гідроксидом купруму (II). У три пробірки наливають по 1 мл розчину CuSO_4 і 1 мл розчину їдкої натру (5 %-го) з деяким надлишком. До драглистого осаду гідроксиду купруму блакитного кольору, що утворився в результаті реакції, додають у першу пробірку декілька крапель етиленгліколю, у другу – декілька крапель гліцерину, а в третю – етилового спирту та спостерігають утворення розчинів синього кольору в перших двох пробірках.

Поясніть побачене і напишіть рівняння реакцій.

11. Утворення акролеїну. До сухої пробірки вносять декілька кристалів безводного гідросульфату калію та 3–5 крапель гліцерину. Реакційну суміш обережно нагрівають, вміст пробірки швидко темніє та з'являється різкий і неприємний (у великих дозах – сльозогінний) газ – пари акролеїну. Акролеїн також виявляють смужкою фільтрувального паперу, змоченого розчином фуксинсульфатної кислоти.

12. Взаємодія фенолу з лугом. У пробірку поміщають небагато кристалічного фенолу, доливають 1 мл води і збовтують. До водної емульсії фенолу по краплях додають, постійно струшуючи пробірку, розчин гідроксиду натрію до розчинення суспензії. Під час дії на утворений розчин сульфатної кислоти (розбавленої) знов з'являється біла емульсія фенолу. Прояв фенолом кислотних властивостей пояснюється взаємним впливом атомів. Поясніть процес, написавши відповідне рівняння.

Техніка безпеки. Феноли токсичні. У разі дії на шкіру викликають опіки, пари подразнюють слизову оболонку дихальних шляхів. ГДК (в повітрі) = 5 мг/м³.

13. Взаємодія фенолу з бромною водою. У пробірку наливають 1 мл дуже слабкого розчину фенолу і додають порціями бромну воду до утворення білої суспензії. Через деякий час формується та випадає осад трибромфенолу. В результаті взаємного впливу атомів у молекулах фенолу відбувається заміщення не одного, а трьох атомів водню бромом.

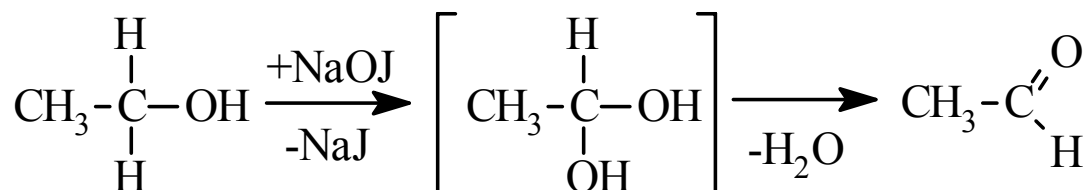
Напишіть відповідне рівняння.

14. Утворення йодоформу з етилового спирту. У пробірку наливають 1 мл води, 0,5 мл етилового спирту і 3–4 мл водного розчину йоду та йодиду калію (співвідношення йод – калій йодид – вода – 4:8:15). В одержану суміш по краплях додають 10 %-й розчин гідроксиду натрію до зникнення бурого забарвлення. Через деякий час з'являється жовтий осад йодоформу, який легко упізнати за характерним запахом. Реакція протікає відповідно до наступної схеми:

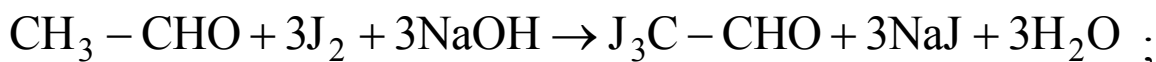
а) взаємодія йоду з лугом:



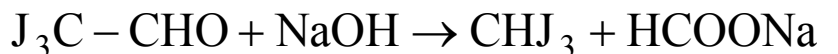
б) окислення спирту в альдегід:



в) заміщення атомів водню в радикалі оцтового альдегіду на галоген:



г) розщеплювання утвореної сполуки за присутності луку:



Сумарне рівняння реакції має вигляд:



15. Окиснення спиртів.

а) Змішують і обережно нагрівають у пробірці 2 мл хромової суміші та 1 мл етилового спирту. Змінюється колір розчину і з'являється запах незрілих яблук. Запам'ятайте цей запах.

Напишіть схему реакції окислення спирту, назвіть одержаний продукт і поясніть, якими процесами викли-

кана поява запаху і зміна кольору реакційної суміші з оранжевого на зелений.

б) У пробірку поміщають 1–2 мл етилового спирту. Мідну, попередньо очищену, спіраль нагрівають в полум'ї газового пальника до зникнення забарвлення полум'я і в розпеченому стані опускають у пробірку зі спиртом. Повторюють цей процес декілька разів. Визначте запах газу, що виділяється із пробірки. Чи знайомий цей запах? Що відбувається зі спіраллю?

Наявність альдегіду можна підтвердити реакцією з фуксинсульфідною кислотою.

Опишіть процес, поясніть усі його стадії.

в) У пробірці змішують 2–3 краплі ізобутилового спирту, 1–2 краплі 2 н. розчину сульфатної кислоти та 2–3 краплі 0,5 н. розчину двохромовоокислого калію й обережно нагрівають пробірку на полум'ї газового пальника. Змінюється колір суміші й одночасно з'являється своєрідний запах ізомасляного альдегіду.

Проведіть такий же дослід з ізоаміловим спиртом та запам'ятайте своєрідний запах ізовалеріанового альдегіду.

16. Взаємодія спирту з карбоновою кислотою та солями кислот.

а) У пробірку наливають 0,5 мл концентрованої оцтової кислоти, 0,5 мл ізоамілового (або іншого) спирту і додають 5 крапель концентрованої сульфатної кислоти. Суміш обережно нагрівають і виливають у стакан з водою. Складний ефір (естер) спливає на поверхню води. Чому відбувається це явище? Запам'ятайте запах ефіру.

Запишіть рівняння реакції етерифікації.

б) До сухої пробірки вносять декілька крапель спирту (етилового, бутилового, амілового або ізоаміло-

вого), близько 2 г безводного ацетату натрію, 2 краплі концентрованої сульфатної кислоти та обережно нагрівають. Через декілька секунд з'являється характерний фруктовий запах алкілових естерів оцтової кислоти.

17. Утворення азобарвника. В пробірку поміщають 5–6 крапель емульсії фенолу у воді, додають 2–3 краплі суміші 0,1 %-го розчину сульфанілової кислоти та 1 %-го розчину нітриту натрію (1 : 1), потім 1 краплю 10 %-го розчину хлоридної кислоти і через 1–2 хвилини – декілька крапель 10 %-го розчину аміаку. Які зміни відбуваються у пробірці протягом досліду? Опишіть процеси рівняннями.

18. Кольорова реакція на фенол. У пробірку з розчином фенолу додають 2–3 краплі 1 %-го розчину хлориду феруму (III). З'являється червоно-фіолетове забарвлення. Проведіть цю ж реакцію з гідрохіноном, пірокатехіном (під час дослідження гідрохінону – синє, а пірокатехіну – зелене забарвлення).

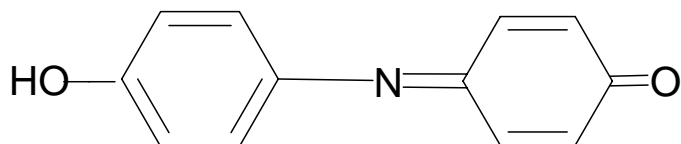
19. Реакція саліцилової кислоти з хлоридом феруму (III). У пробірку наливають 2 мл води і додають декілька кристалів саліцилової кислоти. До одержаного розчину додають 2–3 краплі 1 %-го розчину хлориду феруму (III). Поясніть зміну забарвлення. Зберігають розчин до наступного досліду.

20. Гідроліз ацетилсаліцилової кислоти (аспірину). У пробірку поміщають 0,5 г ацетилсаліцилової кислоти і додають 1 мл води. Вміст пробірки кип'ятять 2–3 хвилини, а потім додають декілька крапель розчину хлориду феруму (III). Поясніть зміну забарвлення. Які процеси відбулися? Порівняйте колір вмісту пробірок з досліду 11 та 12.

21. Сульфування фенолу. У суху пробірку до 2 г фенолу додають 6–8 мл концентрованої сульфатної

кислоти. Під час струшування кристали фенолу розчиняються. Чому в цьому випадку вони розчиняються, а в досліді 4 утворюється емульсія? Реакційну суміш нагрівають протягом 3–5 хвилин на киплячій водяній бані, а потім дають охолонути. Охолодивши вміст пробірки, його обережно виливають у стаканчик з 12–15 мл холодної води. При цьому утворюється гомогенний розчин, майже позбавлений запаху фенолу. В умовах досліду фенол утворює головним чином пара-оксибензолсульфоокислоту. Напишіть відповідне рівняння.

22. Індифенова проба. У пробірку поміщають 1–2 краплі прозорої фенольної води, додають 3–5 крапель 2 н розчину аміаку, 3–5 крапель свіжоприготовленої бромної води. Для виявлення результату досліду через декілька секунд вміст пробірки розглядають у відбитому світлі. Синє забарвлення свідчить про утворення барвникової речовини індифенолу



23. Взаємодія фенолів із реактивом Марки. Декілька кристалів резорцину поміщають на предметне скло, змочують їх 2–3 краплями свіжоприготованого реактиву Марки – суміші формаліну та концентрованої сульфатної кислоти (1 : 1). Результати досліду спостерігають через 5–7 хвилин. Опишіть процес.

24. Добування феноло–формальдегідних смол.

а) Добування новолачної смоли. У пробірку поміщають 10–12 крапель розплавленого фенолу, 8–9 крапель формаліну (40 %-го розчину формальдегіду) і нагрівають на гарячій водяній бані до утворення однорідного розчину. До злегка охолодженого розчину (на повітрі протягом 2–3 хвилин) додають 5 крапель концентрованої хлоридної кислоти і продовжують нагрівати до утворення двох шарів – водного (верхнього) та новолачної смоли (нижнього). Пробірку з реакційною сумішшю охолоджують, обережно зливають водний розчин, а смолу виливають на кахельну плитку або скло. Далі спостерігають твердіння смоли, досліджують розчинність смоли у воді, спирті, ацетоні, бензолі тощо.

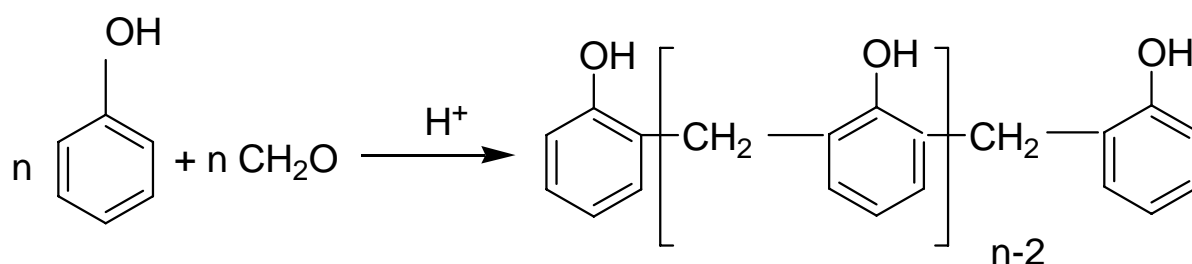
б) Добування резольної смоли. У пробірку поміщають 10–12 крапель розплавленого фенолу, 10–12 крапель формаліну (40 %-го розчину формальдегіду) і нагрівають на гарячій водяній бані до утворення однорідного розчину. До злегка охолодженого розчину (на повітрі протягом 2–3 хвилин) додають 5–6 крапель 3,5 %-го розчину аміаку й пробірку поміщають на 30–40 хвилин у киплячу водяну баню. Після утворення двох шарів (водного і полімерного) пробірку охолоджують, водяний шар зливають, до полімерного додають етиловий спирт, вміст пробірки нагрівають до розчинення смоли. Спиртовий розчин виливають на кахельну плитку або скло і спостерігають утворення міцної глянцевої плівки на твердій поверхні. Далі досліджують полімер.

Опишіть процеси утворення лінійних та просторових полімерів, поясніть вибрані умови дослідів.

За наслідками дослідів 1–24 підготуйте звіт, супроводжуючи його рівняннями реакцій, поясненнями спостережуваного.

*Пропонуємо на вибір викладача
провести один із синтезів, які описані нижче*

Синтез новолачної смоли (феноло-формальдегідної)



Реактиви: фенол; спирт; формалін (30–40 %-й водний розчин); ацетон; сульфатна кислота ($\rho = 1,84$); суміш спирт–бензол; уротропін.

Методика виконання:

У круглодонну колбу місткістю 100 мл поміщають 0,114 моль фенолу, формалін, що містить 0,1 моль формальдегіду, і перемішують до повного розчинення фенолу. (роботу виконують в витяжній шафі!!!). Потім додають каталізатор – сульфатну кислоту (0,3 % від маси фенолу). Колбу під'єднують до зворотного холодильника і нагрівають на водяній бані (при 90–100 °С) до повного розшарування реакційної суміші. Після цього для завершення процесу нагрівання продовжують

ще протягом 45 хвилин. Потім виливають у фарфорову чашку, дають відстоятися і верхній (водний) шар зливають. Рідку смолу, що залишилася в чашці, промивають кілька разів теплою дистильованою водою до нейтральної реакції (індикатор – метилоранж), висушують на повітряній бані у витяжній або сушильній шафі за звичайного тиску, поступово підвищуючи температуру до 200 °С. Гарячу смолу виливають у фарфорову чашку, масу якої визначають заздалегідь, і після охолодження зважують та визначають вихід, а потім використовують для визначення температури розм'якшення, розчинності смоли в спирті, ацетоні, суміші спирт–бензол і використовують для затвердіння.

Для затвердіння 1/4–1/5 частину отриманої новолачної смоли поміщають у тугоплавку пробірку, додають близько 10 % уротропіну і поступово нагрівають на пісковій бані до 160 °С, при цьому новолачна смола перетворюється на полімер просторової будови. У цьому необхідно переконатися, зіставивши результати розчинності полімеру в спирті, ацетоні, суміші спирт–бензол до і після затвердіння.

Результати розчинності занесіть у таблицю.

Визначення температури розм'якшення за методом «Кільце і куля»

Суть методу. Заздалегідь розплавлений полімер, залитий у форму у вигляді кільця і охолоджений у ній, поволі нагрівають у термостаті під дією постійного навантаження (кулі).

Прилад для визначення температури розм'якшення (рис. 27) складається з двох стаканів, що входять один в один. Зовнішній стакан, який служить за термостат,

заповнюють гліцерином. У внутрішній стакан поміщають нержавіючий штатив з двома пластинками: верхня пластинка з трьома отворами для двох кілець і для термометра, а нижня пластинка пом'якшує удар під час падіння кульки. Кільця мають внутрішній діаметр 15,9 мм, висоту 6,8 мм і товщину обода 2,25 мм. Сталеві кульки вагою 3,45–3,55 г мають діаметр 9,5 мм (розміри кільця та вага кульки мають значення – стандартні умови визначення температури розм'якшення полімерів).

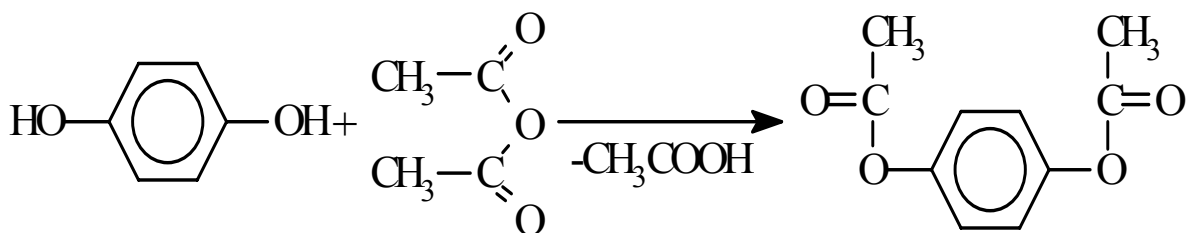
Кільця нагрівають до 50 °С, поміщають на нагріту сталеву пластинку й заливають по самі вінця розплавленим полімером. Охолодивши, надлишок полімеру зрізають гарячим ножем і, встановивши на поверхню полімеру кульку, кільця переносять на верхню пластинку приладу. Прилад ставлять на сітку й підігрівають зі швидкістю 1 °С на хвилину.

За точку розм'якнення береться температура, за якої кулька, провисаючи в шарі полімеру, торкнеться поверхні нижньої пластинки.



Рис. 27. Прилад для визначення температури розм'якшення

Синтез діацетат гідрохінону



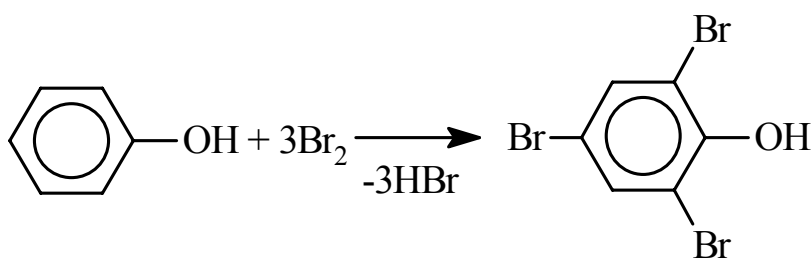
Реактиви та устаткування: гідрохінон – 0,5 г; оцтовий ангідрид – 1,5 г; сульфатна кислота (конц); круглодонна колба або пробірка місткістю 20 мл – 1; зворотній холодильник – 1; конічна колба на 50 мл – 1.

Методика виконання:

Суміш 0,5 г гідрохінону, 1,5 мл оцтового ангідриду та 1 краплі концентрованої сульфатної кислоти кип'яють у круглодонній колбі із зворотним холодильником 1–2 хвилини, потім виливають в 10 мл води. Осад, який випав, фільтрують, промивають водою і висушують.

$$T_{\text{пл}} = 123 \text{ }^{\circ}\text{C}.$$

Синтез 2,4,6-трибромфенолу



Реактиви та устаткування: фенол – 2,5 г; бром – 13,3 г (4,3 мл); етиловий спирт (50 %-й); стакан місткістю 500 мл; лійка краплинна.

У стакані розчиняють 2,5 г фенолу в 150 мл води і до розчину, розмішуючи скляною паличкою, доливають з краплинної лійки насичений розчин 13,3 г бром у воді до тих пір, поки рідина в стакані не набуде стійкого жовтого забарвлення.

Білий пластівчастий осад фільтрують і перекристалізують із 50 %-ного водного розчину етилового спирту.

Вихід – 8,6 г (96 % від теоретичного); $T_{пл} = 95-96\text{ }^{\circ}\text{C}$.
2,4,6-трибромфенол – жовтуватий кристалічний продукт, розчинний у спирті, ефірі, хлороформі. Нерозчинний у воді.

Контрольні питання та індивідуальні завдання

1. Охарактеризуйте залежність фізичних і хімічних властивостей від природи галогену та від будови вуглеводневого радикалу. Як змінюється рухливість галогену залежно від місця розташування у вуглеводневому скелеті – біля первинного, вторинного чи третинного атома Карбону?

2. Які галогенпохідні ароматичних вуглеводнів і чому легше вступають у реакцію заміщення – хлористі, бромисті чи йодисті?

3. Якими факторами можна пояснити різну швидкість дегідратації первинних, вторинних і третинних спиртів?

4. Написати рівняння реакцій взаємодії: а) ізопропілового спирту з розчином перманганату калію, підкисленого сульфатною кислотою; б) 2-бромпропану з

водним розчином лугу; в) 2-бутанолу з хромовою сумішшю.

5. Якими причинами обумовлена різна розчинність метилового, етилового, ізопропілового, ізоамілового, етиленгліколю та гліцерину?

6. Поясніть, чому одноатомні спирти не дають кольорової реакції з лужним розчином сульфату міді (II)? Який структурний фрагмент мають органічні речовини, що розчиняють гідроксид міді (II)?

7. З допомогою яких реактивів можна замінити гідроксильну групу спиртів на галоген?

8. Поясніть, чому різниться кислотність фенолу й етилового спирту. Напишіть відповідні рівняння, схеми, які пояснюють цю відмінність. Поясніть, чому фенол здатний реагувати з лугами, а спирти - ні?

9. Яка хімічна властивість спиртів та фенолів виявляється під час їх взаємодії з металевим натрієм?

10. Чому сліди води перешкоджають утворенню чистого етилату натрію?

11. Порівняйте кислотність: а) етанолу й етиленгліколю; б) етанолу й фенолу; в) води й етанолу.

12. Які хімічні властивості є у фенолів, але відсутні у спиртів?

13. Чому кольорові індикатори не виявляють кислотних властивостей етанолу?

14. Запропонуйте методи синтезу: а) 1-бромбутану; б) 2-бромбутану; в) 2-бром-2-метилпропану.

15. Напишіть рівняння реакцій взаємодії 2-пропанолу з такими речовинами:

а) металевим натрієм; б) хлороводнем; в) оцтовою кислотою; г) сульфатною кислотою; д) пентахлоридом фосфору.

16. За яким механізмом відбувається окиснення спиртів та як різняться результати окиснення первинних, вторинних і третинних спиртів?

17. Напишіть рівняння реакцій, які лежать в основі промислових методів отримання етиленгліколю, гліцерину та пропіленгліколю.

18. Складіть рівняння реакцій взаємодії етиленгліколю та гліцерину з нітратною кислотою, перерахуйте найбільш важливі хімічні властивості продуктів цих реакцій та доведіть, що вони є бризантними вибуховими речовинами.

19. Напишіть рівняння реакцій взаємодії етиленгліколю та гліцерину з такими речовинами: а) металевим натрієм; б) хлороводнем; в) оцтовою кислотою; г) сульфатною кислотою; д) пентахлоридом фосфору.

20. Напишіть рівняння реакції поліконденсації паракрезолу з формальдегідом.

Лабораторне заняття № 10

Тема заняття: Оксосолюки аліфатичного та ароматичного рядів

Мета роботи: Експериментально вивчити деякі методи синтезу, фізичні та хімічні властивості оксосолюк аліфатичного та ароматичного рядів, набути досвіду якісного визначення альдегідів та кетонів.

Теоретичний мінімум (програмні питання, винесені на самопідготовку та аудиторну роботу студентів з викладачами):

Карбонільні сполуки. Будова карбонільної групи. Номенклатура, класифікація карбонільних сполук. Спектральні характеристики: ІЧ, електронна спектроскопія. Способи утворення карбонільної групи: окиснення алканів й алкілароматичних вуглеводнів, озоноліз і каталітичне окиснення олефінів, оксосинтез, гідратація алкінів (реакція Кучерова), гідроліз гемінальних дигалогенпохідних і вінілових етерів, окиснення й дегідрування спиртів, взаємодія уротропіну й алкілгалогенідів (реакція Соммле), відновлення нітрилів, піроліз солей карбонових кислот і його каталітичні варіанти. Одержання ароматичних карбонільних сполук ацилюванням ароматичних вуглеводнів (реакція Фриделя–Крафтса), а також за реакціями Гаттермана, Раймера–Тімана, Вільсмайєра.

Електронна будова групи $C=O$, розподіл електронної густини та його зв'язок з реакційною здатністю карбонільної групи, основними спектральними та фізичними властивостями.

Хімічні властивості. Порівняння реакційної здатності й шляхів перетворень альдегідів і кетонів. Реакції з гетероатомними нуклеофілами: гідратація, взаємодія зі спиртами (напівацеталі, ацеталі й кеталі), пентахлоридом фосфору, бісульфітом натрію. Взаємодія з азотвмістними нуклеофілами:

утворення оксимів, гідразонів, азинів, заміщених гідразонів і семікарбазонів, взаємодія з вторинними амінами й утворення енамінів, взаємодія з первинними амінами й утворення основ Шиффа, взаємодія з аміаком – утворення уротропіну. Взаємодія з С-нуклеофілами: утворення ціангідринів, приєднання магнійорганічних сполук. Кето-енольна таутомерія й пов'язані з нею властивості карбонільних сполук: галогенування та галоформне розщеплення, алкілування. Альдольно-кротонова конденсація та її механізм під час кислотного і основного каталізу. Конденсація альдегідів і кетонів зі сполуками інших типів, що містять активну метиленову групу (реакція Кневенгеля). Циклоолігомеризація й полімеризація альдегідів (триоксан, паральдегід, параформ).

Окисно-відновні реакції альдегідів і кетонів. Окиснення альдегідів до карбонових кислот, окиснення кетонів без розриву і з розривом вуглець-вуглецевих зв'язків (правило Попова). Каталітичне гідрування карбонільних сполук, відновлення комплексними гідридами металів, спиртами в присутності алкоголятів алюмінію (реакція Тищенко), амальгамованим цинком і соляною кислотою (реакція Клемменсена). Взаємодія альдегідів, які не енолізують луги (реакція Канніццаро), бензоїнова конденсація.

Реакції електрофільного заміщення в ароматичних альдегідах і кетонах. Ацетофенон, бензофенон.

Азотовмістні похідні карбонільних сполук. Загальні уявлення про схожість електронної будови і хімічних властивостей карбонільної та азометинової групи. Відновлення оксимів, гідразонів, шиффових основ. Оксими: геометрична ізомерія, перетворення, каталізовані кислотами, перегрупування (Бекмана) оксиму циклогексанону і його промислове значення. Розклад гідразонів, який каталізують основи, як спосіб відновлення карбонільних сполук (реакція Кіжнера–Вольфа). Кислотний гідроліз бісульфитних похідних, оксимів, гідразонів, ацеталів і кеталів як метод вилучення й очищення карбонільних сполук.

Дикарбонільні сполуки. Номенклатура й класифікація. Способи одержання та їх хімічні властивості. α -Дикарбонільні

сполуки: гліоксаль, метилгліоксаль, диацетил, бензил. β -Дикарбонільні сполуки. Ацетилацетон. Димедон. Кето-енольна таутомерія, алкілування, утворення хелатних комплексів з іонами металів.

α,β -Ненасичені альдегіди й кетони. Загальні методи синтезу: окиснення олефінів за алільним положенням і спиртів алільного типу, кротонова конденсація карбонільних сполук. Синтез акролеїну дегідратацією гліцерину. Електронна будова α,β -ненасичених карбонільних сполук та її зв'язок з їх реакційною здатністю. Хімічні властивості α,β -ненасичених альдегідів і кетонів.

Хінони. Одержання орто- та пара-бензо- і нафтохінонів. Властивості хінонів. Хінгідрон. Антрахінон: одержання, властивості і застосування.

Література: [5] – с. 162–183, 400–415; [6] – с. 198–221, 455–468; [9] – с. 361–392, 712–725; [10] – с. 435–535; [12] – с. 150–175, 382–398; [18] – с. 276–307.

Хімічні властивості альдегідів та кетонів

Реактиви: ацетальдегід, гліцерин, ацетон, бензальдегід, 2,4-динітрофенілгідразин гідрохлорид, аміачний розчин оксиду аргентуму, водні розчини мідного купоросу (1 %-й), гідроксиду натрію (10 %-й), гідроксиламіну солянокислого (5 %-й), нітропрусиду натрію (0,5 н), оцтової кислоти (2 н), концентрований розчин гідроксиду калію, концентрований розчин гідросульфїту натрію, розчин метилового оранжевого, оцтовокислій натрій кристалічний, семікарбазид солянокислий, розчин йоду у водному розчині йодиду калію, формалін, розчини ароматичних альдегідів, водні розчини білка (желатину або курячого білка), розчин фуксинсульфїтної кислоти, концентрована сульфатна кислота,

оцтовокислий натрій, спирти (етиловий, ізобутиловий, ізоаміловий тощо), гліцерин, гідросульфат калію зневоднений.

1. Утворення альдегідів окисленням спиртів.

а) У пробірці змішують 1 мл хромової суміші та 10 мл етилового спирту й обережно нагрівають на полум'ї газового пальника. Змінюється колір розчину і з'являється запах незрілих яблук. Запам'ятайте запах газу, що виділяється із пробірки.

б) У пробірку поміщають 1–2 мл етилового спирту. Попередньо очищену мідну спіраль нагрівають в полум'ї газового пальника до зникнення забарвлення полум'я і в розпеченому стані опускають в пробірку зі спиртом. Повторюють цей процес декілька разів. Чи знайомий цей запах? Що відбувається зі спіраллю?

Наявність альдегіду можна підтвердити реакцією з фуксинсульфідною кислотою.

в) У пробірці змішують 2–3 краплі ізобутилового спирту, 1–2 краплі 2 н розчину сульфатної кислоти та 2–3 краплі 0,5 н розчину двохромовокислого калію й обережно нагрівають пробірку на полум'ї газового пальника. Спостерігають зміну кольору суміші й одночасно відчують своєрідний запах ізомасляного альдегіду.

Проведіть такий же дослід з аміловим та ізоаміловим спиртом та запам'ятайте своєрідні запахи валеріанового та ізовалеріанового альдегідів.

Поясніть усі стадії процесів, напишіть схеми реакцій окислення спиртів, назвіть одержані продукти.

2. Утворення акролеїну. До сухої пробірки вносять декілька кристалів безводного гідросульфату калію та 3–4 краплі гліцерину. Реакційну суміш обережно

нагрівають – реакційна суміш темніє і з'являється різкий неприємний (у великих дозах – сльозогінний) газ – пари акролеїну. Акролеїн також виявляють смужкою фільтрувального паперу, змоченого розчином фуксин-сульфітної кислоти.

3. Синтез ацетону. В суху пробірку поміщають зневоднений оцтовокислий натрій (шаром $\sim 2,5\text{--}3$ см), закривають гумовою пробкою з газовідвідною трубкою, нижній кінець якої опускають до дна іншої пробірки з декількома краплями води (пробірку зовні охолоджують льодом). Пробірку з ацетатом натрію енергійно нагрівають - відчувається характерний запах ацетону, який конденсується у пробірці з охолодженою водою.

У пробірку з залишками реакційної суміші додають 1–2 краплі концентрованої хлоридної кислоти. Відбувається бурхливе виділення газу. Поясніть спостережені явища та опишіть хімізм процесу.

4. Окиснення ацетальдегіду аміачним розчином оксиду аргентуму (реакція «срібного дзеркала»). У ретельно вимиту пробірку наливають аміачний розчин оксиду аргентуму й додають декілька крапель ацетальдегіду. Пробірку поміщають в баню з гарячою водою. Через деякий час на стінках утворюється шар срібла («срібне дзеркало»). Ця реакція є якісною на альдегіди (оцтовий альдегід у цьому досліді можна замінити формальдегідом або спиртовими розчинами заміщених ароматичних альдегідів – бензальдегіду, анісового альдегіду тощо. Спробуйте провести подібну реакцію з ацетоном. Поясніть, чому ацетон не відновлює срібло.

5. Відновлення гідроксиду купруму (II) ацетальдегідом. До 0,5–1 мл 1 %-го розчину мідного купоросу додають рівний об'єм 10 %-го розчину гідроксиду натрію. До блакитного осаду гідроксиду купруму, що

утворився, підливають ацетальдегід і нагрівають. У процесі нагрівання змінюється забарвлення розчину.

Поясніть хімічний процес.

6. Відновлення гідроксиду купруму (II) гліцерином. У пробірку вносять 1–2 мл гліцерину, додають попередньо тільки приготовлену суспензію гідроксиду купруму (II) (до 0,5–1 мл 1 %-го розчину мідного купоросу додають рівний об'єм 10 %-ного розчину гідроксиду натрію) і вміст пробірки нагрівають протягом 5–10 хвилин. Гліцерин як багатоатомний спирт не повинен давати позитивну реакцію на оксогрупу. Разом з тим змінюється забарвлення реакційної суміші. Чому відбуваються хімічні процеси? Опишіть перетворення.

7. Отримання 2,4-динітрофенілгідразону ацетальдегіду.

а) Декілька кристалів солянокислого 2,4-динітрофенілгідразину розчиняють у 1 мл води, створюючи насичений розчин. Додають 1–2 краплі 10 %-го розчину гідроксиду натрію і декілька крапель ацетальдегіду. Суміш струшують і злегка нагрівають. Поясніть явище, що спостерігається.

б) У пробірку вносять 3–5 крапель насиченого розчину солянокислого 2,4-динітрофенілгідразину, додають декілька кристалів оцтовокислого натрію і, струшуючи, 4-5 крапель ацетальдегіду. Спостерігають осад 2,4-динітрофенілгідразону ацетальдегіду. Поясніть хід досліду та необхідність використання вказаних реактивів.

8. Неконтрольована поліконденсація ацетальдегіду – утворення кротонового альдегіду та полімерних смол. До 2 мл ацетальдегіду додають 1 мл концентрованого розчину гідроксиду калію і суміш нагрівають на водяній бані. Запах ацетальдегіду поступово зникає, але з'являється різкий запах кротонового альдегіду.

З'являється жовте, а потім буре забарвлення реакційної суміші. При цьому виділяється напіврідкий смолоподібний продукт.

9. Реакція з солянокислим гідроксиламіном. До 5 мл 5 %-го розчину солянокислого гідроксиламіну додають 0,5 мл ацетальдегіду або ацетону. Суміш нагрівають на водяній бані і додають 1 краплю метилового оранжевого. Змінюється колір індикатора. Яка причина зміни рН реакційного середовища?

10. Отримання гідросульфідних сполук альдегіду та ацетону. У дві пробірки наливають по 1 мл свіжо-приготовленого розчину гідросульфіту натрію і додають у першу 10–15 крапель оцтового альдегіду, а у другу – таку ж кількість ацетону. Після додавання кожного реагенту пробірки енергійно струшують та поміщають для охолодження в склянку з льодом. Спостерігають та пояснюють зміни.

Ця реакція є якісною на карбонільну групу.

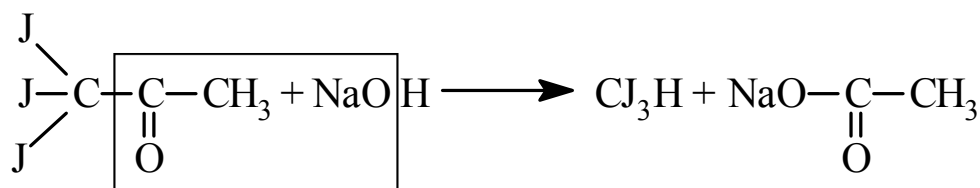
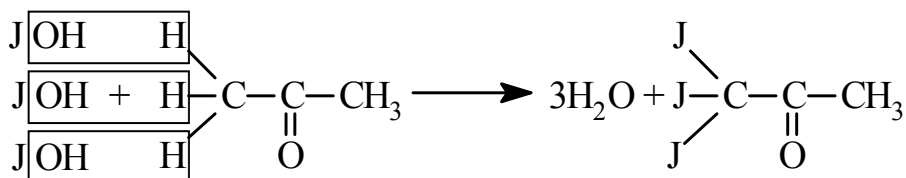
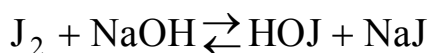
11. Отримання семікарбазону ацетону. *Осад семікарбазону ацетону виділяється тільки у тому випадку, якщо розчини семікарбазиду і оцтовокислого натрію насичені. Тому відхід від нижченаведених вказівок у бік розбавлення розчинів недопустимі.*

Кристалічний оцтовокислий натрій загальним насипним об'ємом близько 1 мл розчиняють приблизно в 1,5–2 мл води. Потім у цю ж пробірку додають 5–6 крапель ацетону й перемішують. В іншій пробірці розчиняють у мінімальній кількості води (декілька крапель) близько 0,5 г кристалічного солянокислого семікарбазиду. Вміст обох пробірок зливають разом, переливають 2–3 рази з однієї пробірки в іншу (для ефективного перемішування). Випадають кристали семікарбазону ацетону.

12. Отримання йодоформу з ацетальдегіду. У пробірку наливають 3–4 мл розбавленого розчину оцтового альдегіду й стільки ж розчину йоду в йодистому калії. Через 5 хвилин додають розчин лугу (наприклад, 10 %-ний їдкий натрій) до зникнення забарвлення від вільного йоду. Йодоформ виділяється у вигляді жовтого помутніння. Згадайте та порівняйте ці результати з даними досліду **13** з роботи № **8-9**.

13. Виявлення ацетону за допомогою перетворення його в йодоформ. У пробірку поміщають 1 краплю розчину йоду в розчині йодиду калію і майже до знебарвлення 2 н NaOH. До розчину піпеткою додають 1 краплю водного розчину ацетону. Негайно без підігрівання випадає жовтувато-білий осад з характерним запахом йодоформу.

Хід реакції:



Під час утворення йодоформу з етилового спирту (лабораторна робота № **8-9**, дослід № **14**) потрібно нагріти суміш для отримання проміжного продукту реакції – альдегіду, що містить карбонільну групу. За наявності в речовині готової карбонільної групи, що має

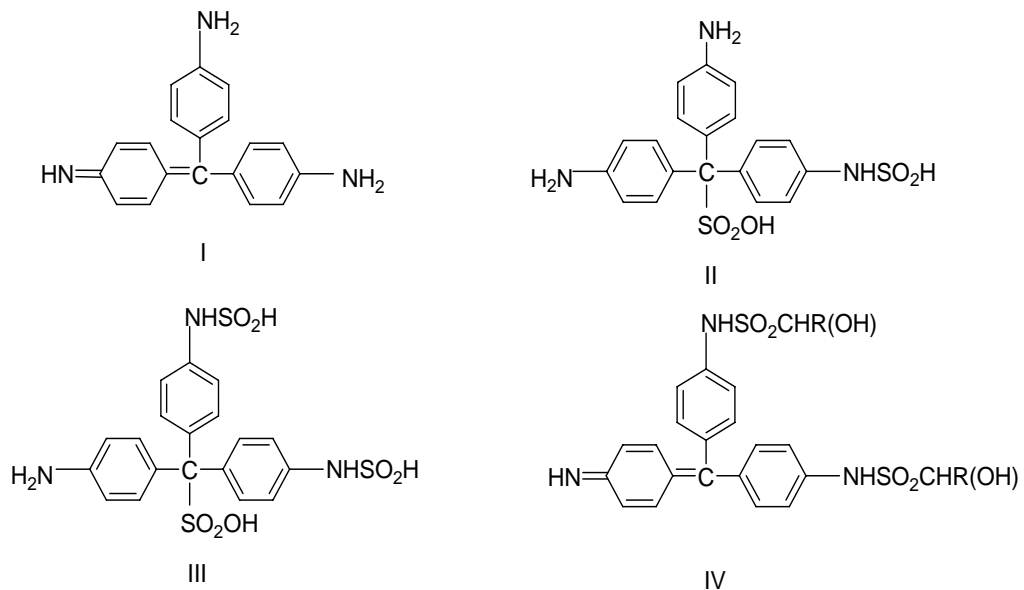
місце, наприклад, в оцтовому альдегіді або ацетоні, йодоформ утворюється дуже швидко і без нагрівання.

Йодоформна проба на ацетон дуже чутлива і дозволяє виявити ацетон у водних розчинах вже за умови його вмісту близько 0,04 %.

14. Кольорові реакції оксосполук.

а) Реакція альдегідів із фуксинсульфітною кислотою. Беруть три пробірки і вносять в одну 2–3 краплі розчину формаліну, в другу – 2–3 краплі оцтового альдегіду, а в третю – 2–3 краплі бензальдегіду (або розчину заміщеного бензальдегіду – анісового, пара-нітробензальдегід тощо). У кожену пробірку додають по 1–2 мл свіжоприготовленої фуксинсульфітної кислоти, обережно струшують та спостерігають за змінами забарвлення протягом 5 хвилин. Потім у кожену пробірку додають по 5–6 крапель концентрованої сульфатної кислоти. Які процеси відбуваються в пробірках?

Особливості приготування розчину фуксинсірчистої кислоти. Наважку основного фуксину (I) масою 0,1 г розчиняють у 100 мл дистильованої води. Через добу в отриманий розчин вносять 7–10 мл насиченого розчину сульфату натрію (близько 1 г сухого реагенту), витримують 1 годину, додають 3–10 мл концентрованого розчину хлоридної кислоти (до повного знебарвлення розчину протягом 0,5 години), потім активоване вугілля, перемішують до знебарвлення й фільтрують. Потрібно мати на увазі, що надлишковий вміст SO_2 знижує чутливість реагенту. Реагент слід зберігати в темній, добре закритій склянці.



Фуксинсульфітна кислота (реактив Шиффа) (II, III) під час взаємодії з альдегідами (R-CHO) утворює пурпурово-фіолетовий барвник (IV).

б) Якісна кольорова реакція на кетони із нітропрусидом натрію. У пробірку поміщають 1–2 краплі 0,5 н нітропрусиду натрію, 5–10 краплі води, 1–2 краплі ацетону та 1–2 краплі 2 н. розчину гідроксиду натрію. Реакційну суміш ділять на дві пробірки, в одну додають 1–2 краплі 2 н розчину оцтової кислоти та спостерігають за забарвленням розчинів.

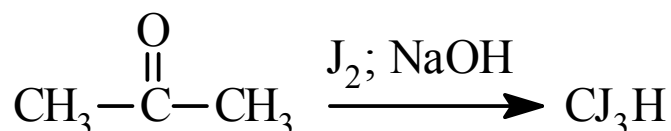
15. Осадження білка формаліном. У пробірку наливають 0,5–1 мл розчину желатину (або курячого білка), додають кілька крапель формаліну та добре збовтують вміст пробірки.

Опишіть явища, спостережувані в досліді.

Для дослідів 1– 15 напишіть відповідні хімічні рівняння.

*Пропонуємо на вибір викладача
провести один із синтезів, які описані нижче*

Синтез йодоформу



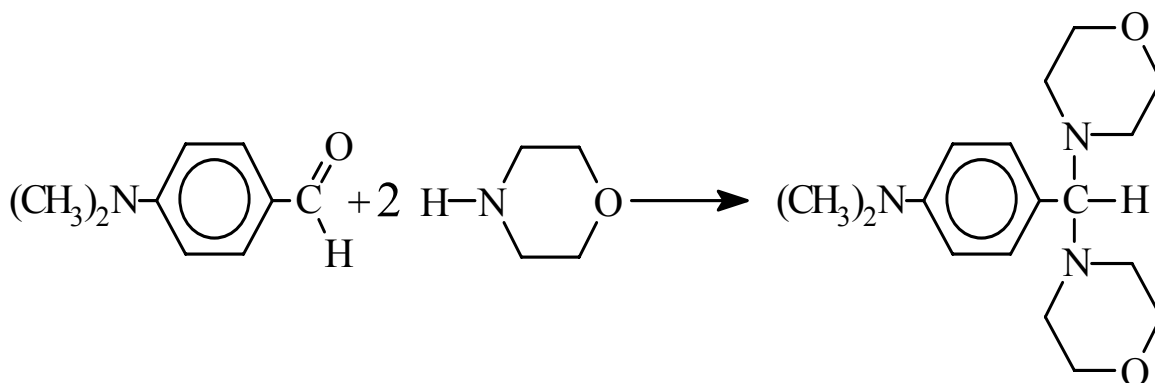
Реактиви: ацетон – 4 г (5 мл); йод – 2 г; йодид калію – 4 г; гідроксид натрію, 10 %-й розчин.

Хід реакції – див. дослід 13. У стакан місткістю 150 мл поміщають 4 г йодиду калію, доливають 7,5 мл дистильованої води й після розчинення солі додають 2 г йоду. До одержаного розчину додають 17,5 мл води, а потім у реакційну масу вводять 5 мл ацетону і, перемішуючи, по краплях додають з краплинної лійки 10 %-й розчин гідроксиду натрію до зникнення червонуватого забарвлення розчину (приблизно 4,5 мл). Йодоформ, який при цьому випадає у вигляді жовтого кристалічного осаду, через 30 хвилин фільтрують через лійку Бюхнера, промивають невеликою кількістю води й висушують на повітрі.

Вихід близько 0,93 г (90 % від теоретичного). Йодоформ (трийодметан) – тверда кристалічна речовина жовтого кольору із специфічним запахом, яка має $T_{\text{пл}} = 119$ °С. Розчиняється в етиловому спирті, діетиловому ефірі, хлороформі. У воді практично не розчиняється та не переганяється з водяною парою. За одночасної дії світла та лугу швидко гідролізується,

тому слід уникати сильноосновного середовища в процесі синтезу.

Синтез диморфоліно(пара-диметиламінофеніл)-метану



Реактиви: 4-диметиламінобензальдегід – 3 г,
морфолін – 4 мл.

У круглодонну колбу місткістю 50 мл поміщають 3 г (0,02 моль) 4-диметиламінобензальдегіду і 4 мл (0,045 моль) свіжоперегнаного морфоліну. Колбу приєднують до зворотного холодильника й суміш нагрівають на водяній бані протягом 30 хвилин. Через 24 години (на наступному занятті) тверду масу потрібно перекристалізувати з гексану.

Вихід близько 4-4,2 г. $T_{\text{пл}} = 122,5 \text{ }^\circ\text{C}$.

Контрольні питання та індивідуальні завдання

1. Чим можна пояснити високу реакційну здатність оксосполук?

2. За якими хімічними властивостями можна відрізнити альдегіди аліфатичного ряду від ароматичних, альдегіди від кетонів?

3. Які оксосполуки можна отримати з: а) ацетилену; б) метилацетилену; в) фенілацетилену; г) диметил-ацетилену?

4. Напишіть схему альдольної і кротонової конденсацій для: а) пропаналю; б) 2-метилбутаналю; в) фенілоцтового альдегіду; г) пентаналю.

5. Яку реакцію оксосполук використовують під час виготовлення дзеркал та якою повинна бути підготовка скла, щоб дзеркало було ідеальним?

6. Солі яких карбонових кислот потрібно використати, щоб їх сухою перегонкою отримати: а) метилпропілкетон; б) масляний альдегід; в) диізопропілкетон; г) ацетофенон?

7. Напишіть структурні формули всіх ізомерних альдегідів та кетонів загальної формули $C_5H_{10}O$, вкажіть, які з них можуть вступати в альдольну конденсацію?

8. Зазначте, в яких умовах можна отримати тример та тетраметр оцтового альдегіду? Чи можливо і за яких умов провести реакцію деполімеризації?

9. За допомогою яких хімічних реагентів можливо очистити метиловий спирт від домішок мурашиного альдегіду?

10. Напишіть формули, назвіть та вкажіть на характерні властивості ізомерних кетонів загальної формули $C_{10}H_{12}O$.

11. Чи будуть відрізнятися за хімічними властивостями анісовий альдегід та бензальдегід?

12. Якими хімічними властивостями будуть різнитися ацетон й ацетилацетон?

13. Які кольорові хімічні реакції для альдегідів та кетонів Вам відомі?

14. Чи реакція утворення йодоформу характерна для всіх альдегідів та кетонів? Дайте вичерпну відповідь.

15. Які хімічні перетворення альдегідів та кетонів використовують для їх ідентифікації?

16. У чому причина високої активності формаліну в денатурації білка?

17. Чому реакція взаємодії з гідроксидом міді (II) характерна для альдегідів і не характерна для кетонів?

18. Яким методом найлегше очистити бензохінон від домішок гідрохінону?

19. Чому для ідентифікації альдегідів фуксинсірчиста кислота повинна бути свіжоприготовленою?

20. Які оксосополики аліфатичного та ароматичного рядів найчастіше використовують у процесі створення промислових товарів?

Лабораторні заняття № 11–12

Тема заняття: Карбонові кислоти

Мета роботи: Експериментально вивчити деякі методи синтезу, фізичні та хімічні властивості карбонових кислот аліфатичного та ароматичного рядів, їх особливості та якісні реакції. Ознайомитися з властивостями нейтральних жирів і складних ліпідів, їх специфічними реакціями.

Теоретичний мінімум (програмні питання, винесені на самопідготовку та аудиторну роботу студентів з викладачами):

Карбонові кислоти та їхні похідні. Класифікація й номенклатура. Методи одержання: окиснення вуглеводнів, спиртів й альдегідів, синтези з використанням магній- і літій-органічних сполук, оксиду вуглецю (IV), малонового й ацето-оцтового естерів, гідроліз нітрилів й естерів. Синтез оцтової кислоти карбонілюванням метанолу на родієвому катализаторі. Природні джерела карбонових кислот. Електронна будова карбоксигрупи та карбоксилат-аніону. Фізичні властивості карбонових кислот і їхніх похідних. Водневі зв'язки й утворення димерних асоціатів. Хімічні властивості. Кислотність, її зв'язок з електронною будовою карбонових кислот та їх аніонів.

Похідні карбонових кислот: солі, естери, галогенангідриди, ангідриди, амідни, гідразиди, азиди, гідроксамові кислоти, орто-естери, амідини, нітрили. Уявлення про механізм взаємоперетворень карбонових кислот та їх похідних, роль кислотного й основного каталізу на прикладі реакції естерифікації й омилання. Відновлення й галогенування кислот (реакція Гелля–Фольгард–Зелінського). Вищі карбонові кислоти: лауринова, міристинова, пальмітинова, стеаринова, арахінова, бегенова

і лігноцеринова – кислоти з парною кількістю вуглецевих атомів, що найчастіше зустрічаються в природі. Маргарінова кислота.

Реакції заміщення в бензольному кільці кислот ароматичного ряду. Уявлення про основні шляхи використання карбонових кислот.

Солі карбонових кислот: реакція декарбоксілювання та її каталітичні варіанти, анодне окиснення карбоксилат-аніонів (реакція Кольбе). Практичне застосування солей карбонових кислот. Мила.

Хлорангідриди й ангідриди: реакції з нуклеофілами й використання їх як агентів ацилювання. Реакція Перкіна.

Естери: каталітичне гідрування, реакції переестерифікації та естерової конденсації.

Аміди: кислотно-основні властивості, основні шляхи перетворення на аміни (відновлення, реакція Гофмана й споріднені перетворення гідразидів, азидів і гідроксамових кислот), реакція з нітритною кислотою (Буво).

Нітрили, їх властивості: каталітичне гідрування, реакції з магнійорганічними сполуками та ін.

Дикарбонові кислоти. Номенклатура й класифікація. Методи синтезу: окиснення циклоalkanів, ациклічних спиртів і кетонів, ароматичних й алкілароматичних вуглеводнів, гідроліз моно- і динітрilів, синтези з використанням малонового й ацетооцтового естерів.

Хімічні властивості дикарбонових кислот. Кислотні властивості та їх залежність від взаємного розташування карбоксильних груп. Утворення похідних по одній й обох карбоксильних групах, змішані похідні. Оксалатна кислота: одержання, реакції декарбоксілювання, декарбонілювання, окиснення.

Малонова кислота: декарбоксілювання й причини підвищеної легкості його перебігу, конденсація з карбонільними сполуками. Властивості малонового естеру та їх синтетичне використання: конденсація з карбонільними сполуками (реакція Кневенагеля), приєднання до кратного зв'язку, активованого електроноакцепторними замісниками (реакція Міхаеля), утворення, алкілування й окисна конденсація натрмалонового

естеру, перетворення продуктів цих конденсацій на карбонові кислоти (синтези Конрада).

Бурштинова (янтарна) і глутарова кислоти: утворення похідних – ангідридів, імідів. Бромсукцинімід, його використання в реакції бромовання.

Адипінова кислота та її похідні, їхні властивості. Полімерні матеріали на основі адипінової та інших дикарбонових кислот.

Фталева кислота та її похідні: фталевий ангідрид і його застосування в синтезі антрахінону, тетраценхінону, триарилметанових барвників; фталімід у синтезі амінів (реакція Габрієля) й антранілової кислоти, фталеві естери та їх практичне застосування. Репеленти, пластифікатори, гліфталеві та пентафталеві смоли. Терепталева кислота, диметилфталат, поліетилентерепталат і їх застосування. Синтетичні лаки, емалі, полімерні матеріали.

Ненасичені монокарбонові кислоти. Класифікація. Методи одержання α, β -ненасичених карбонових кислот. Електронна будова, взаємний вплив групи COOH і зв'язку $\text{C}=\text{C}$. Приєднання води, аміаку, галогеноводнів, причини орієнтації, спостережуваної в цих реакціях. Методи одержання та шляхи використання акрилової, метакрилової кислот і їх похідних. Плексиглас. Природні джерела і практичне значення олеїнової, лінолевої, ліноленової, арахідонової, нервонової кислот. Міристолеїнова, пальмітолеїнова, петрозелинова, ерукова, арахідонова кислоти. Поняття про простагландини та ейкозаноїди. Ліпіди, жири. Прості ліпіди: воски, прості діольні ліпіди, ацилгліцерини (гліцериди), стериди. Змішані (складні) ліпіди: фосфатидна кислота, фосфатидилетаноламін, фосфатидилхоліни, фосфатидилсерин, фосфатидилінозит, фосфатидилгліцерин, кардіоліпін, ацетальфосфатиди, їх хімічні властивості, біологічне значення.

Висихаючі олії; оліфа, натуральні лаки та фарби.

Ненасичені дикарбонові кислоти. Способи одержання малеїнової кислоти та її ангідриду. Stereoізомерія і взаємоперетворення малеїнової та фумарової кислот. Хімічні властивості та використання ненасичених дикарбонових кислот.

Література: [5] – с. 183–209; [6] – с. 222–255, 469–478; [9] – с. 393–422, 726–741; [10] – с. 536–601; [12] – с. 176–200, 398–410, 561–571; [18] – с. 307–333, 343–355.

Хімічні властивості карбонових кислот

Реактиви: карбонові кислоти (мурашина, оцтова, трихлороцтова, щавелева, бензойна, олеїнова, малеїнова, фумарова тощо), набір розчинів індикаторів, універсальний індикаторний папір, хлороформ, бромна вода, водні розчини гідроксиду натрію (2 н та 30 %-й), перманганату калію (1 % й), оцтовокислого кальцію (10 %-й), аміачний розчин оксиду аргентуму, водні розчини карбонату натрію (5 %-й та насичений), хлориду кальцію (10 %-й), розчин мила, вапняна (або баритова) вода, сульфатна кислота (25 %-ва та концентрована), нітратна кислота (концентрована та 10 %-ва), рослинні олії (соняшникова, кукурудзяна), тіосечовина, 10 %-й розчин нітрату меркурію (I) у 5 %-й нітратній кислоті, оцтовий ангідрид, спирти (етанол, бутилові, амілові, циклогексаном тощо), мідний дріт, фенол, резорцин.

1. Кислотні властивості карбонових кислот. Кілька крапель або кристалів карбонових кислот (досліджувані кислоти – мурашина, оцтова, трихлороцтова, щавелева, бензойна) розчиняють у 1–2 мл води, в разі необхідності – нагріваючи, отримані розчини чистою скляною паличкою наносять на окремі смужки універсального індикаторного паперу, порівнюють колір й орієнтовно визначають рН розчинів. Зберігають розчини для подальших дослідів.

Поясніть зміну кольору індикаторного паперу та порівняйте силу кислот.

2. Добування мурашиної кислоти й специфічна реакція її ідентифікації. В пробірку вносять 2–3 краплі хлороформу, додають 3–6 крапель 2 н розчину гідроксиду натрію й обережно нагрівають на полум'ї газового пальника до тих пір, доки не зникне шар хлороформу. Утворення мурашиної кислоти і перебування її у вигляді формиату натрію виявляють за допомогою реакції «срібного дзеркала» – до утвореного розчину формиату натрію додають декілька крапель аміачного розчину гідроксиду аргентуму: срібло відновлюється й випадає чорний осад срібла. Чому аміачний розчин гідроксиду аргентуму, що є реагентом на альдегіди, реагує на присутню мурашину кислоту?

3. Утворення солей.

а) До 0,5 мл 5 %-го розчину карбонату натрію доливають рівну кількість розбавленої оцтової кислоти. Розчин починає пінитися.

Опишіть хімічний процес.

б) До розчинів, отриманих у попередньому досліді (1), додають по 2–3 краплі розчину лугу (конц. розчини гідроксиду натрію або гідроксиду калію), за допомогою індикаторного паперу визначають рН розчинів. Які сполуки утворилися в пробірках?

в) У пробірку до 1–2 мл 2 %-го розчину ацетату натрію додають 1–2 мл 2 %-го розчину хлориду феруму (III) і зміст нагрівають до кипіння. Спостерігають зміну кольору розчину від світло-жовтого до темно-коричневого й випадіння червоно-бурого осаду основної солі – $\text{Fe}(\text{OH})_2\text{CH}_3\text{COO}$.

г) Утворення нерозчинних солей вищих жирних кислот. У пробірку з розчином мила додають декілька

крапель 10%-го розчину хлориду кальцію. Випадає білий осад нерозчинної солі. Яка сіль випадає в осад?

д) Відкриття щавлевої кислоти. Отримують декілька пробірок з розчинами кислот (або використовують розчини із досліду 1), скляними паличками наносять на предметне скло по 1 краплі розчинів кислот, додають до кожної краплі по 1 краплі 0,5 н розчину хлориду кальцію та спостерігають, як в одній із проб утворюються специфічні кристали оксалату кальцію. Характерно, що цей осад не розчиняється після додавання до осаду 1 краплі 2 н оцтової кислоти, але повністю розчиняється після додавання 1–2 крапель 2 н розчину хлоридної кислоти. Поясніть ці явища.

4. Гідроліз мила. У пробірку з розчином мила додають декілька крапель спиртного розчину фенолфталеїну. Поясніть появу рожевого забарвлення.

5. Розкладання щавлевої кислоти під час нагрівання. В пробірку насипають щавелеву кислоту шаром до 1 см, закривають пробкою з газовідвідною трубкою, яку опускають у пробірку з баритовою (або вапняною) водою. Пробірку з щавлевою кислотою нагрівають і спостерігають утворення осаду карбонату барію в другій пробірці. Витягують із пробірки з баритовою водою газовідвідну трубку й підносять до отвору трубки джерело вогню. Чому відбувається горіння газу – продукту реакції характерним голубуватим полум'ям? Поясніть спостережене явище.

6. Окиснення мурашиної кислоти перманганатом калію. У пробірку наливають 1 мл мурашиної кислоти і 5 мл 25 %-й сульфатної кислоти. До суміші додають 0,5 мл 1 %-го розчину перманганату калію. Пробірку закривають пробкою з газовідвідною трубкою, вільний кінець якої занурюють у вапняну воду. Вміст пробірки нагріва-

ють. Через декілька секунд рожеве забарвлення розчину перманганату калію зникає. Вапняна вода у другій пробірці каламутніє. Виконайте такий же дослід з оцтовою кислотою. Поясніть відмінність.

7. Окиснення олеїнової кислоти перманганатом калію. У пробірку поміщають 2 краплі олеїнової кислоти, 2 краплі 1 %-го розчину перманганату калію і 1 краплю 5 %-го розчину карбонату натрію. Під час струшування рожеве забарвлення зникає, що свідчить про окиснення олеїнової кислоти за місцем подвійного зв'язку.

8. Окиснення оксалатної кислоти перманганатом калію. В пробірку поміщають близько 0,1 г кристалів оксалатної кислоти, додають 3–4 краплі 0,1 н. розчину марганцевокислого калію і 1–2 краплі 0,2 н. розчину сульфатної кислоти. Пробірку закривають гумовою пробкою з газовідвідною трубкою, кінець якої опускають у пробірку з баритовою водою і нагрівають. Розчин марганцевокислого калію знебарвлюється, а в пробірці з баритовою водою випадає білий осад карбонату барію.

Опишіть хімічний процес та поясніть чому його використовують в аналітичній хімії для установа титру перманганату калію.

9. Приєднання бром у до олеїнової кислоти. У пробірку вносять 0,5 мл бромної води, додають 3–4 краплі олеїнової кислоти й енергійно збовтують. Поясніть причину знебарвлення бромної води.

10. Гідроліз жиру. До 0,5 мл соняшникової або іншої рослинної олії доливають 0,5 мл 30 %-го розчину гідроксиду натрію, суміш обережно кип'ятять протягом 5–6 хвилин. Омилення вважають закінченим, якщо взята скляною паличкою крапля рідини повністю розчи-

ниться в дистильованій воді з утворенням рясної піни під час струшування.

11. Утворення акролеїну під час термічного розкладання жиру. До сухої пробірки вносять декілька кристалів безводного гідросульфату калію та 2–3 краплі рафінованої олії або близько 0,1 г твердого жиру. Реакційну суміш обережно нагрівають. Реакційна суміш темніє та з'являється різкий неприємний (у великих дозах – сльозогінний) газ – пари акролеїну. Акролеїн також виявляють смужкою фільтрувального паперу, змоченого розчином фуксинсульфатної кислоти.

12. Ізомеризація ненасичених кислот.

а) Ізомеризація малеїнової кислоти. До 5 мл 10 %-го розчину малеїнової кислоти додають 0,5 г тіомочевини і нагрівають на водяній бані. Незабаром починається рясне осадження кристалів фумарової кислоти.

б) Ізомеризація олеїнової кислоти в елаїдинову. В пробірку вносять 4–5 крапель олеїнової кислоти, шматочок тонкого мідного дроту (довжиною до 5 мм) та 2–3 краплі концентрованої ($d = 1,4 \text{ г/см}^3$) нітратної кислоти. Пробірку закривають гумовою пробкою і деякий час вміст пробірки струшують (час від часу пробку злегка відкривають для того, щоб зрівняти тиск з атмосферним). Який газ виділяється і для чого він необхідний? Після відстояння протягом 5–10 хвилин олеїнова кислота повністю перетворюється на елаїдинову. Чим різняться олеїнова та елаїдинова кислоти?

13. Специфічна реакція на щавлеву кислоту. У досліджуваній розчин вливають 5 %-й розчин їдкового луку до слаболужної реакції на фенолфталеїн. Суміш підкислюють оцтовою кислотою, нагрівають до кипіння й додають до неї 10 %-й розчин оцтовокислого кальцію. Випадає білий дрібнокристалічний осад.

Необхідно знати, що щавлева кислота отруйна.

14. Специфічна реакція на фумарову кислоту.

Досліджуваний розчин (приблизно 2 %-й) розбавляють рівною кількістю 10 %-ї нітратної кислоти. Суміш доливають до 2 мл 10 %-го розчину нітрату меркурію (I) у 5 %-й нітратній кислоті. Випадає білий дрібнокристалічний осад (іноді не відразу) фумарату меркурію (I).

15. Реакції естерифікації.

а) Добування етилацетату. У пробірці змішують по 1–2 мл етилового спирту (ректифікату) і льодяної оцтової кислоти, додають декілька крапель концентрованої сульфатної кислоти, перемішують струшуванням і нагрівають упродовж 10–15 хвилин на гарячій водяній бані (температура не вище 70 °С). Чому потрібні такі умови? Потім суміш охолоджують і виливають у насичений розчин хлориду натрію (2–3 мл). На поверхні суміші з'являється шар безбарвної рідини з приємним запахом.

б) Синтез етилового естеру бензойної кислоти. В пробірку вносять 0,1–0,2 г бензойної кислоти, додають 0,5 мл етилового спирту і 3–4 краплі концентрованої сульфатної кислоти. Вміст пробірки обережно перемішують (струшуванням), потім обережно нагрівають до кипіння, витримують деякий час у стані повільного кипіння, охолоджують і виливають у склянку з холодною водою. Частина кислоти, яка не вступила в реакцію, виділяється у вигляді осаду, частина етилового спирту дає відповідний легко леткий ефір, а цільовий продукт реакції виділяється у вигляді масла. Зверніть увагу на характерний запах рідини та запам'ятайте його.

Опишіть усі процеси, які відбуваються в пробірці.

16. Отримання естерів з оцтового ангідриду й спиртів. Реактиви: оцтовий ангідрид і спирти (етиловий, бутиловий, ізоаміловий, циклогексанол та ін.)

Суміш 10 крапель оцтового ангідриду і такої ж кількості спирту нагрівають на киплячій водяній бані протягом 5–10 хвилин. Для видалення надлишку оцтового ангідриду додають 10 крапель насиченого розчину соди і знову нагрівають. Про утворення естеру судять за появою характерного запаху.

У реакції можна використовувати ангідриди пропіонової, масляної і валеріанової кислот тощо.

Таблиця 2. Характеристика естерів та дані для їх синтезу

| Назва ефіру | Властивості естерів | | Кількість вихідних речовин, мл | | |
|------------------|---------------------|-------------------|--------------------------------|--------|--------------------|
| | T _{кип.} | Характерний запах | карбонової кислоти | спирту | сульфатної кислоти |
| Бутилформіат | 100 | вишень | 2 | 1 | 0,5 |
| Етилацетат | 77,1 | фруктів | 2 | 2 | 1,0 |
| Бутилацетат | 126,5 | фруктів | 2 | 1 | 0,5 |
| Ізоамілацетат | 142,0 | груш | 2 | 1 | 0,5 |
| Втор-Октилацетат | 210,0 | рому | 3 | 1 | 0,5 |
| Метилбутират | 102,3 | фруктів | 1 | 2 | 0,5 |
| Етилбутират | 121,3 | абрикосів | 1 | 2 | 1,0 |
| Бутилбутират | 166,4 | ананасів | 2 | 3 | 0,5 |
| н-Амілбутират | 179,0 | бананів | 2 | 2 | 0,5 |
| Етил-ізовалеріат | 134,0 | яблук | 2 | 2 | 0,5 |

17. Якісне виявлення ненасиченості жирів

Жири рослинного походження містять значно більшу кількість залишків ненасичених жирних кислот, ніж жири тваринного походження. Різний ступінь ненасиченості ліпідів можна виявити на прикладі насичення бромом вершкового масла та соняшникової олії.

Матеріали й реактиви: розчини вершкового масла, свинячого або ялового жиру в хлороформі (або CCl_4) – по 5 мл; розчин соняшникової олії в хлороформі (або CCl_4) – 5 мл; насичена бромом вода (5 г бром у 100 г води в колбі з притертою пробкою; під час приготування струшують у витяжній шафі, періодично відкриваючи пробку для видалення пари бром у, що накопичуються) – 10 мл, замість бромної води можна використати розчин бром у в хлороформі або CCl_4 .

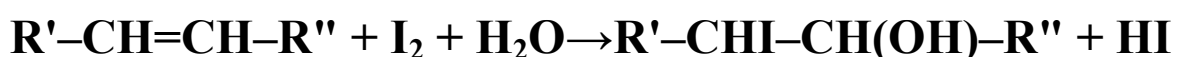
Устаткування: штатив з пробірками, крапельниця.

Хід досліду (дослід проводити у витяжній шафі!!!):

В одну пробірку вносять 0,5 мл розчину соняшникової олії в хлороформі, в другу – 0,5 мл розчину тваринного жиру в хлороформі. Потім в кожен пробірку із бюретки вносять по краплях бромну воду до припинення знебарвлення (пробірку обережно струшують). Фіксують кількість бромної води, доданої в кожен з пробірок, і роблять висновок про відносну ненасиченість жирів.

18. Визначення йодного числа жиру.

Принцип методу: ненасичені залишки карбонових кислот, що входять до складу жирів, вступають у реакцію приєднання з йодом відповідно до схеми



Йодним числом називають кількість грамів йоду, яка реагує з 100 г жиру.

Наважку жиру (0,2–0,3 г) поміщають у колбу Ерленмейера, додають 5 мл 96 %-го етилового спирту, суміш перемішують до повного розчинення, потім додають 10 мл 0,1 н. спиртового розчину йоду, знову перемішують і залишають на 5 хвилин. Через вказаний проміжок часу вміст колби титрують 0,1 н. розчином тіосульфату натрію до появи слабо-рожевого забарвлення, додають 1 мл 1 %-го розчину крохмалю й титрують до зникнення синього забарвлення суміші. Паралельно проводять контрольний дослід.

Йодне число (**ЙЧ**) визначають за формулою

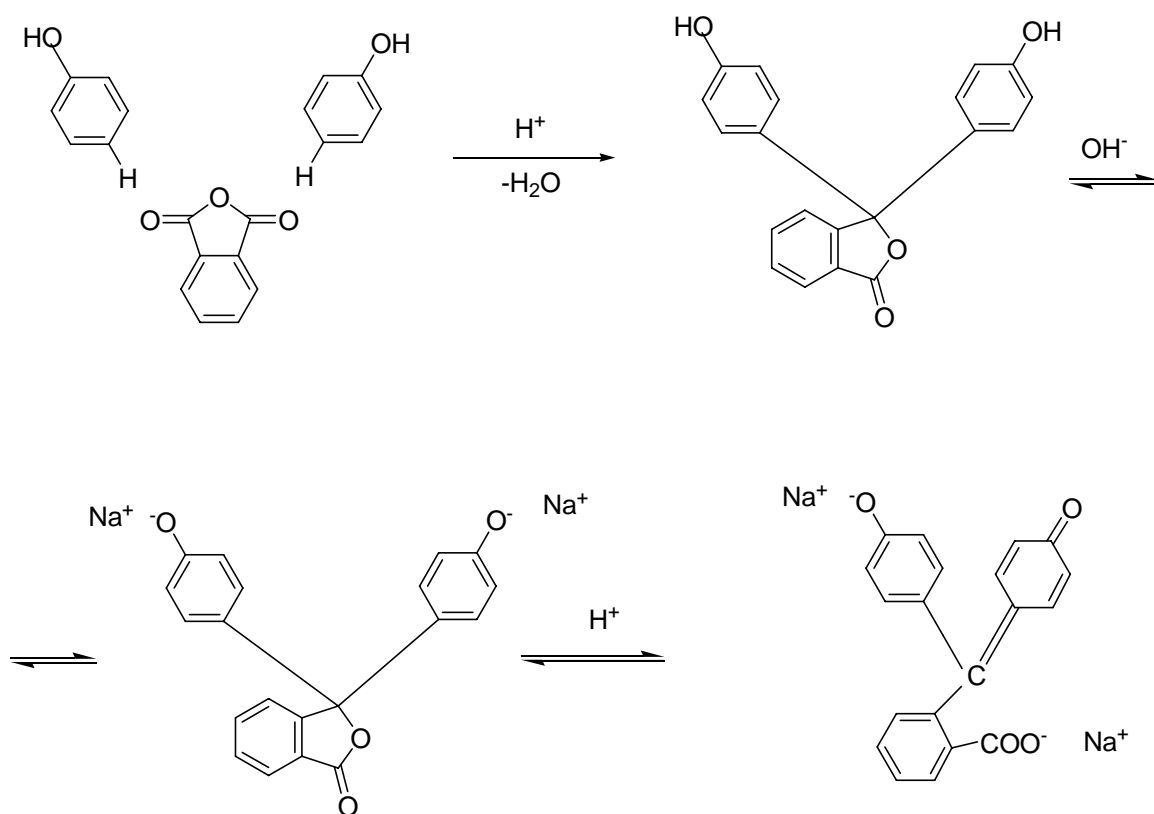
$$\text{ЙЧ} = 100 \cdot 12,69 \cdot f \cdot m^{-1} \cdot (A - B),$$

де **A** та **B** – кількості 0,1 н. розчину тіосульфату натрію, які витрачені на титрування досліджуваної та контрольної проби, **f** – поправка на титр тіосульфату натрію, **m** – маса наважки жиру (мг), 12,69 та 100 – коефіцієнти перерахунку на 100 г жиру.

Індивідуальне завдання: студентам видають завдання якісно визначити ненасиченість жирів та визначити йодне число жирів рослинного (соняшникова й кукурудзяна олії, саломас) та тваринного (вершкове масло, свинячий, козячий і яловий жири) походження і порівняти їх.

19. Отримання фенолфталеїну та виявлення його індикаторних властивостей.

До сухої пробірки вносять приблизно рівну кількість фталевого ангідриду й фенолу (рекомендуємо близько 0,2–0,25 г) та близько 4–5 крапель концентрованої сульфатної кислоти.

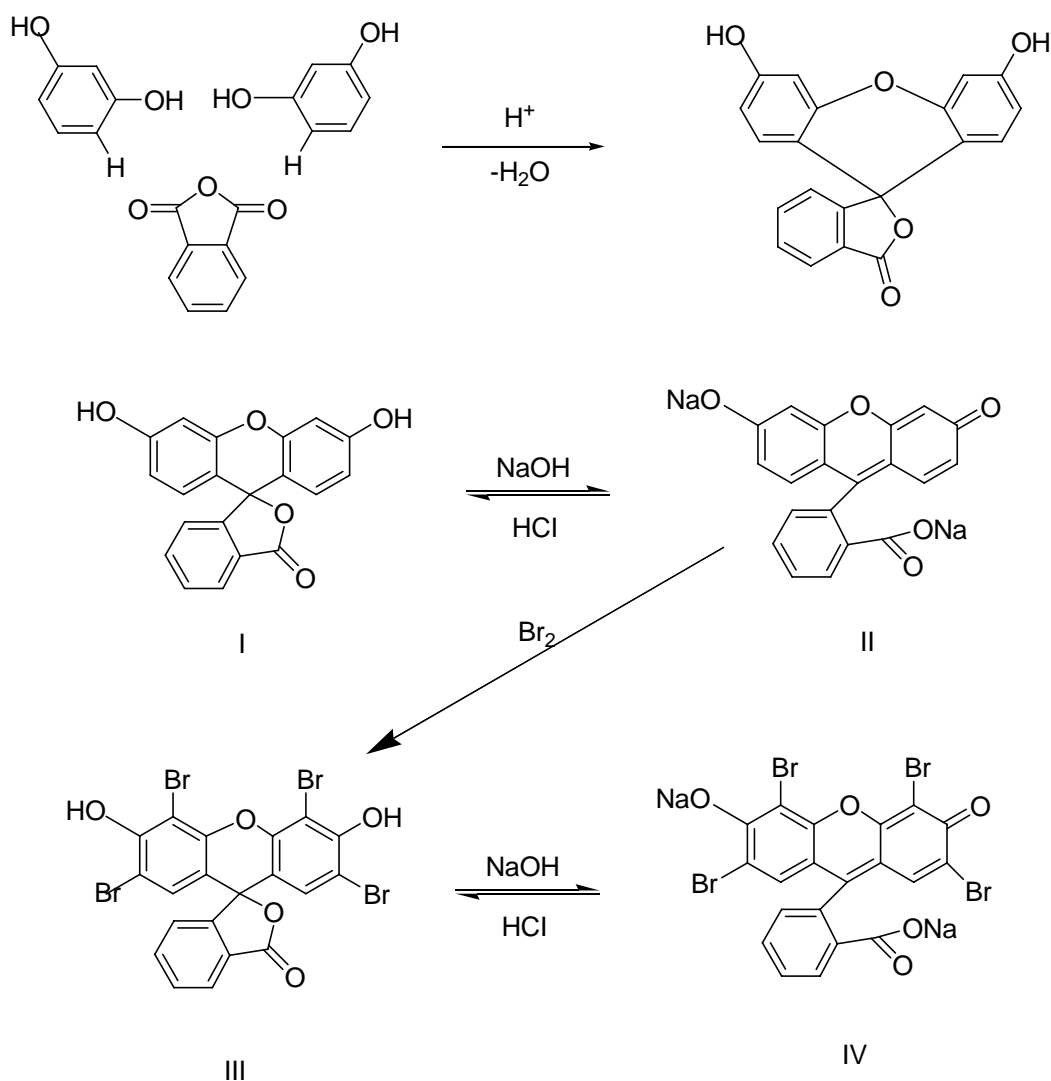


Пробірку закривають повітряним холодильником і реакційну суміш обережно нагрівають на полум'ї газового пальника протягом декількох хвилин, дотримуючись правил техніки безпеки. Потім пробірку з реакційною сумішшю охолоджують, додають до неї етиловий спирт (близько 5 мл), перемішують та злегка прогрівають для більш ефективного розчинення фенолфталеїну. Отриманий розчин декантують в іншу пробірку, поділяють на декілька частин і випробовують індикаторні властивості фенолфталеїну, додаючи до пробірок з отриманим спиртовим розчином індикатора водні розчини основ та кислот.

У лужному середовищі розчин фенолфталеїну забарвлюється в червоний колір, а в кислому – забарв-

лення зникає. Це пов'язано з переходом хіноїдної забарвленої форми в лактоїдну – безбарвну.

20. Отримання флуоресцеїну та еозину. В суху пробірку вносять 0,05–0,1 г фталевого ангідриду та подвійну кількість резорцину, додають 1–2 краплі концентрованої сульфатної кислоти і вміст обережно нагрівають над полум'ям газового пальника до отримання плаву, який має темно-червоне забарвлення. Охолодивши плав, у пробірку додають 5–10 крапель води для ут-



ворення оранжево-червоного розчину флуоресцеїну (I). В іншу пробірку відбирають 1–2 краплі розчину, додають воду та з частинами цього розчину проводять дослі-

ди, додаючи кислоти та луги. Поясніть, чому у лужному середовищі розчин флуоресцеїну (II) має інтенсивну флуоресценцію.

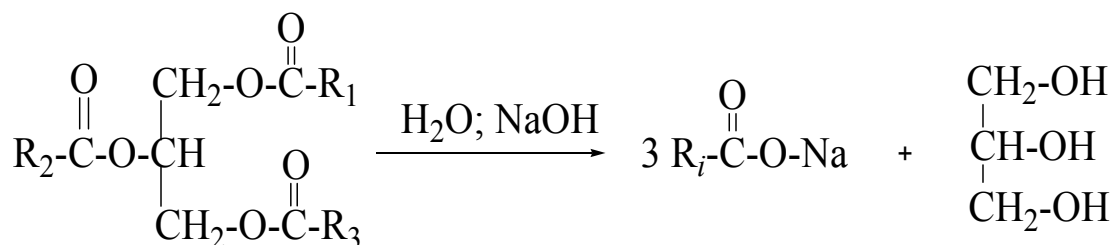
У пробірку вносять 2–3 краплі вихідного оранжево-червоного розчину флуоресцеїну, додають 3–5 крапель бромної води. Випадає жовтий осад тетрабромфлуоресцеїну (III) (еозину). Через деякий час вміст пробірки нагрівають до розчинення осаду еозину, після охолодження додають 2–3 краплі розчину гідроксиду натрію, а через деякий час розбавляють розчин 10–15 мл води. Отриманий розчин еозину (IV) жовто-рожевого кольору з жовто-зеленою флуоресценцією використовують для фарбування фільтрувального паперу, шовку. Виявляють відношення барвника до рН середовища.

Для дослідів 1–20 напишіть відповідні хімічні рівняння, поясніть особливості протікання хімічних процесів, фізичні явища, які спостерігаються при цьому.

Пропонуємо на вибір викладача

провести один із синтезів, які описані нижче

Гідроліз жирів (Виготовлення мила)



Реактиви: NaOH (40 % розчин) – 10 мл; CuSO₄ (5 % розчин) – 5 мл; H₂SO₄ (конц.) – 10 мл; NaCl (насичений розчин) – 50 мл; жир свинячий – 5 г; C₂H₅OH – 10 мл.

1. Методика гідролізу. У колбу місткістю 0,1 л поміщають 5–6 г свинячого жиру, доливають 8–10 мл етилового спирту для розчинення жиру і 7–8 мл розчину гідроксиду натрію. До колби приєднують повітряний холодильник і поміщають її в нагріту до кипіння водяну баню. Суміш хвилин через двадцять стає прозорою.

Проба 1. Щоб визначити, чи відбувся гідроліз, беруть пробу: декілька крапель гідролізату відливають у пробірку з гарячою дистильованою водою. Якщо проба повністю розчиняється у воді і немає крапель жиру – гідроліз відбувся.

Проба 2. Виділення жирних кислот. Гідролізат – це розчин речовин: солей карбонових кислот (мило), гліцерину, надлишку лугу. Напишіть рівняння реакцій.

До 1–2 мл гідролізату доливають сірчану кислоту по краплях до виділення білих пластівців, які є жирними кислотами.

Напишіть рівняння реакцій.

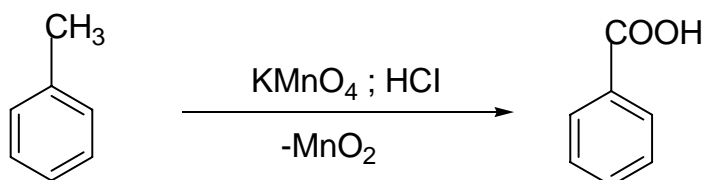
Виділення мила. Гідролізат (п.1) у гарячому стані виливають тонкою струйкою в стакан, в якому міститься 50 мл гарячого (90–100 °С) насиченого розчину хлориду натрію. На поверхню спливають солі жирних кислот (відбувається висолювання мила). Стакан охолоджують (без перемішування) холодною водою – мило твердне. Шар мила витягують паличкою. Сушать і через тиждень, після повного висихання, визначають масу та розраховують вихід.

Поясніть процес, написавши відповідні рівняння реакцій.

Проба 3. Виявлення гліцерину в продукті гідролізу жирів. До 2–3 мл гідролізату після відділення мила (розчин має лужне середовище) додайте декілька крапель розчину сульфату купрум(II) (з масовою часткою

5 %). Утворюється розчин синього кольору. Напишіть рівняння реакцій.

Синтез бензойної кислоти



Реактиви: толуол – 1 мл, калій перманганат – 3,4 г, хлоридна кислота (концентрована).

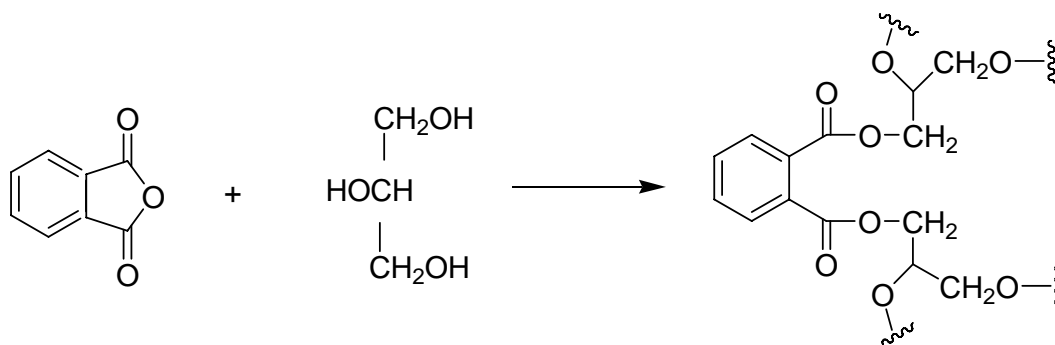
Посуд: холодильник зворотний, колба круглодонна місткістю 100 мл, прилади для фільтрування.

У колбу вносять 70 мл води, додають 3,4 г дрібно розтертого перманганату калію (вміст колби перемішують - похитуванням лабораторного штатива) та 1 мл толуолу, вносять кілька шматочків пористого матеріалу («кипілок»), приєднують зворотний холодильник і кип'яють реакційну суміш на сітці (краще на пісковій бані) упродовж 0,5–1 години. Після закінчення реакції (майже повне знебарвлення розчину) гарячу реакційну суміш фільтрують, осад MnO_2 промивають невеликою кількістю киплячої води. Фільтрат охолоджують, підкислюють хлоридною кислотою; осад, який випав, фільтрують, сушать на повітрі та визначають масу продукту.

Вихід продукту близько 0,9 г.

Температура плавлення бензойної кислоти – 122 °С.

Полікондесация фталевого ангідриду з гліцерином



Реактиви та устаткування: фталевий ангідрид – 11 г, гліцерин (безводний) – 8,5 г; фарфоровий стакан, скляна хімічна лійка, пробірки.

11 г фталевого ангідриду і 8,5 г безводного гліцерину (якщо гліцерин водний, наважку відповідно збільшують) поміщають у фарфоровий стакан, який щільно прикривають перекинутою скляною лійкою.

Суміш швидко нагрівають на повітряній бані до 180 °С і цю температуру підтримують протягом 60–75 хвилин. Потім температуру повільно підвищують до 200–220 °С і нагрівають до утворення склоподібної смоли, важко розчинної в ацетоні.

Застосування: для виробництва лаків і фарб.

Контрольні питання та індивідуальні завдання

1. За допомогою яких специфічних реакцій можна виявити мурашину кислоту серед інших карбонових кислот?

2. У якому діапазоні можуть змінюватися значення рН:

а) для аліфатичних карбонових кислот; б) для ароматичних карбонових кислот; в) для галогензаміщених карбонових кислот; г) для дикарбонових кислот?

3. Запропонуйте синтез пропанової кислоти всіма можливими способами.

4. За рахунок якої групи складних ефірів люди відчують їх своєрідний запах?

5. Яка група надає карбоновим кислотам можливість вступати в специфічні реакції?

6. Назвіть кислоти, які входять до складу жирів, та поясніть дію ліпази на нейтральні жири. Запишіть схему розщеплення жирів.

7. Поясніть процес окиснення жирних кислот, жирів?

8. Які явища покладені в основу використання природних олій для виготовлення фарб?

Напишіть рівняння відповідних хімічних перетворень.

9. Складіть рівняння реакцій синтезу одноосновних карбонових кислот на прикладі: а) пропанової кислоти; б) масляної кислоти; в) бензойної кислоти; г) коричної кислоти.

10. Які сполуки називають ангідридами карбонових кислот і якими способами їх синтезують?

11. Напишіть рівняння характерних хімічних перетворень: а) акрилової кислоти; б) метакрилової кислоти; в) метилметакрилата; г) акриламіда.

12. Чим відрізняється олеїнова кислота від стеаринової та елаїдинової з точки зору будови та хімічних властивостей?

13. Чим відрізняються за складом тверді жири від рідких? Як перетворити рідкі жири в тверді? Чи ідентичні хімічно створені тверді жири природним?

14. Чим різняться за складом тверді й рідкі мила?

15. У чому подібність і в чому різниця у фізичних та хімічних властивостях монокарбонових і дикарбонових кислот?

16. На прикладі янтарної кислоти складіть рівняння хімічних процесів, характерних для дикарбонових кислот.

17. Які сполуки відносяться до класу амідів кислот? Вкажіть на найважливіші хімічні властивості амідів та напрямки практичного використання амідів кислот.

18. Якими хімічними властивостями відрізняються аліфатичні й ароматичні карбонові кислоти?

19. Які ароматичні карбонові кислоти використовують у синтезі полімерів? Відповідь аргументуйте відповідними структурними формулами речовин.

20. Чому, на Вашу думку, синтетичні ПАР витіснили з широкого вжитку господарське мило? Які негативні екологічні наслідки має широке використання ПАР у різних сферах господарського життя людини?

Лабораторне заняття № 13

Тема заняття: Азотовмісні сполуки

Мета роботи: Експериментально вивчити деякі методи синтезу, фізичні та хімічні властивості аліфатичних та ароматичних амінів і їх похідних

Теоретичний мінімум (програмні питання, винесені на самопідготовку та аудиторну роботу студентів з викладачами):

Аміни. Класифікація, номенклатура. Способи синтезу, засновані на реакціях: а) нуклеофільного заміщення в галоген, гідрокси- й амінопохідних аліфатичних та ароматичних вуглеводнів, б) відновлення нітросполук (реакція Зініна), азотовмістних похідних карбонільних сполук і карбонових кислот, в) перегрупування амідів (реакція Гофмана). Електронна будова аміногрупи, залежність від природи радикалів, зв'язаних з атомом азоту. Просторова будова амінів. Фізичні властивості, їх зв'язок зі здатністю амінів утворювати водневі зв'язки. Найважливіші спектральні характеристики. Хімічні властивості. Основність і кислотність амінів, залежність від природи вуглеводневих радикалів. Взаємодія з електрофільними реагентами: алкілування, ацилювання і їх значення в хімії амінів, взаємодія з нітритною кислотою. Окислення аліфатичних й ароматичних амінів. Четвертинні амонієві основи, четвертинні амонієві солі. Енаміни. Аліфатичні діаміни, їх похідні. Використання амінів з науковою і господарською метою.

Властивості ароматичних амінів: взаємодія з електрофілами. Реакції алкілування й сульфонування ароматичних амінів, сульфанілова кислота й сульфамідні препарати. Ацилювання ароматичних амінів як захисна реакція для подальшого проведення реакцій галогенування й нітрування. Нітрузування

та діазотування ароматичних амінів. Найважливіші представники ароматичних моно- і діамінів. Основні шляхи їх використання. Синтез гетероциклічних сполук з о-фенілендіаміну й о-амінофенолу.

Діазо- й азосполуки. Діазотування ароматичних амінів (реакція Грісса). Електронна будова, катіон діазонію як електрофільний реагент. Взаємоперетворення різних форм діазосполук. Реакції солей діазонію, що відбуваються з вилученням азоту, та їх використання для одержання функціональних похідних ароматичних сполук (реакція Зандмейєра). Реакції солей діазонію, що відбуваються без вилучення азоту. Азосполучення, діазо- й азоскладові, залежність умов проведення азосполучення від природи азоскладової. Синтез, електронна будова й структурні особливості азобарвників. Метилоранж і конго червоний як представники барвників, яких застосовують як індикатори. Відновлення солей діазонію й азосполук. Використання цих реакцій для синтезу похідних гідразину й амінів. Солі діазонію як реагенти арилювання ароматичних сполук.

Література: [5] – с. 102–11, 380–385, 415–440; [6] – с. 255–260, 397–403, 426–455; [9] – с. 423–442, 643–653, 662–683; [10] – с. 367–434; [12] – с. 206–218, 363–381; [18] – с. 355–406.

Хімічні властивості азотовмісних сполук

Реактиви: аліфатичні та ароматичні аміни (метиламін, диметиламін, триметиламін, етиламін, діетиламін, триетиламін, анілін, N-метиланіліну, N,N-диметиланіліну), цинковий порошок, водний розчин гідроксиду натрію (30 %-й та 10 %-й), нітрат амонію, хлорид амонію, концентрована сульфатна кислота, хлоридна кислота, бензол, нітробензол, 4-нітроацетанлід, 4-нітробензойна кислота, етанол, оцтовий ангідрид,

бромна вода, солянокислий анілін, йодкрохмальний папір, універсальний індикаторний папір, водний розчин фенолу, лужний розчин фенолу, розчин нітриту натрію (1 % -й та насичений), лужний розчин нафтолу, розчин аміаку (10 %-й), карбамід, формалін, хлороформ, розчин хлориду феруму (III), розчин сульфату купрум (0,02 н).

1. Одержання метиламіну. Декілька крапель нітродетану вносять у пробірку, додають близько 0,5 мл 30 %-го водного розчину гідроксиду натрію, близько 0,1–0,2 г цинкового порошку та нагрівають. До отвору пробірки підносять зволожений папірець універсального індикатора. Що відбувається? Запам'ятайте характерний запах газу, який виділяється з пробірки.

2. Нітрування бензолу (реакція Степанова). У сухій пробірці готують нітрувальну суміш – до 0,1–0,2 г нітрату амонію обережно додають 1 мл концентрованої сульфатної кислоти й реагент охолоджують. Додають 5–7 крапель бензолу, перемішують струшуванням до розчинення бензолу (у разі необхідності злегка підігрівають) і потім розбавляють водою, переливаючи реакційну суміш в іншу пробірку з 3–4 мл холодної води. Випадає осад диніробензолу.

3. Відновлення ароматичної нітрогрупи. В пробірку вносять 0,1–0,15 г ароматичної нітросполуки (ніробензолу, 4-нітроацетаніліду, 4-ніробензойної кислоти тощо), додають 4–5 мл 5 %-го водного етанолу, після розчинення – 0,2–0,3 г хлориду амонію і 0,2–0,3 г цинкового пилу. Суміш, постійно збовтуючи, кип'ятять протягом 2–3 хвилин. Після охолодження фільтрують та виявляють наявність аміногрупи характерними реакціями (діазотуванням та гідролізом солі

діазонію – досліди 13.12, 13.15, взаємодією з аміачним розчином оксиду срібла тощо).

Опишіть процеси, які відбуваються в процесі досліду.

4. Основні властивості аліфатичних амінів. У три пробірки з 1–2 мл води додають по 0,5 мл аліфатичного аміну – в першу водний розчин метиламіну, в другу – диметиламіну, а в третю – триметиламіну (можна ці аміни замінити на етиламін, діетиламін, триетиламін). Використовуючи універсальний індикатор визначають рН розчину.

Зробіть висновки, запишіть відповідні рівняння.

5. Взаємодія амінів з азотистою кислотою. По декілька крапель (3–5) кожного із аліфатичних амінів (етиламіну, діетиламіну, триетиламіну) та ароматичних амінів (аніліну, N-метиланіліну, N,N-диметиланіліну) вносять у свою пробірку, додають у кожену пробірку по 2–3 краплі хлоридної кислоти і по кілька краплин насиченого розчину нітриту натрію. Порівнюють спостережувані явища.

Опишіть процеси з первинними, вторинними та третинними амінами відповідними рівняннями.

6. Основні та комплексоутворювальні властивості метиламіну. У пробірку поміщають 2–3 краплі розчину метиламіну, додають 2–3 краплі розчину сульфату купруму. В пробірці випадає осад гідроксиду купруму блакитного кольору. До реакційної суміші по краплях додають надлишок розчину метиламіну, доки осад повністю не розчиниться і не утвориться прозорий розчин інтенсивно фіолетового кольору через утворення легкокорозчинної у воді комплексної сполуки купруму.

7. Основні властивості аніліну. У пробірку наливають 1 мл водної емульсії аніліну й опускають у неї

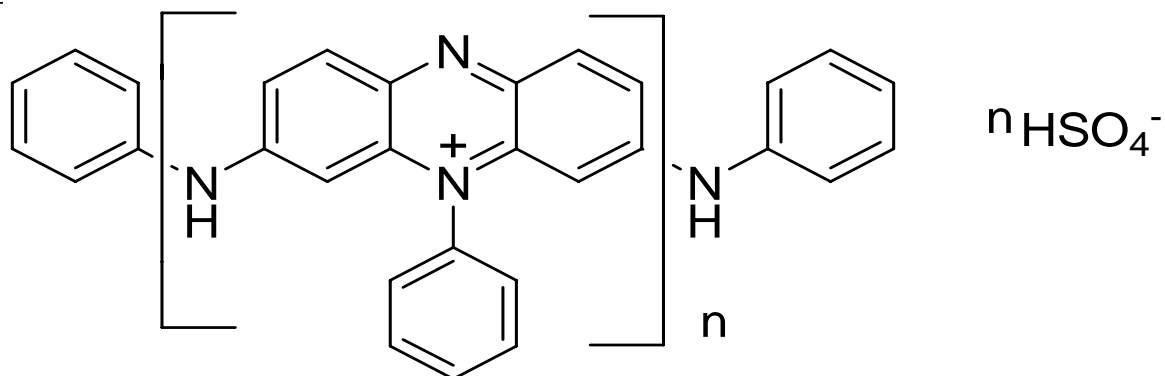
червоний лакмусовий папірець. Лакмусовий папірець не змінює свого забарвлення. Поясніть явище.

8. Отримання солей аніліну і розкладання їх лугом. До 0,5 мл аніліну додають 1 краплю 50 %-ї сульфатної кислоти. Випадає білий кристалічний осад сульфату аніліну, оскільки він важко розчиняється у воді. Аналогічно одержують гідрохлорид аніліну (з концентрованою хлоридною кислотою), який легко розчиняється у воді.

У пробірку з сіллю аніліну доливають 1 мл 10 %-го розчину гідроксиду натрію. Відбувається виділення аніліну.

9. Отримання ацетаніліду (дослід проводять у витяжній шафі). У пробірку поміщають 0,5 мл аніліну і по краплях додають рівну кількість свіжоперегнаного оцтового ангідриду. Суміш струшують й охолоджують. Через декілька хвилин випадає білий кристалічний осад ацетаніліду.

10. Окислення аніліну. У пробірку з 1 мл водного розчину аніліну додають 1 мл хромової суміші. Вміст пробірки швидко темніє. Результатом глибокого окиснення аніліну є утворення «чорного аніліну» – суміші продуктів, серед яких основним є барвник:



11. Взаємодія аніліну з бромною водою. У пробірку поміщають 0,5 мл очищеного аніліну і по краплях додають, постійно струшуючи суміш, бромну воду до появи рясного осаду білого кольору. Реакційну суміш охолоджують.

Опишіть процес, зробіть висновки про реакційну здатність аніліну.

12. Отримання хлористого фенілдіазонію. У широкій коротко обрізаній пробірці (або високій хімічній склянці місткістю 50–100 мл) готують 5 мл розчину солянокислого аніліну (з більш ніж подвійним вмістом хлористого водню стосовно аніліну) і охолоджують до 0–3 °С, поміщаючи пробірку у стакан з льодом (або сумішшю лід – сіль). Потім по краплях, підтримуючи температуру у вказаних межах, додають 20 %-й розчин нітриту натрію. (Контроль за йодкрахмальним папірцем. Синє забарвлення свідчить про надлишок нітриту натрію і, отже, про кінець діазотування. Також слідкують, щоб реакційна суміш мала рН < 7. Водний розчин хлористого фенілдіазонію, що утворився, використовують для проведення подальших дослідів (поділіть його між трьома пробірками).

13. Отримання кислотних азобарвників. До пробірки з 2 мл водного розчину хлористого фенілдіазонію, одержаного у досліді 12, додають рівну кількість лужного розчину свіжоочищеного фенолу. З'являється інтенсивне червоне забарвлення (розчин повинен бути весь час лужним).

Проведіть аналогічний дослід з вмістом другої пробірки, замінивши лужний розчин фенолу на лужний розчин β-нафтолу. Порівняйте забарвлення розчинів.

14. Утворення азобарвника. У пробірку поміщають 5–6 крапель емульсії фенолу у воді, додають 2–3

краплі суміші 0,1 %-го розчину сульфанілової кислоти та 1 %-го розчину нітриту натрію (1 : 1), потім 1 краплю 10 %-го розчину хлоридної кислоти і через 1–2 хвилини декілька крапель 10 %-го розчину аміаку. Які зміни відбуваються у пробірці протягом досліду? Порівняйте колір отриманого азобарвника з отриманими у досліді **13**.

Опишіть процеси рівняннями.

15. Розкладання солей діазонію. Водний розчин хлористого фенілдіазонію (третю пробірку з досліду 12) нагрівають 10 хвилин на водяній бані при 50–60 °С. Утворений фенол виявляють за реакцією з FeCl_3 .

16. Основні властивості карбаміду.

а) Утворення нітрату карбаміду. У пробірку вносять близько 0,1 г карбаміду і по краплях додають воду до отримання насиченого розчину. Видно, що карбамід – легкокорозчинна сполука. Потім додають декілька краплин концентрованої нітратної кислоти, внаслідок чого відразу випадає осад важкорозчинної солі – нітрату карбаміду. Кристали можна розглянути в мікроскоп – вони мають характерну форму у вигляді шестигранних пластинок.

б) Отримання оксалату карбаміду. Аналогічно в пробірці готують концентрований розчин карбаміду. Потім до нього додають таку ж кількість концентрованого розчину оксалатної кислоти. Через декілька секунд випадає осад важкорозчинного оксалату карбаміду.

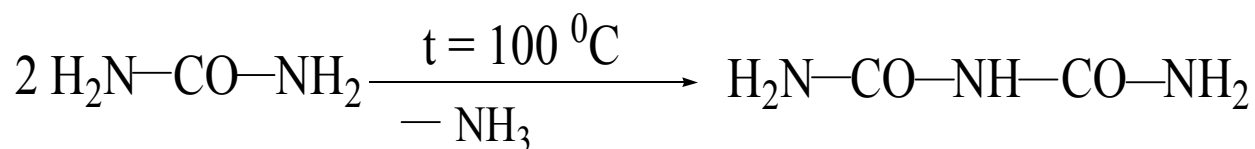
Опишіть хімізм процесів, враховуючи, що карбамід має слабоосновні властивості й утворює солі лише з одним еквівалентом кислоти.

17. Взаємодія карбаміду з азотистою кислотою. У пробірку наливають 1 мл водного розчину карбаміду, додають 2 краплі концентрованого розчину хлоридної

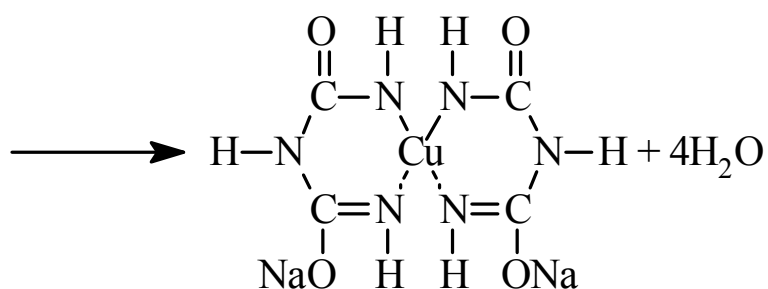
кислоти і 2 краплі насиченого розчину нітриту натрію. Під час струшування розпочинається бурхливе виділення бульбашок газу – азоту й діоксиду вуглецю.

18. Гідроліз карбаміду. До 1 мл розчину карбаміду додають 1 мл 10 %-го розчину гідроксиду натрію й нагрівають до кипіння. Червоний лакмусовий папірець, піднесений до отвору пробірки, синіє. Чому? Як це явище слід враховувати під час внесення карбаміду у ґрунт?

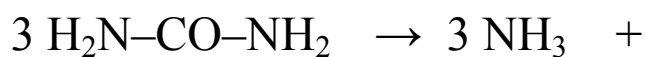
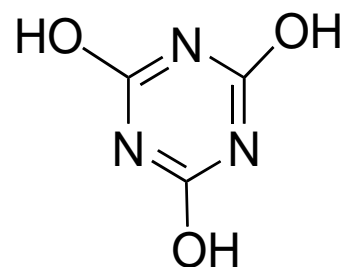
19. Утворення біурету і його комплексної солі. Карбамід (0,3–0,5 г) плавлять у сухій пробірці, нагріваючи в полум'ї спиртівки або на електроплитці. Щойно карбамід розплавиться, підносять до пробірки вологий червоний лакмусовий папірець і відзначають зміну забарвлення. Нагрівання пробірки продовжують до тих пір, поки розплав не затвердіє. Частково відбувається сублімація ціанату амонію, в розплаві є – біурет (I) та ціанурова кислота (II). Вони різняться розчинністю у воді, а тому їх можливо розділити. Утворений біурет розчиняють у воді, додавши 5–6 крапель води, після охолодження й відстоювання осаду ціанурової кислоти розчин декантують і додають до нього декілька крапель сульфату купруму (II) і 2 мл 10 %-го розчину гідроксиду натрію. Відзначають рожево-фіолетове забарвлення комплексної мідної солі біурету, що утворилася, та запам'ятовують колір. Надлишок сульфату купруму в цьому досліді шкідливий, оскільки він викликає посиніння розчину, а це спотворює (маскує) характерне забарвлення.



Біурет (I)

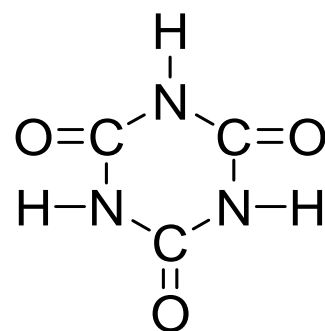


ціанурова кислота
(II)



або

ізоціанурова кислота (III)



Осад, що залишився у пробірці, містить ціанурову кислоту (II) та її таутомерну форму – ізоціанурову кислоту (III). У пробірку додають 2–3 краплі 2 н розчину аміаку, добре перемішують струшуванням та додають 1 краплю 0,2 н розчину сульфату купруму. Розчин набуває бузкового забарвлення через утворення комплексної солі ціанурової кислоти.

20. Конденсація карбаміду з формальдегідом.

У суху пробірку поміщають 0,5 г карбаміду і додають 20 %-й розчин формальдегіду до отримання прозорого розчину. Якщо обережно нагрівати пробірку, вміст каламутніє внаслідок утворення карбамідформальдегідного полімеру



21. Синтез аніліноформальдегідної смоли. У пробірку поміщають 10–12 крапель очищеного аніліну (або заміщеного аніліну), 10–12 крапель 40 %-го формаліну, закривають пробірку гумовою пробкою й, інтенсивно струшуючи, викликають утворення білого осаду. Осад у пробірці промивають (декантацією) водою, а потім – метанолом. До вологого осаду додають льодяну оцтову кислоту (5–6 крапель), а потім суміш обережно нагрівають на полум'ї пальника. Плав – прозорий полімер жовтого або оранжевого кольору – досліджують на розчинність в органічних розчинниках.

Опишіть процеси, які відбуваються під час досліду, маючи на увазі, що в нейтральному або злегка лужному середовищі за умови еквімолярного співвідношення реагентів утворюється спочатку шиффова основа, із трьох молекул якої потім утворюється тример, а в кис-

лому середовищі шиффова основа полімеризується з утворенням смоли $(-NX-CH_2-)_n$, де X – арил.

22. Ізонітрильна реакція (слід виконувати у витяжній шафі). Це специфічна реакція для виявлення первинних амінів.

а) У пробірку поміщають 3–4 краплі водного розчину метиламіну, 1–2 краплі хлороформу, 1–2 краплі концентрованого розчину лугу й суміш нагрівають. З'являється неприємний характерний запах ізонітрилу (**ізонітрили надзвичайно токсичні !!!**).

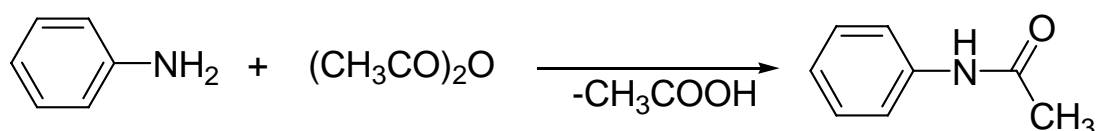
б) У пробірку поміщають 1–2 краплі аніліну, подвійну кількість концентрованого розчину лугу, 2–3 краплі хлороформу та 0,5 мл етилового спирту. Повільно нагрівають до кипіння. Запам'ятайте запах продукту та зробіть висновок, чи подібний він до запаху продукту в попередньому досліді (**ізонітрили надзвичайно токсичні !!!**).

До реакційної суміші додають подвійну кількість 2 н сульфатної кислоти та витримують під тягою 30–60 хвилин для гідролізу токсичного продукту.

Для дослідів 1–22 напишіть відповідні хімічні рівняння, зробіть висновки відносно хімічної активності амінів.

**Пропонуємо на вибір викладача
виконати один із запропонованих синтезів**

Ацетанілід



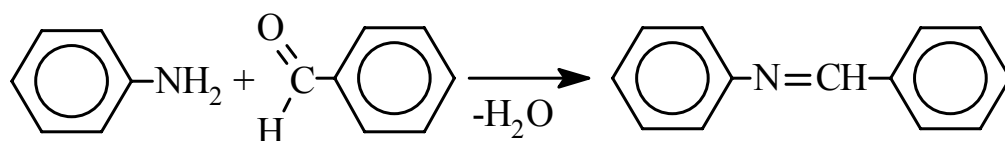
Реактиви: анілін – 9,3 г (0,2 моль); хлоридна кислота (концентрована) – 8,5 мл (0,2 моль); оцтовий ангідрид – 12,5 мл (близько 0,25 моль); активоване вугілля; оцтовокислий натрій (кристалічний).

У літрову склянку до 500 мл води доливають 8,5 мл концентрованої хлоридної кислоти і, перемішуючи, додають свіжоперегнаний анілін (12,5 мл). У разі утворення забарвленого розчину додають близько 2 г активованого вугілля, перемішують протягом 5 хвилин і фільтрують. Прозорий безкольоровий розчин нагрівають до 50 °С, додають до нього оцтовий ангідрид, перемішують до повного його розчинення, після чого до реакційної суміші негайно доливають розчин 15 г оцтовокислого натрію у 50 мл води, ретельно перемішують й охолоджують льодом.

Кристали ацетаніліду фільтрують на лійці Бюхнера, промивають невеликою кількістю охолодженої води (0–5 °С), сушать спочатку між аркушами фільтрувального паперу, а потім у сушарці.

Вихід продукту 10–11 г. $T_{пл} = 115\text{ °С}$. Ацетанілід (N-фенілацетамід, N-ацетиланілін) – безбарвна кристалічна речовина, розчинна в органічних розчинниках, важко розчинна у холодній воді.

Бензальанілін



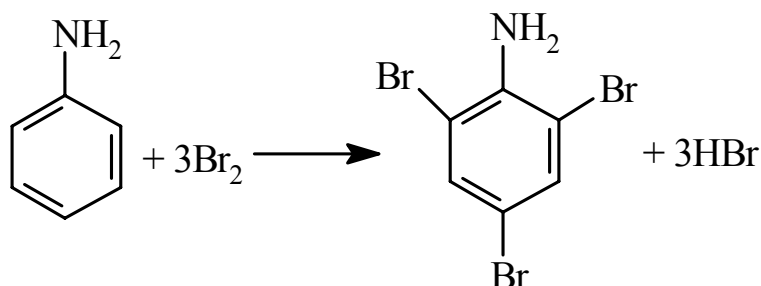
Реактиви: бензальдегід (свіжоперегнаний) – 2,1 г (2 мл); анілін (свіжоперегнаний) – 1,85 г (1,84 мл); етиловий спирт 95%-ний – 5 мл; етиловий спирт 85%-й.

Устаткування: плоскодонна колба, магнітний перемішувач, мірний циліндр, колба Бунзена, лійка Бюхнера. **Синтез проводити під тягою !!!**

У плоскодонну колбу місткістю 20 мл, забезпечену механічною мішалкою (магнітною), вносять 3 мл бензойного альдегіду, а потім, енергійно перемішуючи, додають 1,84 мл аніліну. Через декілька секунд розпочинається реакція, що протікає з виділенням теплоти. Реакційній масі дають вистоятися протягом 15 хвилин і, добре перемішуючи, додають 5 мл 95%-го етилового спирту. Розчин залишають на 10 хвилин при кімнатній температурі, після чого протягом 30 хвилин охолоджують крижаною водою. Одержану кристалічну масу фільтрують на воронці Бухнера і сушать на повітрі. Для очищення бензальанілін потрібно перекристалізувати з 85 %-го спирту.

Вихід очищеного бензальаніліну 15 г (83 % від теоретичного). $T_{\text{пл}} = 54\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{кип.}} = 300\text{ }^\circ\text{C}$. Бензальанілін (N-бензиліденанілін) – жовті голки (під час кристалізації з сірковуглецю). Не розчиняється у воді, розчиняється в етиловому спирті, діетиловому ефірі й інших органічних розчинниках.

Синтез 2,4,6-триброманіліну



Реактиви: анілін свіжоперегнаний – 1,3 г (1,25 мл); бром – 7,5 г (2,4 мл); бромід калію – 4,5 г; хлоридна кислота ($\rho=1,19 \text{ г/см}^3$); гідроксид натрію 10%-й розчин; етиловий спирт – 75 мл.

Устаткування: плоскодонна колба, краплинна лійка, колба Бунзена, лійка Бюхнера, механічний перемішувач. **Синтез проводити під тягою !!!**

У широкогорлій плоскодонній колбі місткістю 100 мл розчиняють 1,25 мл аніліну в 40 мл води, що містить 1,3 мл концентрованої хлоридної кислоти (розчин 1). Окремо в стакані розчиняють у 25 мл води, перемішуючи, 4,5 г броміду калію і 7,5 г броду (розчин 2).

Одержаний прозорий розчин 2 виливають у краплинну лійку, поміщену над реакційною колбою, і поступово, по краплях, підливають його, енергійно помішуючи, протягом 30 хвилин до розчину 1 (температура реакційної суміші 20–25 °С).

Після закінчення реакції забарвлення броду зникає і випадає осад 2,4,6-триброманіліну. Осад фільтрують на лійці Бюхнера, промивають на фільтрі 10 %-м розчином гідроксиду натрію, а потім – великою кількістю води.

2,4,6-триброманілін очищають від домішок кристалізацією з гарячого етанолу (~75 мл). Для кристалізації

спиртовий розчин охолоджують протягом години у бані з льодом. Осад фільтрують на лійці Бюхнера і сушать.

Вихід 7 г (77 % від теоретичного). $T_{пл.} = 119-120\text{ }^{\circ}\text{C}$.

2,4,6-Триброманілін - безбарвна кристалічна речовина, розчинна в ефірі, хлороформі, мало розчинна в етиловому спирті, нерозчинна у воді.

Контрольні питання та індивідуальні завдання

1. Напишіть рівняння хімічних реакцій перетворення нітросполук в аміни в кислому, нейтральному та лужному середовищах? Через які стадії йде утворення проміжних продуктів відновлення?

2. Поясніть, у чому причина більш основного характеру аліфатичних амінів порівняно з ароматичними амінами.

3. Якими хімічними реакціями можна відрізнити первинні, вторинні й третинні аміни один від одного?

4. Напишіть рівняння реакцій, які демонструють основні методи синтезу аліфатичних амінів.

5. Які методи синтезу аміносполук ароматичного ряду Вам відомі? Відповідь аргументуйте, написавши відповідні рівняння.

6. Які хімічні властивості має анілін, його гомологи.

7. За якими хімічними реакціями можна відрізнити аліфатичні аміни від ароматичних?

8. Як реагує нітритна кислота з первинними, вторинними та третинними амінами ароматичного ряду?

9. Напишіть рівняння реакцій взаємодії ароматичних амінів (на прикладі пара-толуїдину) з такими речовинами: а) сульфатною кислотою; б) оцтовим ангідридом; в) йодистим ізопропілом; г) нітритом натрію у

кислому середовищі; д) бензальдегідом; е) хлорангідридом бензолсульфо кислоти.

10. Запропонуйте метод розділення суміші первинних, вторинних і третинних амінів. Напишіть рівняння відповідних хімічних процесів.

11. Назвіть речовини, які використовують для реакції нітрування. Що являє собою нітрувальний агент? Який механізм утворення нітроній-катиону?

12. Напишіть структурні формули ароматичних амінів загальної формули: а) $C_9H_{13}N$; б) $C_8H_{12}N_2$; в) $C_{10}H_{10}N_2$. Назвіть їх та опишіть їх хімічні властивості.

13. Які характерні хімічні реакції можна використовувати для ідентифікації ароматичних амінів?

14. Яке використання мають основи Шиффа: а) в аналітичній хімії; б) синтетичній органічній хімії?

15. Які правила техніки безпеки потрібно неухильно виконувати під час проведення ізонітрильної реакції?

16. Де використовують карбамідформальдегідні полімери?

17. Напишіть рівняння реакції утворення сульфанілової кислоти. Покажіть, як сульфанілову кислоту перетворюють у сульфамідні препарати.

18. Покажіть використання ацилювання ароматичних амінів як захисну реакцію для подальшого проведення реакцій галогенування і нітрування.

19. Напишіть рівняння реакцій діазотування паранітроаніліну й подальшої взаємодії отриманого продукту з фенолом, аніліном, N,N-диметиланіліном, дифеніламіном.

20. Які сполуки називають азобарвниками та як їх отримують? Які групи називають хромофорами і ауксохромами? Дайте аргументовану відповідь з використанням відповідних структурних формул та схем.

Лабораторне заняття № 14

Тема заняття: Біфункціональні та гетерофункціональні сполуки: гідроксикислоти, альдегідо- і кетокислоти

Мета роботи: експериментально вивчити хімічні властивості біфункціональних та гетерофункціональних сполук.

Теоретичний мінімум (програмні питання, які виносяться на самопідготовку та аудиторну роботу студентів з викладачами):

Гідроксикислоти. Номенклатура і класифікація. Аліфатичні гідроксикислоти. Загальні методи синтезу, засновані на властивостях ненасичених, галогено-, кето- й амінокарбонних і дикарбонних кислот, багатоатомних спиртів, гідроксиальдегідів і гідроксинітрilів. Синтез β -гідроксикислот за реакцією Реформатського. Природні джерела й найважливіші представники гідроксикислот. Гліколева, молочна, яблучна, винна, цитринова кислоти. Хімічні властивості. Реакції дегідратації і залежність результату від взаємного розташування карбокси- й гідроксигруп. Лактиди і лактони. Уявлення про стереохімію гідроксикислот, реакції з оберненням і збереженням конфігурації хірального центру (Вальден). Церебронова й гідроксинервонова кислоти як представники гідроксикислот ліпідів.

Ароматичні гідроксикислоти – синтез і хімічні перетворення. Одержання етерів та естерів, реакції азосполучення. Саліцилова кислота, аспірин, салол. Галова та дигалова кислоти, дубильні речовини. Шляхи використання гідроксибензойних і нафтойних кислот та їх похідних.

Альдегідо- і кетокислоти. Номенклатура й класифікація. Найважливіші α -альдегідо- і α -кетокислоти. Одержання з кетонів, карбонових кислот та їх похідних. Хімічні властивості. β -Альдегідо- і β -кетокислоти, специфіка їх властивостей. Пірвиноградна кислота, отримання її із молочної кислоти, декарбоксілювання, перетворення в аланін. Одержання естерів за реакцією Клайзена. Ацетооцтовий естер, його С-Н кислотність і таутомерія, утворення металічних похідних, їх будова, двоїста реакційна здатність і застосування в синтезі кетонів й карбонових кислот. Конденсація з карбонільними сполуками, взаємодія з бісульфітом натрію, ціановоднем, гідроксиламіном, заміщеними гідразинами, реакції бромовання, ацетилювання. Синтетичне значення альдегідо- і кетокислот.

Література: [5] – с. 212–262; [6] – с. 262–275, 494–506; [9] – с. 451–478; [10] – с. 602–614, 634–639; [12] – с. 236–273; [18] – с. 412–435.

Хімічні властивості

бі- та поліфункціональних сполук

Реактиви: молочна кислота, винна кислота (2 н розчин), етиловий ефір ацетооцтової кислоти, оцтова кислота, сульфатна кислота (концентрована), фуксин-сульфітна кислота (свіжоприготовлена), гідроксид натрію (0,5 н розчин), гідроксид калію (0,5 н розчин), калій-натрій виннокислий (сегнетова сіль), сульфат купруму (2 н розчин), D-глюкоза (0,5 %-й розчин), лимонна (цитринова кислота) кристалічна та водний (1 н) розчин, вапняна (або баритова) вода, 35 %-й розчин бромистого калію, розчини калію марганцевокислого (5 %-й та концентрований), бромна вода (насичений розчин), фенол (насичений водний розчин), хлорид фе-

руму (0,1 н. розчин), розчин фенілгідразину в оцтовій кислоті, концентрований розчин карбонату натрію, розчини індикаторів (фенолфталеїну тощо).

1. Розкладання молочної кислоти сульфатною кислотою.

1а. У суху пробірку поміщають 2 краплі молочної кислоти, потім додають 2 краплі сульфатної кислоти, закривають пробкою з газовідвідною трубкою і нагрівають над полум'ям пальника до кипіння. Газ – оксид вуглецю (II), який виділяється із реакційної суміші, підпалюють. Чому він горить блакитним полум'ям? Продукти реакції – оксид вуглецю, вода, ацетальдегід.

1б. У пробірку поміщають 2 краплі води, 1 краплю сульфатної кислоти та 1 краплю молочної кислоти. Пробірку закривають пробкою з газовідвідною трубкою, кінець якої опускають в пробірку, що містить 1 мл води й 2–3 мл краплі фуксинсульфітної кислоти. Суміш молочної і сірчаної кислот нагрівають до кипіння. Фуксинсульфітна кислота забарвлюється у рожевий колір через наявність ацетальдегіду. Продукти реакції – мурашина кислота й оцтовий альдегід.

Написати рівняння реакцій дослідів 1 і 2. Пояснити хімізм процесу.

2. Отримання кислої і середньої солей винної кислоти. Реактиви: винна кислота – 2 н розчин; гідроксид калію – 0,5 н розчин; гідроксид натрію – 0,5 н розчин.

2а. У пробірку вносять 1 краплю розчину винної кислоти, 2 краплі розчину гідроксиду калію і енергійно струшують. При цьому поступово утворюється білий кристалічний осад кислої калієвої солі винної кислоти – кислого тартрату калію, нерозчинного у воді.

У пробірку додають ще 4 краплі розчину гідроксиду калію. За надлишку луку кристалічний осад поступово розчиняється, оскільки утворюється розчинна у воді середня калієва сіль винної кислоти. Напишіть рівняння реакцій.

2б. Аналогічно готують осад кислої калієвої солі винної кислоти. До осаду солі додають 5 крапель розчину гідроксиду натрію – отримуємо розчин сегнетової солі (калієво-натрієва сіль винної кислоти). Збережіть розчин для наступного експерименту.

3. Отримання реактиву Фелінга. Окислення глюкози реактивом Фелінга. Реактиви: калій–натрій виннокислий (розчин попереднього експерименту); сульфат купруму (II) – 2 н розчин; гідроксид натрію – 2 н розчин; глюкоза – 0,5%-й розчин.

У пробірку вносять 2 краплі розчину мідного купоросу і 2 краплі розчину гідроксиду натрію. До блакитного осаду гідрооксиду купруму, який утворився в пробірці, додають розчин середньої солі винної кислоти (з попереднього досліду). Блакитний осад розчиняється й утворюється розчин яскраво-синього кольору (напишіть рівняння реакцій). Одержаний розчин рідини Фелінга має окислювальні властивості, тому його часто використовують для відкриття альдоз.

У пробірку з реактивом Фелінга додають потрібну кількість 0,5 %-го розчину глюкози. Тримаючи пробірку похило, обережно нагрівають верхню частину розчину. При цьому верхня частина розчину забарвлюється в оранжевий колір через утворення CuOH , який надалі переходить у червоний – колір осаду окислу купруму (I). Напишіть рівняння реакцій.

4. Отримання лимоннокислого кальцію (середньої солі). Реактиви: кислота лимонна (цитринова) – 1 н

розчин; хлористий кальцій – 1 н розчин; аміак – 2 н розчин; лакмусовий папір (червоний).

У пробірку вносять 2 краплі розчину лимонної кислоти й 2–3 краплі розчину аміаку (до нейтральної реакції суміші — контроль за лакмусом). Потім додають 2 краплі розчину хлористого кальцію й обережно нагрівають на полум'ї пальника. Під час кип'ятіння випадає осад лимоннокислого кальцію – $\text{Ca}_3(\text{цитрат})_2$, а під час охолодження він знову розчиняється.

Напишіть рівняння реакцій.

5. Розкладання лимонної кислоти сульфатною кислотою. Реактиви: лимонна кислота; сірчана кислота; баритова або вапняна вода (насичений розчин).

У пробірку з газовідвідною трубкою поміщають на кінчику мікрошпателя лимонну кислоту й додають 2 краплі сульфатної кислоти. Обережно нагрівають суміш лимонної і сульфатної кислот на полум'ї пальника. Маса починає пінитися. Підпалюють леткі продукти, що виділяються, біля кінця газовідвідної трубки: вони горять блакитним полум'ям. Блакитний колір полум'я обумовлений повним згоранням оксиду вуглецю (II).

Не припиняючи нагрівати суміш, опускають кінець газовідвідної трубки в пробірку з 2–3 мл баритової (вапняної) води. У пробірці утворюється осад вуглекислої солі.

Напишіть рівняння реакцій, беручи до уваги, що продуктами реакції є ацетондикарбонова кислота (розкладається далі на ацетон та вуглекислий газ) і мурашина кислота (яка далі розкладається на оксид вуглецю і воду).

6. Специфічна реакція на лимонну кислоту.

До 5 мл досліджуваного розчину, який містить лимонну кислоту, додають 1 мл розчину сульфатної

кислоти (1:1), 0,5 мл 35 %-го розчину бромистого калію і 2 мл 5 %-го розчину марганцевокислого калію. Надлишок останнього й утворений бром відновлюють насиченим свіжоприготовленим розчином сульфату феруму (II). Лимонна кислота у цих умовах дає пентабромацетон, який виділяється у вигляді білої муті, тоді як розчини інших кислот залишаються прозорими.

Напишіть рівняння реакцій перетворення лимонної кислоти в пентабромацетон.

7. Специфічна реакція на винну кислоту. У пробірку наливають 5 мл розчину винної кислоти, нейтралізують його слабким розчином гідроксиду калію (але не їдкого натру) за фенолфталеїном і додають 5 мл розчину винної кислоти. Утворюється дрібнокристалічний осад кислого виннокислого калію. Утворення осаду відбувається не відразу: реакцію звичайно прискорюють тертям скляної палички об стінку пробірки.

Напишіть рівняння реакції.

8. Якісна реакція α -оксикислот із хлорним залізом. Реакція має важливе значення в клінічному аналізі для виявлення молочної кислоти (як патологічного продукту) в шлунковому соці.

У пробірку вносять 4–5 крапель розчину хлориду феруму (III) і додають 8–10 крапель розчину фенолу. Отриманий фіолетовий розчин залізного комплексу фенолу поділяють на дві пробірки і в одну додають 3–4 краплі молочної кислоти, а у другу – таку ж кількість оцтової кислоти. В першій пробірці утворюється зелено-жовтий розчин лактату феруму (III), а у пробірці з оцтовою кислотою колір розчину змінюється на світло-коричневий.

Поясніть причину змін, написавши відповідні хімічні рівняння.

9. Отримання пірвіноградної кислоти та її реакції. У пробірку вносять близько 1 г молочної кислоти, нейтралізують її розчином соди (проба на лакмусовий папір), додають близько 5 мл концентрованого розчину перманганату калію і суміш нагрівають до кипіння. Про проходження реакції окислення вторинної спиртової групи свідчить знебарвлення розчину та випадіння осаду оксиду марганцю (IV). Осад фільтрують в іншу пробірку, фільтрат поділяють на дві частини. До однієї частини додають оцтову кислоту та розчин фенілгідразину в оцтовій кислоті (у пробірці утворюється осад фенілгідразину пірвіноградної кислоти), а до другої частини фільтрату – декілька крапель свіжоприготовленого водного розчину нітропрусиду натрію (під час додавання розчину лугу суміш забарвлюється в червоний колір, який переходить в оранжевий, а під час додавання концентрованої оцтової кислоти – у вишнево-червоний).

Напишіть відповідні хімічні рівняння.

10. Кето-енольна таутомерія ацетооцтового ефіру. У пробірку вносять 2–3 краплі ацетооцтового ефіру та 2–3 краплі розчину хлориду феруму (III). До фіолетового розчину додають 2–3 краплі бромної води – забарвлення зникає, але через мить з'являється знову. Додають ще 3–4 краплі бромної води, і забарвлення розчину зникає.

Напишіть відповідні хімічні рівняння, зважаючи на те, що ацетооцтовий ефір – суміш двох таутомерних форм (кетонної – 92,5 %, енольної – 7,5 %), молекула бромну приєднується до енольної форми за подвійним зв'язком з подальшим утворенням етилового ефіру ацетобромооцтової кислоти (забарвлення поновлюється, оскільки сполука перебуває також у кетонній і енольній

формах), а подальше приєднання броду приводить до утворення етилового ефіру ацетодибродоцтової кислоти, яка нездатна до таутомерних перетворень.

Контрольні питання та індивідуальні завдання

1. Яка загальна формула гідроксикислот? Які функціональні групи для них визначальні та які характерні реакції вони мають?

2. На прикладі ізомерів гідроксипропанової кислоти складіть рівняння хімічних реакцій, які їх характеризують.

3. За якими хімічними реакціями можна відрізнити одну від іншої гліколеву, молочну, яблучну, винну та цитринову кислоти?

4. Які сполуки називають рацемічними, а які – оптичними антиподами? Розкажіть про стереохімію гідроксикислот, реакції з оберненням і збереженням конфігурації хірального центру.

5. Якими методами проводять поділ рацемату на оптично активні компоненти?

6. Якими реакціями доводять присутність у молочній кислоті карбоксильної і гідроксильної груп?

7. Напишіть формули ізомерних сполук складу C_3H_7OBr та зазначте, які із них і чому мають оптичну активність. Назвіть їх за правилами відомих вам номенклатур. Опишіть найважливіші хімічні перетворення цих сполук. Напишіть реакцію їх взаємодії: а) з водним розчином KOH, б) зі спиртовим розчином KOH. Якими хімічними реакціями можна якісно визначити продукти цих взаємодій?

8. Використовуючи малоновий ефір як вихідну сполуку, отримайте у результаті відповідних перетворень валеріанову кислоту. Які способи отримання валеріанової кислоти можна ще запропонувати? Опишіть схеми реакцій.

9. Використовуючи малонову кислоту, синтезуйте диетилоцтову кислоту. Опишіть перетворення диетилоцтової кислоти в її етиловий естер, амід, нітрил.

10. Яким чином, виходячи із малонової кислоти або ацетооцтової кислоти, можна отримати диметилоцтову кислоту? Опишіть її хімічні властивості та запропонуйте схему синтезу диметилацетаніліду, виходячи із диметилоцтової кислоти.

11. На прикладі саліцилової кислоти опишіть синтез і хімічні перетворення ароматичних гідроксикислот. Опишіть шляхи використання гідроксибензойних і нафтоїних кислот та їх похідних.

12. Як отримують у фармацевтичній промисловості саліцилову кислоту, аспірин, салол? Використовуючи оксинітрильний синтез, запропонуйте метод синтезу:

а) α -оксипропіонової кислоти; б) α -оксивалеріанової кислоти.

13. Використовуючи альдольну реакцію, запропонуйте метод синтезу кислоти: а) 3-гідроксипентанової; б) 2-метил-3-гідроксигексанової; в) 2,4-диметил-3-гідроксигексанової.

14. Як із природної сировини добувають галову та дигалову кислоти, дубильні речовини? Як їх використовують у фармацевтичній промисловості, у шкіряній промисловості тощо?

15. На прикладі найпростішої α -оксокислоти напишіть реакції: а) з гідроксиламіном; б) з ціанистим

натрієм; в) з пентахлоридом фосфору; г) з розчином лугу.

16. Наведіть приклад найпростішої β -оксокислоти та опишіть її хімічні властивості, використовуючи взаємодію із: а) гідрaziном; б) семикарбазидом; в) аміаком; г) розчином лугу.

17. Опишіть кетонне розщеплення α -метилацето-оцтового ефіру, вкажіть реагенти та умови проведення реакції.

18. Напишіть відповідні рівняння, схеми реакцій, які демонструють синтетичне значення альдегідо- і кетокислот.

19. Як Ви вважаєте, чому Фелінг для створення відповідного реактиву вибрав сегнетову сіль?

20. Які процеси відбуваються під час дегідратації α -, β - і γ -оксокислот? Напишіть рівняння відповідних реакцій та назвіть продукти.

Лабораторне заняття № 15

Тема заняття: Амінокислоти.

Мета роботи: вивчити хімічні властивості α -амінокислот; ознайомитися з кольоровими реакціями на амінокислоти та білки.

Теоретичний мінімум (завдання для самопідготовки та аудиторної роботи з викладачем):

Амінокислоти. Номенклатура і класифікація. Структурні типи природних амінокислот, стереохімія і конфігураційні ряди. Порівняння властивостей α -, β - і γ -амінокислот. Генетичний зв'язок з амінами, з гідрокси- і кетокислотами. Найважливіші представники природних монокарбонових α -амінокислот, дикарбонових амінокислот, амінокислот, що мають додаткову функціональну групу, амінокислот гетероциклічного ряду. Синтез природних аналогів амінокислот.

Кислотно-основні властивості амінокислот і залежність їх від рН середовища. Ізоелектрична точка. Похідні амінокислот. Хімічні перетворення, що відбуваються під час нагрівання амінокислот та їх залежність від взаємного розташування двох функціональних груп. Уявлення про замінні та незамінні амінокислоти. Утворення пептидів, уявлення про пептидний синтез.

Білки. Уявлення про склад, будову, структуру, фізичні та хімічні властивості. Методи доказу поліпептидної будови, визначення амінокислотного складу й послідовності амінокислотних фрагментів у поліпептидному ланцюзі. Поліпептидні спіралі та водневий зв'язок.

Синтетичні поліаміди: найлон, капрон. Капролактамі і його технічне значення.

Література: [5] – с. 262–272; [6] – с. 275–293; [9] – с. 479–493; [10] – с. 615–624; [12] – с. 506–521; [18] – с. 475–515.

Деякі характерні реакції амінокислот та білків

Реактиви: водні розчини амінокислот 5 %-й і 1 %-й розчин білка, 3 %-й розчин хлориду феруму (III), мідний купорос, 10 %-й розчин сульфату купруму (II), 0,01 %-й розчин аспарагіну, 10 %-й розчин гідроксиду натрію (або калію), 1 %-й розчин гліцину, 5 %-й розчин нітриту натрію, концентрована оцтова кислота, концентрована нітратна кислота, реактив Мілона, розчин ацетату плумбуму (1 %-й), спиртовий розчин нінгідрину (0,5 %-й).

1. Реакція амінокислот з хлоридом феруму (III). До 0,5–1 мл 5 %-го водного розчину амінокислоти додають краплю 3÷5 %-го розчину хлориду феруму (III). Поясніть причину появи червоного кольору розчину.

2. Реакція амінокислот із солями купруму (II) – утворення хелатів. До 0,5–1 мл 5 %-ного водного розчину α -амінокислоти додають кристалик мідного купоросу та з метою створення відповідного рН – кристалик оцтовокислого натрію (проявляє буферні властивості).

Поясніть, чому розчин набуває густо-синього кольору.

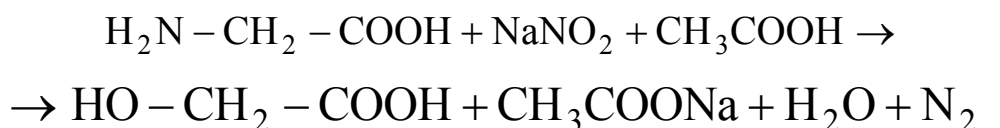
3. Реакція метанолу з амінокислотою. Під час зберігання формаліну в результаті дисмутації в ньому

накопичується мурашина кислота. Для проведення реакції потрібно попередньо підготувати нейтральний розчин формаліну, для чого в пробірку поміщають 3–4 краплі формаліну, 1–2 краплі розчину метилового червоного і з допомогою піпетки з капілярним кінцем кислоти ретельно нейтралізують розчином лугу (нейтральне середовище за метиловим червоним – жовте забарвлення розчину). В іншу пробірку поміщають розчин амінокислоти (3–4 краплі) та додають до нього вміст першої пробірки. Розчин набуває червоного кольору.

Опишіть хімізм процесу, зважаючи на те, що аміногрупа амінокислоти реагує з формальдегідом, а тому на рН середовища впливає тільки карбоксильна група амінокислоти.

4. Реакція з нітритною кислотою. У результаті взаємодії α -амінокислоти з нітритною кислотою (розчин можна створити взаємодією нітриту натрію і оцтової кислоти) виділяється газоподібний азот.

Для гліцину рівняння реакції має вигляд:



У пробірку вносять 5 крапель розчину гліцину, 5 крапель розчину нітриту натрію, 2 краплі концентрованої оцтової кислоти та обережно перемішують суміш. Спостерігаємо виділення бульбашок газу.

5. Кольорові реакції на амінокислоти та білки.

5.1. Біуретова реакція на пептидний зв'язок.

Амінокислоти, які можуть утворювати не менше двох пептидних зв'язків (-CO-NH-), у лужному розчині в присутності сульфату купруму (II) утворюють забарв-

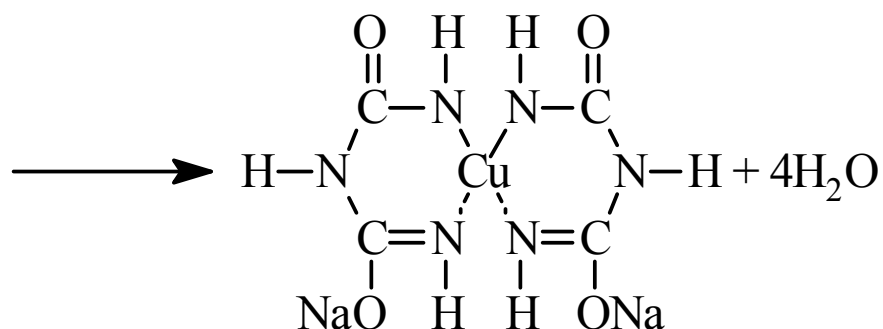
лені у фіолетовий колір комплексні сполуки з атомами міді.

Уперше реакція утворення таких комплексних сполук купруму була встановлена для біурету, а тому й називають біуретовою.

Біурет (див. лабораторну роботу № 13, дослід 19), який можна отримати під час нагрівання сечовини до 180 °С, *не є амінокислотою*, але має два пептидних зв'язки, формальну вимогу для утворення комплексної сполуки.

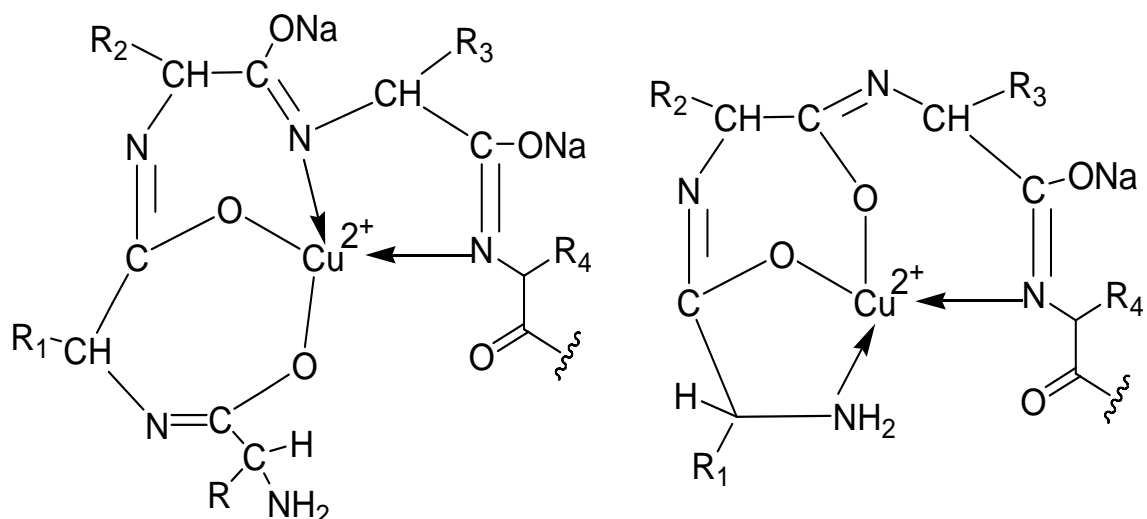


Утворення комплексної сполуки проходить відповідно до схеми:



Подібні комплекси зі сполуками купруму можуть створювати тільки деякі амінокислоти. Прикладом такої амінокислоти є аспарагін.

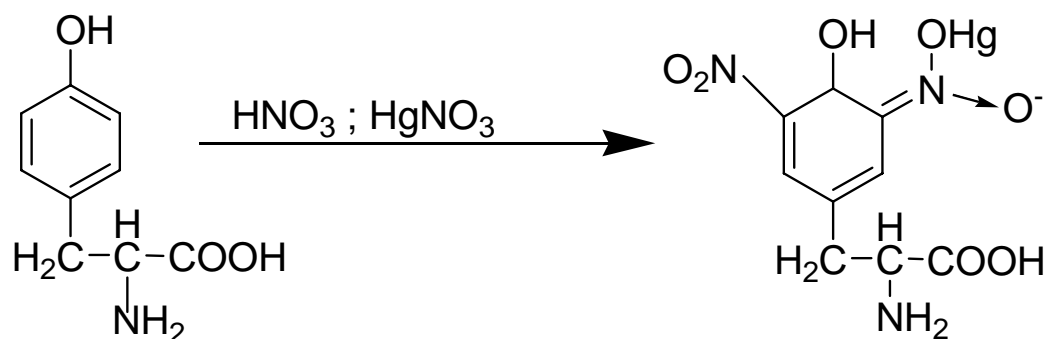
Білки створюють комплекси:



а) У пробірку до приблизно 3 мл розчину аспарагіну додають 1 мл розчину лугу, 1–2 краплі розчину сульфату купруму (II) та перемішують. Вміст пробірки набуває синьо-фіолетового забарвлення.

б) У пробірку до 2 мл 1 %-го розчину білка додають 4–5 мл 10 %-го розчину їдкого натру і близько 0,15–0,2 мл (збільшення кількості реактиву буде спотворювати колір) 1 %-го розчину сульфату купруму (II), перемішують і спостерігають появу фіолетового забарвлення.

5.2. Реакція Мілона. Реактив Мілона (розчин ртуті в нітратній кислоті з невеликою кількістю нітриту натрію) під час кип'ятіння з білком утворює осад ртутної

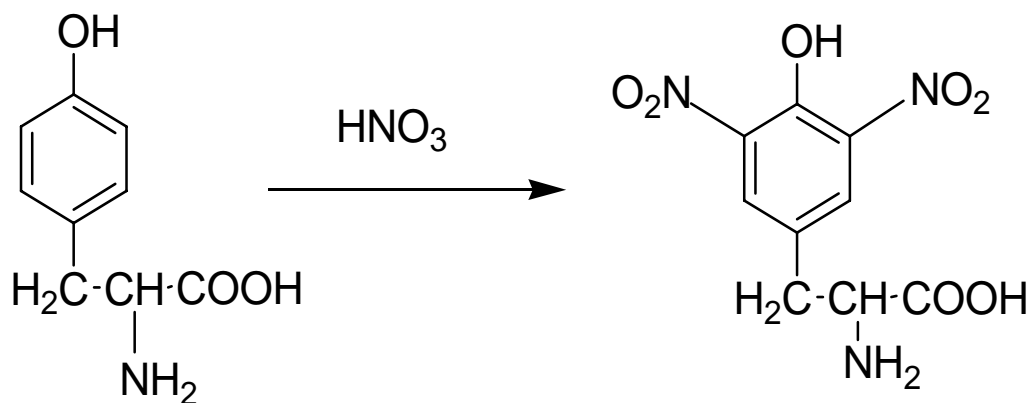


солі динітротирозину червоного кольору різних відтінків. Таким чином, ця реакція є специфічною на тирозин. Аналогічну реакцію дає триптофан.

У пробірку вносять 0,5–1 мл розчину білка, додають 1–1,5 мл реактиву Мілона й нагрівають. Реакційна суміш забарвлюється у червоний колір.

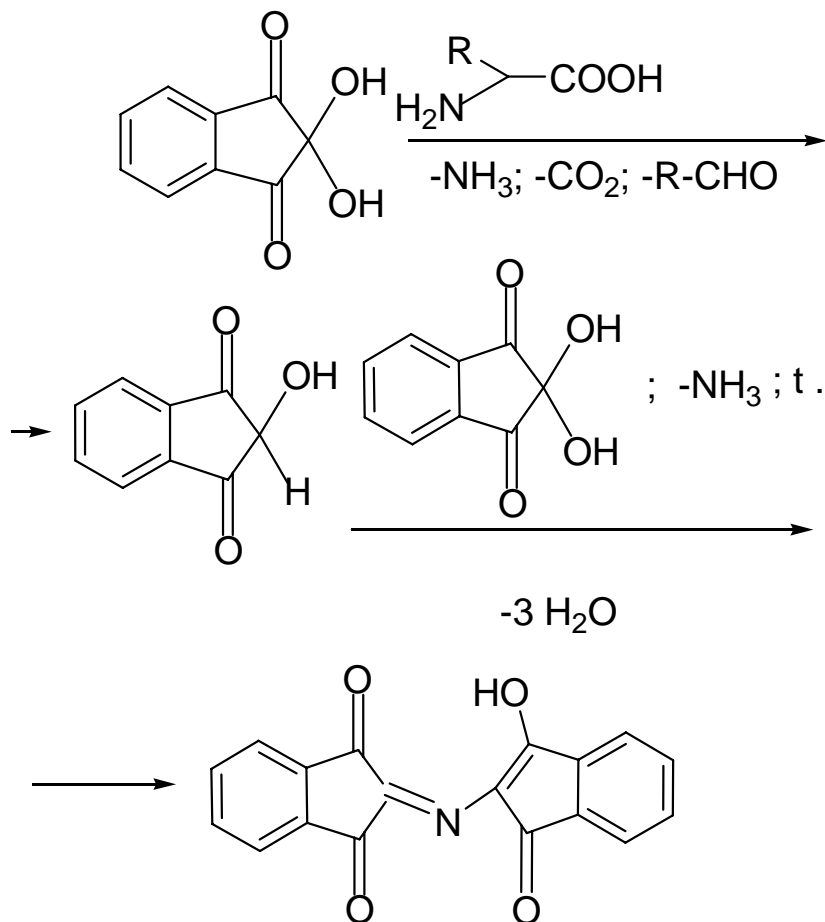
5.3. Ксантопротеїнова реакція. Реакція концентрованої нітратної кислоти з ароматичними амінокислотами (триптофаном, фенілаланіном, тирозином) приводить до утворення ароматичних нітропохідних. Звичайно найлегше вона протікає з тирозином.

У пробірку вносять 1 мл розчину білка, додають по краплях близько 5–6 крапель концентрованої нітратної кислоти до появи каламуті й нагрівають. Спочатку з'являється осад жовтого кольору, який поступово розчиняється.



5.4. Нінгідринова реакція.

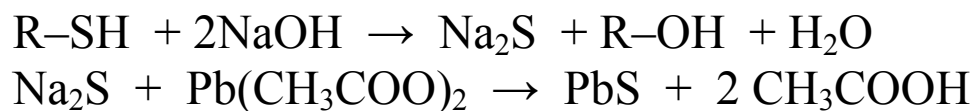
α -Амінокислоти та білки під час нагрівання з водним розчином нінгідрину дають синє або синьо-фіолетове забарвлення у результаті утворення продукту конденсації вихідного нінгідрину з утвореним проміжним гідриндантинном.



У пробірку вносять 2–3 мл розчину білка, додають 4–5 крапель 0,5 %-го спиртового розчину нінгідрину, кип'ять протягом 1–2 хвилин та спостерігають появу рожево-фіолетового забарвлення вмісту пробірки, яке поступово переходить в синє.

5.5. Реакція Фоля. Реакція є специфічною на наявність у білках сульфгідрильних груп (присутності цистеїну, цистину, метіоніну). У лужному середовищі (наприклад, у розчині гідроксиду натрію) групи можуть гідролізуватися з утворенням сульфід натрію, який реагує з оцтовокислим п्लумбумом з утворенням осаду PbS чорного кольору.

У пробірку вносять 2–3 мл розчину білка, додають 4–5 крапель розчину гідроксиду натрію, нагрівають протягом 1–2 хвилин, додають розчин оцтовокислому п्लумбуму та спостерігають утворення осаду.



Оформіть звіт про виконану лабораторну роботу № 15, проведіть аналіз хімічних властивостей амінокислот та білків.

Контрольні питання та індивідуальні завдання

1. Які органічні сполуки називаються амінокислотами? Дайте їх класифікацію, поясніть основні принципи, що покладені в основу їх номенклатури.

2. Поясніть, як утворюється пептидний зв'язок, поліпептиди. Дайте класифікацію білків, вкажіть основні типи структури білкових молекул. Охарактеризуйте типи хімічних зв'язків у молекулах білків, типи структур білка.

3. Назвіть основні властивості білків. У чому полягає суть процесу оборотної і необоротної денатурації? Які фактори їх викликають? Які фізичні зміни білків відбуваються під час необоротної денатурації?

4. Чим обумовлена ізомерія амінокислот? Напишіть проєкційні формули амінокислот: L-фенілаланіну, D-аланіну, D-аспарагінової кислоти, L-тирозину, D-цистину, D-валіну, D-аргініну та L-метіоніну.

5. Покажіть, використовуючи структурні формули, особливості будови та хімічні властивості амінокислот. Яким чином природні амінокислоти створюють природні полімерні сполуки – білки?

6. Напишіть формули ароматичних амінокислот, які входять до складу білків.

7. Напишіть проєкційні формули незамінних амінокислот.

8. Напишіть проєкційні формули амінокислот, які мають два асиметричних центри.

9. Які основні методи синтезу амінокислот Вам відомі?

10. Які амінокислоти можна добути за способом Родіонова, виходячи: а) із оцтового альдегіду; б) пропіонового альдегіду; в) масляного альдегіду?

11. Вкажіть основні хімічні властивості α -амінокислот, навівши відповідні рівняння та схеми.

12. Покажіть, використовуючи структурні формули, особливості будови та хімічні властивості природних амінокислот.

13. Які структурні особливості вказують на амфотерний характер амінокислот? Яка форма амінокислоти переважає: а) за низьких значень рН; б) в ізоелектричній точці; в) за високих значеннях рН?

14. Яку форму має крива титрування для аланіну під час переходу від рН = 12 до рН = 1?

15. Напишіть формули біполярних іонів для таких амінокислот: а) гліцину; б) аланіну; в) лейцину.

16. За допомогою яких хімічних реакцій різняться α -, β - та γ -амінокислоти?

17. Запропонуйте схему синтезу трипептиду аланін-валін-пролін.

18. За якою схемою, виходячи з малонового ефіру, можна добути фенілаланін?

19. Напишіть рівняння реакцій між: а) нітратною кислотою і гліцином; б) нітратною кислотою і лейцином.

20. Запропонуйте схему утворення N-анізоїлгліцину.

Лабораторні заняття № 16–17

Тема заняття: Вуглеводи.

Мета роботи: експериментально вивчити специфічні хімічні властивості вуглеводів на прикладі глюкози, фруктози й деяких ди- та полісахаридів, кольорові реакції сполук.

Теоретичний мінімум (програмні питання, які винесені на самопідготовку та аудиторну роботу студентів з викладачами):

Вуглеводи. Номенклатура і класифікація. Характерні хімічні властивості. Моносахариди. Стереїзомери, конфігураційні ряди, «Цукровий куб». Кільчато-ланцюгова таутомерія, відкрита та циклічні (фуранозна й піранозна) форми, мутаротація. Глікозидний гідроксил. Аномери, епімери. Конформація циклічних форм. Конформація циклічної форми глюкопіранози (форма «крісло», аксіальне та екваторіальне розташування гідроксильних груп). Проекційні формули Фішера та Коллі–Толленса. Перспективні формули Хеурса. Реакції, що їх застосовують для виявлення структурних і стереохімічних особливостей будови моносахаридів: окиснення і відновлення, ацилювання, алкілювання, утворення фенілгідразонів й озазонів, переходи від нижчих моносахаридів до вищих і навпаки. Утворення гетероциклічних сполук під час дегідратації моноз.

Найважливіші представники моносахаридів. Альдопентози (рибоза, арабіноза, ксилоза, ліксоза), альдогексози (глюкоза, маноза, галактоза та ін.), виявлені в природі. Кетози, конфігураційні ряди. Фруктоза як найбільш розповсюджена в природі кетоза, її будова, хімічні властивості. Генетичний зв'язок альдоз і кетоз, перехід від альдоз до кетоз і навпаки.

Ди- та полісахариди. Олігосахариди (біози, та їх класифікація, глікопротеїни). Хімічні властивості. Сахароза (цукор),

лактоза, трегалоза, целобіоза, мальтоза. Поняття про відновлюючі та невідновлюючі біози. Інверсія оптичної активності розчину під час гідролізу сахарози. Крохмаль, целюлоза, інулін, глікоген та інші резервні полісахариди, їх будова та властивості. Біологічне значення і шляхи їх використання (виробництво спирту, целюлозна промисловість). Складні похідні целюлози: штучне волокно, піроксилін, целулоїд, КМЦ.

Поняття про декстрини, пектинові речовини, камеді, мукополісахариди, глікозиди.

Література: [5] – с. 272–307; [6] – с. 294–347; [9] – с. 507–536; [12] – с. 522–551; [18] – с. 436–475.

Хімічні властивості вуглеводів

Реактиви: глюкоза – кристалічна, 0,5 %- та 5 %-й розчини; фруктоза – 0,5 %- та 5 %-й розчини, колекція моно- та дисахаридів, клітчатка (вата, фільтрувальний папір), гідроксид натрію – 0,5 н, 2 н та концентрований розчини; сахароза (хімічно чиста) – 1 %-й розчин, лактоза, сульфат купруму (II) – 2 н розчин; розчин йоду в КІ спиртовий – 5 %-й; крохмальний клейстер (2 %-й); хлоридна кислота, сульфатна кислота, резорцин, насичений розчин фенілгідразину, насичений розчин ацетату натрію, оцтова кислота (крижана), етиловий спирт (абсолютний), спиртовий розчин α -нафтолу, калій-натрій виннокислий – 2 %-й розчин, реактив Швейцера (аміачний розчин оксиду купруму), безводний ацетат натрію, оцтовий ангідрид, зерна гіркового мигдалю (слив, абрикос або вишень), свіжоприготовлений розчин фуксинсульфатної кислоти.

1. Наявність гідроксильних груп у молекулах глюкози.

У пробірку поміщають 5 крапель розчину глюкози і 25 крапель розчину їдкого натру. До суміші додають 5 крапель розчину CuSO_4 і струшують вміст. Блакитний осад $\text{Cu}(\text{OH})_2$, що спочатку утворюється, розчиняється, утворюється розчин комплексу глюконату купруму (II) синього кольору. Збережіть розчин до наступного дослідження - № 3.

2. Доведення наявності циклічної форми глюкози у водному розчині. В пробірку вносять 4–5 крапель розчину глюкози і 2–3 краплі свіжоприготовленого розчину фуксинсульфітної кислоти. Вміст пробірки перемішують. Колір суміші не змінюється, рожеве забарвлення, характерне для альдегідів, не з'являється. Чому?

3. Окислення глюкози гідроксидом купруму в присутності лугу (реакція Троммера). До розчину глюконату купруму синього кольору додають 15–20 крапель води (висота шару рідини в пробірці при цьому до 15 мм). Верхню частину вмісту пробірки нагрівають полум'ям газового пальника, тримаючи пробірку похило, а нижню залишають без нагріву (для контролю). Якщо обережно нагрівати до кипіння, нагріта частина синього розчину поступово (через тимчасове утворення брудно-зеленого – унаслідок складання синього та жовтого кольорів) забарвлюється в оранжево-жовтий колір унаслідок утворення гідроксиду купруму (I), а потім під час повного нагрівання всього вмісту пробірки повинен випасти осад червоного кольору – оксид Cu_2O . Напишіть відповідні рівняння реакцій.

4. Окиснення глюкози реактивом Фелінга. У пробірку вносять 2 краплі розчину сульфату купруму (II) і 2 краплі розчину гідроксиду натрію. До блакитного

осаду гідроксиду купруму (II), який утворився в пробірці, додають розчин середньої солі винної кислоти. Блакитний осад розчиняється й утворюється розчин яскраво-синього кольору. Одержаний розчин реактиву Фелінга має окислювальні властивості, тому його часто використовують для виявлення альдоз. До пробірки з реактивом Фелінга додають потрібну кількість 0,5 %-го розчину глюкози. Тримавши пробірку похило, обережно нагрівають верхню частину розчину. При цьому верхня частина розчину забарвлюється в оранжевий колір через утворення CuOH , який надалі переходить у червоний – колір осаду оксиду купруму (I). Потрібно мати на увазі, що, на відміну від реакції Троммера, за наявності у суміші сегнетової солі реакція йде в стехіометричному співвідношенні (кількісно) до кінця з утворенням оксиду Cu_2O , і це використовують у кількісному аналізі глюкози та інших моноз. Напишіть рівняння реакцій.

Оригінальний розчин Фелінга це суміш (1 : 1) 7 %-го CuSO_4 і 34,6 %-го сегнетової солі (калій-натрій виннокислого) у 10 %-му розчині NaOH .

5. Відсутність відновлювальної здатності в сахарози. Розчин сахарату міді, одержаний виходячи з розчину сахарози, CuSO_4 і NaOH , обережно нагрівають до кипіння над полум'ям газового пальника, тримавши пробірку так, щоб нагрівалася в основному тільки верхня частина розчину. Сахароза в цих умовах не окислюється, зміни розчину під час нагрівання не відбувається (у сахарози відсутня альдегідна група).

6. Відновлювальна здатність лактози. У пробірку поміщають 1–2 краплі розчину лактози і 5–7 крапель розчину їдкового натру. До суміші додають 1–2 краплі розчину CuSO_4 і струшують вміст. Блакитний осад $\text{Cu}(\text{OH})_2$, що спочатку утворюється, розчиняється, утво-

рюється розчин комплексу синього кольору. Далі розчин обережно нагрівають до кипіння над полум'ям газового пальника, тримаючи пробірку так, щоб нагрівалася в основному тільки верхня частина розчину. Лактоза в цих умовах окислюється, під час нагрівання змінюється колір розчину.

7. Карамелізація глюкози. У невелику широку пробірку поміщають небагато глюкози, а потім обережно нагрівають, доки вуглевод розплавиться і не утвориться бурувата маса.

Опишіть властивості карамелі – колір, запах та смак. Яка хімічна суть процесу карамелізації?

8. Деякі загальні та специфічні кольорові реакції вуглеводів.

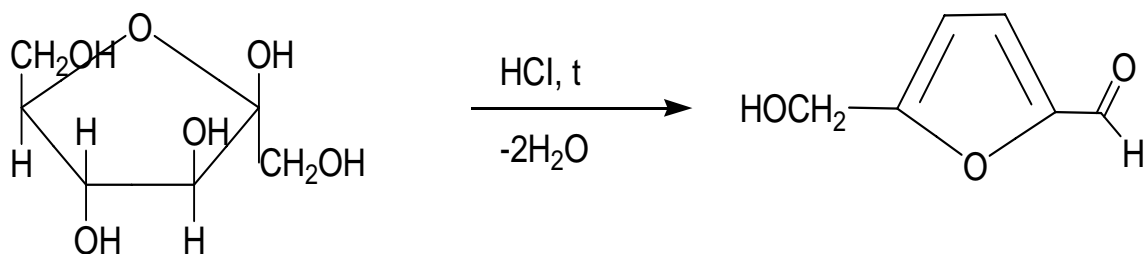
а) Реакція Моліша. У пробірку вносять 1–1,5 мл досліджуваного розчину, додають 1–2 краплі спиртового розчину α -нафтолу, а потім обережно, по внутрішній стінці злегка нахиленої пробірки, додають близько 1 мл концентрованої сульфатної кислоти так, щоб кислота не змішалася з досліджуваним розчином. Поява темно-фіолетового кільця на межі водного й кислотного шарів свідчить про наявність вуглеводів у розчині. Реакції заважають нітрат- та нітрит-йони. Реакцію дають усі вуглеводи (межа визначення – 0,01 %).

б) Нафторезорцинова проба Толленса. Досліджувану речовину розчиняють у 5–6 мл води, до суміші додають 12 мл 1 %-го спиртового розчину нафторезорцину та 1 мл концентрованої хлоридної кислоти. Реакційну суміш обережно нагрівають до кипіння та кип'ятять протягом хвилини, потім охолоджують, додають до суміші діетиловий ефір або бензол. Ефірний (або бензольний) шар забарвлюється в різний колір залежно від вуглеводу, який досліджують: глюкоза, маноза та

галактоза дають синьо-зелене забарвлення, арабіноза та ксилоза – темно-синє, рамноза й уронові кислоти – фіолетове.

в) Реакція Барфедда. Реактив Барфедда (6–7 %-й розчин оцтової кислоти міді (II) у 1 %-му розчині оцтової кислоти) дозволяє розпізнати відновлюючі моносахариди та відокремити їх від дисахаридів. Розчин цукрів та реактиву Барфедда (у співвідношенні 10:1) нагрівають 10–20 секунд. Моносахариди реагують – утворюється Cu_2O , дисахариди не реагують. Під час тривалого кип'ятіння реакційної суміші дисахариди можуть дати позитивну реакцію як результат їх кислотного гідролізу.

г) Реакція Селіванова на кетозу. Під час нагрівання фруктози або іншої кетози з хлоридною кислотою утворюється оксиметилфурфурол. Рівняння реакції для фруктози має вигляд:



Оксиметилфурфурол з резорцином утворюють сполуку (продукт конденсації), розчин якої має вишнево-червоний колір.

Реактиви: кристалічний резорцин, 5 %-й розчин фруктози, 25 %-й розчин хлористоводневої кислоти.

У пробірку поміщають 5 мл розчину фруктозу, 1 мл розчину хлоридної кислоти і декілька кристалів резорцину. Суміш нагрівають на водяній бані протягом 5–10 хвилин при $80\text{ }^\circ\text{C}$ до появи вишнево-червоного кольору.

9. Реакція крохмалю з йодом. У пробірку поміщають 2 краплі клейстеру і 1 краплю розчину йоду. Вміст забарвлюється в синій колір. Одержану темно-синю рідину нагрівають до кипіння – забарвлення зникає. Під час охолодження розчину забарвлення з'являється. Поясніть явище, зважаючи, що кольорову реакцію дає амілоза, яка має спіральну будову (приблизно 6 фрагментів глюкози на один виток) з каналом діаметром близько 0,5 нм, а амілопектин, який має розгалужені ланцюги з глюкозних залишків, дає лише червоно-фіолетове забарвлення.

10. Гідроліз вуглеводів.

10.1. Гідроліз (інверсія) сахарози. У дві великі пробірки наливають по 5–6 мл розчину сахарози, потім в одну з них додають 2–3 краплі сульфатної або хлоридної кислоти. Пробірки підігрівають протягом 2–3 хвилин, потім охолоджують і доливають в кожен декілька крапель розчину сульфату купруму (II) і надлишок розчину гідроксиду натрію. Під час нагрівання утворюється червоний (коричневий) осад оксиду купруму (I) у пробірці, в яку була додана кислота. Нагрівання розчину сахарози без кислоти не дає такого результату. Напишіть відповідні рівняння реакцій. Зробіть висновки.

10.2. Кислотний гідроліз крохмалю. У хімічний стакан місткістю 100 мл наливають 20 мл крохмального клейстеру, 2 мл сульфатної кислоти і нагрівають на пісочній бані. Періодично, приблизно через 2–3 хвилини після початку кипіння, відливають по 0,5–1,0 мл розчину проби. Пробірки з пробами охолоджують і додають в кожен по декілька крапель йоду. Можна відмітити поступову зміну забарвлення розчину: спочатку синій, а потім фіолетовий, червоний (утворюється декстрин) і наприкінці жовтий (забарвлення йоду). Після

цього реакційну суміш кип'ятять ще декілька хвилин. Гідроліз крохмалю проведений до кінця; залишається довести, що в розчині є глюкоза.

У пробірку відливають 4–5 мл розчину (гідролізату), додають спочатку 0,5 мл розчину сульфату купруму (II), потім – розчин гідроксиду натрію до появи світло-синього забарвлення. Звичайно луг беруть у надлишку. Потім пробірку нагрівають – утворюється червоний осад.

Опишіть хімізм процесу та зробіть висновки, зважаючи, що перший продукт гідролізу – розчинний крохмаль – не утворює клейстеру, з йодом дає синє забарвлення, а у ході подальшого гідролізу спочатку утворюються декстрини, які дають з йодом забарвлення від синьо-фіолетового до оранжевого, і, врешті-решт, утворюються мальтоза і глюкоза, які не змінюють звичайне забарвлення йоду.

10.3. Ферментативний гідроліз крохмалю амілазою. У пробірку вносять 5–6 крапель крохмального клейстеру, додають такий же об'єм слини і скляною паличкою ретельно перемішують протягом 2–3 хвилин, зігріваючи пробірку в долонях. Для контролю гідролізу відбирають 1 краплю суміші, переносять її на предметне скло і додають 1 краплю розчину йоду (відсутність синього кольору свідчить про завершення процесу).

Виходячи з того, що фермент амілаза за температури близько 37 °С гідролізує крохмаль до глюкози, проведіть виявлення глюкози в умовах досліду № 3.

10.4. Кислотний гідроліз клітковини. У пробірку поміщають невеликий шматок фільтрувального паперу, додають 3–4 краплі концентрованої сульфатної кислоти і перемішують вміст скляною паличкою до утворення

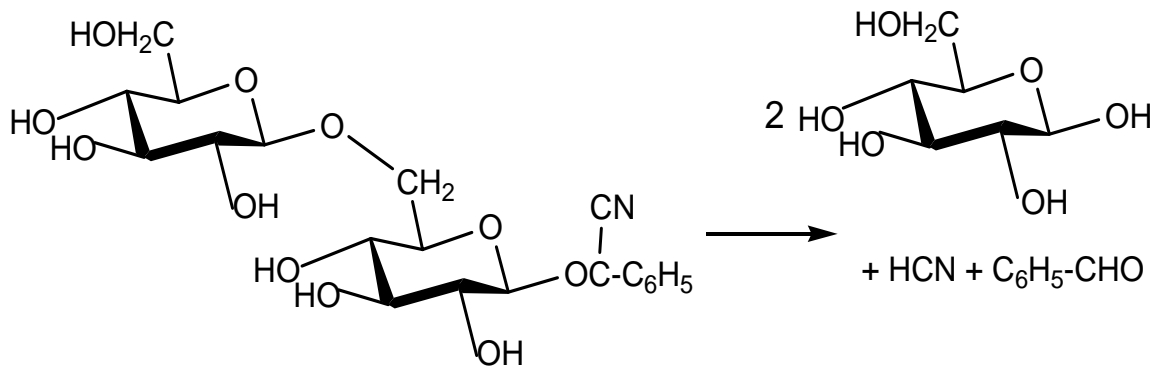
густого безбарвного розчину. Пробірку нагрівають протягом декількох хвилин на киплячій водяній бані. Гідролізат (2–3 краплі) з допомогою піпетки переносять у пробірку, додають 6–8 крапель їдкого натру та краплю реактиву Фелінга і обережно нагрівають на полум'ї газового пальника (поява жовтого забарвлення гідроксиду купруму (I) свідчить про наявність глюкози в розчині гідролізату).

Напишіть рівняння реакцій.

11. Розчинення клітковини в реактиві Швейцера та регенерація клітковини у вигляді гідратклітковини. У пробірку поміщають невеликий шматочок гігроскопічної вати, додають 6–8 крапель реактиву Швейцера, вміст пробірки перемішують скляною паличкою до повного розчинення вати й утворення в'язкого розчину. До реакційної суміші додають 4–5 крапель води та знову перемішують, а потім додають 2–3 краплі концентрованої хлоридної кислоти – виділяється білий драглевидний осад – гідратклітковини, яка за хімічною будовою подібна до вихідної клітковини, але не має волокнистої будови.

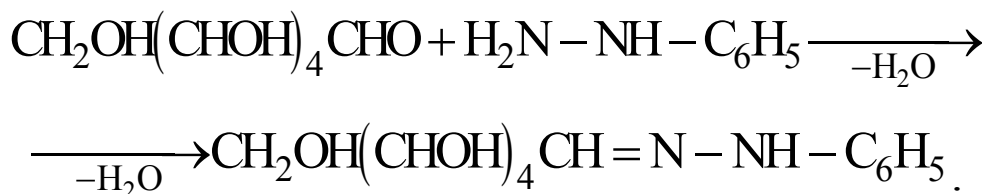
Поясніть хімізм процесу.

12. Гідроліз глюкозиду амігдалину. Декілька очищених зерен подрібнюють у ступці, додають 10–15 крапель води й ретельно розтирають суміш протягом 10–15 хвилин. Гідроліз відбувається під дією ферментів, які знаходяться в ядрах кістянок, і тому з'являється характерний запах бензальдегіду та синильної кислоти.

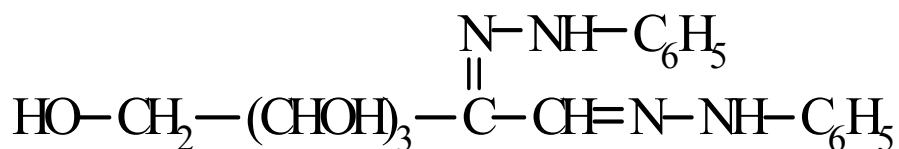


13. Реакція з фенілгіdraзином.

13.1. Озасони моноцукрів. Гексози, які взаємодіють з фенілгіdraзином, перетворюються у гіdraзони або озасони. Гіdraзони утворюються, якщо реакція протікає у спиртних розчинах без кислоти. У разі реакції з глюкозою рівняння має вигляд:



Якщо реакція проходить у водному розчині в присутності кислоти і, звичайно, з надлишком фенілгіdraзину, то утворюються озасони:



Залежно від того, які моносахариди беруть участь у реакції з фенілгіdraзином, виникають різні озасони, але характерно, що вони по-різному кристалізуються, а

тому за структурою і формою кристалів можна судити про те, з яких моносахаридів вони утворилися.

а) У пробірку вносять 5 мл розчину глюкози, по 2 мл насичених розчинів фенілгідразину й ацетату натрію (чому?), потім перемішують і кип'ячать на водяній бані протягом 30–40 хвилин. Після охолодження спостерігають за утворенням жовтих кристалів. Кристали фільтрують, сушать та розглядають у мікроскоп.

б) У пробірку наливають близько 1 мл 5 %-го розчину моносахариду, додають близько 0,2–0,25 г суміші гідрохлориду фенілгідразину й безводного ацетату натрію (у співвідношенні 2:3), перемішують і нагрівають на водяній бані (реакції потребують: з манозою – 1 хв., фруктозою – 2 хв., глюкозою – 5 хв., ксилозою – 7 хв., галактозою – до 20 хв.). Під час повільного охолодження випадає осад озазону. Кристали фільтрують, сушать та розглядають у мікроскоп.

13.2. Озасони дисахаридів. Озасони дисахаридів отримують за схемою досліду 13.1б, використовуючи розчини дисахаридів (лактози, мальтози). Нагрівають на водяній бані протягом 5 хвилин. Під час охолодження випадає осад озазону. Як і в попередніх дослідах, кристали фільтрують, сушать та розглядають у мікроскоп. Чому для дослідів були вибрані названі дисахариди?

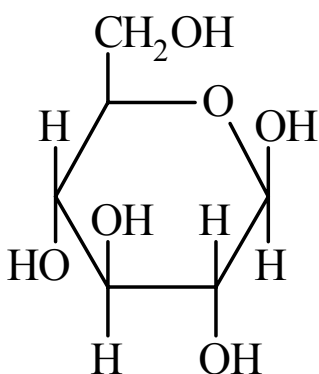
Написати схеми хімічних перетворень, дати пояснення умов їх протікання.

14. Отримання β -D-глюкопіранози.

β -D-глюкопіранозу одержують термічною обробкою глюкози в оцтовокислому середовищі.

Реактиви: D-глюкоза – 5 г; оцтова кислота крижана – 6 мл; етиловий спирт (абсолютний) – 25 мл.

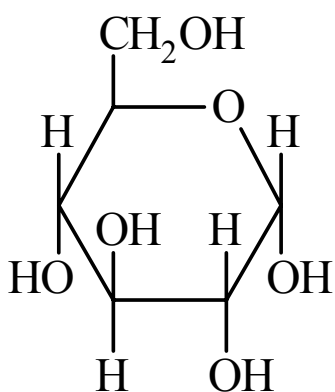
Хід роботи. На водяній бані, а потім на полум'ї газового пальника (або іншого нагрівального приладу) нагрівають у склянці 0,5 мл води з 5 г глюкози до її повного розчинення. Склянку ставлять на гарячу водяну баню і додають 6 мл крижаної оцтової кислоти, заздалегідь нагрітої до 100 °С.



Під час розмішування продукт швидко кристалізується, його фільтрують, використовуючи вакуум на лійці Бюхнера. Речовина містить приблизно 93 % β -форми; $[\alpha]_D^{20} = +24,5^\circ$.

Для отримання чистої β -форми D-глюкопіранози потрібно провести перекристалізацію, але успіх гарантований за швидкого виконання операцій. Для перекристалізації воду охолоджують до 0 °С (на кожен грам продукту витрачається 1 мл води і 5 мл абсолютного спирту), а потім у ній *швидко та енергійно* розчиняють продукт. Через декілька секунд розчин фільтрують, фільтрат змішують з абсолютним спиртом. Викристалізовується β -D-глюкопіраноза з $[\alpha]_D^{20} = +19,6^\circ$.

15. Отримання α -D-глюкопіранози.



α -D-глюкопіранозу одержують з D-глюкози під час оброблення оцтовою кислотою за низьких температур.

Реактиви: D-глюкоза – 5 г;
крижана оцтова кислота – 10 мл;
етилловий спирт – 20 мл.

У хімічній склянці місткістю 50 мл

на водяній бані розчиняють 5 г D-глюкози в 2,5 мл води. Стакан знімають з водяної бані і додають 10 мл холодної крижаної оцтової кислоти. При цьому поволі утворюються кристали безводної α -D-глюкопіранози, які фільтрують з використанням вакууму на лійці Бюхнера, промивають спиртом і сушать.

Вихід 75-80 %; $[\alpha]_D^{20} = +110^\circ$.

16. Мутаротація розчинів α -D-глюкопіранози та β -D-глюкопіранози (курсний дослід протягом одного дня – 8 годин). Рівні наважки α - та β -циклічних форм глюкози швидко розчиняють в однаковій кількості води (готують приблизно 0,4–0,5 %-й розчин, об'єм залежить від розміру поляриметричної трубки), включивши секундоміри, та заливають у кювети до поляриметра. Попередньо ознайомившись з інструкцією до використання поляриметра, вимірюють кути обертання розчинів від моменту початку мутаротації (момент розчинення кристалічних форм) до утворення розчинів з однаковими значеннями кутів обертання й будують графічну залежність кута обертання від часу – рівновага досягається протягом близько 8 годин.

17. Синтез пентацетилглюкози. У ступці швидко змішують та злегка перетирають суміш 1 г глюкози та 1 г безводного ацетату натрію, переносять у широку пробірку, споряджену гумовою пробкою зі скляною трубкою довжиною не менше 20 см (виконує роль повітряного холодильника), додають 5 мл оцтового ангідриду і, струшуючи, обережно нагрівають протягом 5–10 хвилин. Реакційну суміш охолоджують і виливають (постійно перемішуючи) у стакан з холодною водою. Через деякий час випадає осад пентацетилглюкози, який

фільтрують, промивають водою та сушать спочатку між листками фільтрувального паперу, а потім – на повітрі.

Напишіть хімічне рівняння процесу, поясніть умови, в яких він протікає.

Оформіть звіт про виконання дослідів лабораторної роботи № 17 та проведіть аналіз отриманого досвіду з вивчення хімічних властивостей вуглеводів.

Контрольні питання та індивідуальні завдання

1. Поясніть, за якими реакціями можна відрізнити:
а) мальтозу й сахарозу; б) глюкозу й фруктозу; в) D-гліцериновий альдегід і глюкозу?

2. Поясніть на прикладі D-глюкози, D-рибози та мальтози, у чому сутність явища мутаротації. Запишіть схеми перетворень, формули таутомерів.

3. Вкажіть на основні відмінності у будові молекул амілози й амілопектину, амілопектину й глікогену?

4. Який гідроксил має назву напівацетальний або глікозидний? Яке походження цієї групи? Які сполуки називають глікозидами?

5. Які моносахариди називають фуранозами, а які – піранозами? Які фактори викликають їх утворення?

6. Напишіть карбонільні й циклічні формули альдогексоз.

7. Напишіть карбонільні й циклічні формули психози, фруктози, сорбози і тагатози?

8. Опишіть хімічні властивості альдопентоз і альдогексоз. Які характерні реакції альдегідів не дають моносахариди?

9. Напишіть рівняння реакцій алкілування, ацилювання, відновлення, взаємодії з реактивом Фелінга та фенілгідразином для рибози, арабінози, ксилози і ліксози.

10. Напишіть рівняння реакцій взаємодії глюкози і фруктози з ціанистим воднем, фенілгідразином, реактивом Фелінга.

11. Напишіть формули відомих Вам дисахаридів. На які групи та за якими ознаками поділяють дисахариди?

12. Напишіть відомі Вам дисахариди, які відновлюють іон металу реактиву Фелінга, в карбонільній і циклічній формах.

13. Якими хімічними властивостями різняться сахароза і лактоза?

14. Опишіть процес утворення озаону лактози?

15. Який процес називають інверсією цукру? Який цукор називають інвертним? У чому між ними різниця?

16. Чому трегалоза та сахароза не відновлюють іон металу реактиву Фелінга і не дають реакції срібного дзеркала?

17. Яка відмінність у будові крохмалю і целюлози? Які речовини утворюються під час їх гідролізу? Як їх використовують?

18. Які речовини називають пентозанами? Які речовини утворюються під час їх гідролізу?

19. У які типові хімічні перетворення вступають крохмаль і целюлоза? Напишіть відповідні хімічні рівняння.

20. Які ефіри целюлози найбільше використовують на практиці? Напишіть рівняння утворення складних ефірів целюлози.

Лабораторне заняття № 18

Тема заняття: Гетероциклічні сполуки

Мета роботи: експериментально вивчити деякі методи синтезу та хімічні властивості п'яти- та шести-членних гетероциклів.

Теоретичний мінімум (програмні питання, які виносені на самопідготовку та аудиторну роботу студентів з викладачами):

П'ятичленні гетероцикли з одним гетероатомом (фуран, тіофен, пірол). Загальні методи синтезу й взаємоперетворень (Юр'єв). Залежність ступеня ароматичності від природи гетероатома і його вплив на особливості взаємодії гетероциклу з електрофілами. Порівняння фізичних і хімічних властивостей фурану, тіофену, піролу та бензолу. Реакції гідрування й окиснення. Фурфурол і тіофен-2-альдегід, пірослизова кислота. Реакції електрофільного заміщення в ряду п'ятичленних гетероциклів. Пірольний цикл як структурний фрагмент хлорофілу і гемоглобіну. Індол та його похідні. Хімічні властивості індолу. Поняття про синтетичні регулятори росту рослин. Уявлення про природні сполуки індольного ряду, індиго. Поняття про індигоїдні барвники й кубове фарбування.

П'ятичленні гетероцикли з атомами Нітрогену, Оксигену і Сульфуру. Піразол, імідазол, триазоли, тетразол, оксазол, тіазол. Основні методи синтезу, уявлення про електронну будову, ароматичність і хімічні властивості. Практичне значення п'ятичленних гетероциклів з атомами Нітрогену, Оксигену і Сульфуру.

Шестичленні гетероцикли з одним гетероатомом. Піридин та його гомологи. Номенклатура та ізомерія похідних. Ароматичність й основність піридинового циклу. Виявлення нуклеофільних властивостей: реакції з електрофілами за ато-

мом Нітрогену й утворення N-оксиду. Відношення піридину та його гомологів до окисників. Гідрування піридинового ядра. Вплив гетероатома на реакційну здатність піридинового циклу в цілому і його окремих положень. Реакції електрофільного заміщення в ядрі піридину та його N-оксиду. Реакції нуклеофільного заміщення водню (реакція Чичибабіна) й атомів галогену. Активність метильної групи залежно від її розташування в піридиновому ядрі.

Хінолін і його простіші похідні. Методи побудови хінолінового ядра, засновані на реакціях аніліну з гліцерином і карбонільними сполуками (синтези Скраупа і Дебнера–Міллера). Окиснення хіноліну. Схожість і відмінність хімічних властивостей піридину і хіноліну.

Ізохінолін. Уявлення про природні сполуки, лікарські засоби й барвники – похідні піридину.

Шестичленні азотовмісні гетероцикли з двома гетероатомами. Піримідин: способи побудови піримідинового ядра, засновані на взаємодії сечовини та її похідних з малоновим естером, естерами β -альдегідо- й β -кетокислот. Схожість і відмінність хімічних властивостей піридину й піримідину. Урацил, цитозин, тимін. Пурін як конденсована система імідазолу й піримідину. Кофеїн, сечова кислота, похідні сечової кислоти.

Поняття про будову нуклеїнових кислот як природних високомолекулярних сполук: нуклеозиди – нуклеотиди – нуклеїнові кислоти. Уявлення про первинну та вторинну структуру нуклеїнових кислот та механізм передачі генетичної інформації.

Література: [5] – с. 461–491; [6] – с. 517–546, 554–599;
[9] – с. 773–813; [10] – с. 658–711;
[12] – с. 453–505; [18] – с. 516–619.

Хімічні властивості гетероциклічних сполук

Реактиви: якісно очищені фурфурол та анілін, піридин, 2,4-динітрофенілгідразин, аміачний розчин оксиду аргентуму, водний розчин соди, 1 %-й водний розчин перманганату калію, 0,1 н. розчин хлориду феруму (III), слизова кислота, тіофен, хінолін, ізатин, сульфатна кислота, 10 %-й розчин гідроксиду натрію, роданід калію (або амонію), свіжоприготовлений розчин фуксин-сульфітної кислоти, пентозанвмісна сировина, індикаторний папір, фільтрувальний папір, чашка Петрі (або годинникове скло).

1. Добування фурану та якісна реакція його виявлення. У суху пробірку вносять 0,5–1 г слизової кислоти та нагрівають її до розкладання. Органолептично встановлюють та запам'ятовують запах фурану, який виділяється. Якісно фуран можна виявити за допомогою соснової скіпки, змоченої концентрованою хлоридною кислотою, піднесеної до отвору пробірки в момент нагрівання. Вона забарвлюється в зелений колір.

2. Добування фурфуролу. У пробірку вносять невелику кількість подрібненої пентозанвмісної сировини (тирса, соняшникове лушпиння, кукурудзяні качани та ін.) висотою до 1,5–2 см, до 5 мл хлоридної кислоти (співвідношення близько 1 : 1) та нагрівають.

Органолептично встановлюють та запам'ятовують запах фурфуролу, який виділяється. Якісно фурфурол можна виявити за допомогою смужки індикаторного паперу, приготовленого шляхом нанесення на нього суміші аніліну та льодяної оцтової кислоти (у співвідношенні 1:1).

3. Якісні реакції на фурфурол.

а) На чашці Петрі (годинниковому склі) змішують краплю очищеного аніліну з однією краплею концентрованої оцтової кислоти (1:1). Отриманим розчином змочують смужку фільтрувального паперу й наносять на неї краплю фурфуролу. Поява рожево-червоного кольору на папері пов'язана з утворенням продукту конденсації.

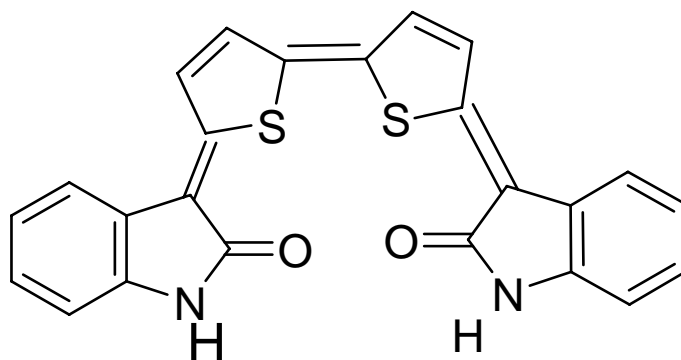
б) На чашці Петрі (годинниковому склі) поміщають 4–5 крапель фуксинсульфітної кислоти, додають 1 краплю розчину фурфуролу й ретельно перемішують скляною паличкою. Через деякий час з'являється рожеве забарвлення суміші. Поясніть явища, напишіть відповідні хімічні рівняння.

4. Окислення фурфуролу. На чашці Петрі змішують 1 краплю свіжоочищеного фурфуролу з 1 краплею аміачного розчину оксиду аргентуму. З'являється чорна пляма як результат виділення вільного срібла.

5. Отримання 2,4-динітрофенілгідразону фурфуролу. 3–4 краплі очищеного фурфуролу вносять у пробірку та доливають таку ж кількість розчину гідрохлориду 2,4-динітрофенілгідразину. Суміш нагрівають до кипіння. Після охолодження випадають червоно-оранжеві кристали 2,4-динітрофенілгідразину.

6. Якісна реакція на тіофен (індофенова реакція).

Краплю тіофену вносять у суху пробірку, доливають 2 краплі концентрованої сульфатної кислоти та краплю (або кристалик) ізатину. З'являється інтенсивне темно-синє забарвлення суміші через утворення специфічного барвника



7. Добування піролу та його виявлення. До сухої пробірки вносять близько 0,5 г амонійної солі слизової кислоти. За її відсутності в пробірці змішують відповідну кількість слизової кислоти та концентрованої розчину аміаку (приблизне співвідношення 3:5), нагрівають до повного випарування розчину, додатково вносять 1 мл розчину аміаку і випарюють досуха. Внесену сіль або залишок від вказаної процедури нагрівають до розкладання, яке супроводжується спучуванням та виділенням піролу.

Органолептично встановлюють та запам'ятовують запах піролу, який виділяється. Якісно пірол можна виявити за допомогою соснової скіпки, змоченої концентрованою хлоридною кислотою, піднесеної до отвору пробірки в момент нагрівання. Скіпка забарвлюється в яскраво-червоний колір.

8. Якісна реакція на піридин. У пробірку вносять 10 мл 1 %-го розчину піридину, додають 1 краплю 10 %-го розчину сульфату купруму (II), перемішують та додають 1 краплю 20 %-го розчину роданіду амонію (або калію). Випадає зелений осад комплексної сполуки – $[\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})(\text{SCN})_2]$.

9. Основний характер піридину.

а) В пробірку вносять 1 краплю піридину та 5 крапель води. Утворюється прозорий розчин, рН якого ви-

значають індикаторним папером (червоним лакмусовим – перехід при рН 5,0–8,0; бромтимоловим синім – перехід при рН 6,0–7,6).

Поясніть спостережувані явища.

б) У пробірку вносять 2 краплі розчину піридину з попереднього досліду і додають краплю розчину хлориду феруму (III). Поясніть причину випадіння осаду гідроксиду феруму (III).

10. Стійкість піридину до окиснювачів. У чисту пробірку (попередньо очищену хромовою сумішшю або нагріванням з розчином перманганату калію) вносять 1 краплю розчину піридину, 1 %-го розчину перманганату калію та 1 %-го розчину соди. Вміст пробірки перемішують та нагрівають. Колір реакційної суміші не змінюється.

Поясніть операції досліду.

11. Основні властивості хіноліну. У пробірку вносять 2 краплі хіноліну та по краплях, до повного розчинення хіноліну, доливають концентровану хлоридну кислоту (близько 3–4 крапель). До розчину гідрохлориду хіноліну додають 3–4 краплі 10 %-го розчину гідроксиду натрію. Виділяється важка крапля вільного хіноліну. Поясніть хід досліду.

12. Дія окиснювачів на хінолін. У пробірку вносять 1 краплю водного розчину хіноліну й додають по 1 краплі розчину перманганату калію і розчину соди. Вміст пробірки нагрівають на полум'ї газового пальника. Фіолетове забарвлення розчину зникає. Поясніть хід процесу, зважаючи, що при цьому утворюється 2,3-піридиндикарбонова кислота.

Оформіть звіт про виконання дослідів лабораторної роботи № 18, опишіть хімічні перетворення пп. 1–12 та

проведіть аналіз отриманого досвіду з вивчення хімічних властивостей п'яти- та шестичленних гетероциклів.

Контрольні питання та індивідуальні завдання

1. Які сполуки називають гетероциклічними?
2. Напишіть формули основних класів п'ятичленних гетероциклів. Опишіть загальні методи синтезу і взаємоперетворень (Юр'єв).
3. Чим визначається і в чому проявляється ароматичний характер п'ятичленних гетероциклів: а) фурану; б) піролу; в) тіофену; г) селенофену; д) оксазолу; е) піразолу?
4. Які з названих гетероциклів мають ароматичні властивості: оксиран, індол, азиридин, фуран, γ -піран, карбазол, тіофен, піперидин, піридин, тетрагідрофуран, порфін, пурин?
5. Опишіть відношення піридину та його гомологів до окисників.
6. Наведіть рівняння хімічних процесів, які демонструють основні методи синтезу, дають уявлення про електронну будову, ароматичність та хімічні властивості: а) тіофену; б) піридину; в) піролу; г) індолу; д) хіноліну.
7. Чим пояснюється основний характер піролу, піридину й хіноліну?
8. Які кольорові реакції на гетероциклічні сполуки Вам відомі? Наведіть відповідні рівняння хімічних процесів для п'ятичленних гетероциклів?

9. Напишіть схему добування фурфуролу з сировини, що містить пентозани. Опишіть умови, в яких протікає ця реакція.

10. За допомогою яких хімічних реакцій можна довести наявність альдегідної групи у фурфуролі?

11. Наведіть реакції, які відрізняють бензол від піролу та піридину.

12. Покажіть особливості реакційної здатності 2-метилпіридину. Запропонуйте схему утворення 1-(2-піридил)-2-фенілетану.

13. Наведіть реакції, які відрізняють фуран від піролу.

14. Запропонуйте схему перетворення фурану у феніловий естер 5-бромфуранкарбонової кислоти.

15. Наведіть реакції, які відрізняють бензол від піролу. Запропонуйте схему перетворення піролу в 4-нітробензоїлпірол.

16. Які природні сполуки, що містять ядра бензолу й піролу, Вам відомі?

17. Порівняйте відношення бензолу, нітробензолу, фенолу та піридину до електрофільних реагентів.

18. Запропонуйте схему синтезу 5-нітрофурфуролу та опишіть його хімічні властивості.

19. Порівняйте основні властивості піперидину, піридину.

20. Запропонуйте ланцюг перетворень α -піколіну в ізонікотинову кислоту. Які хімічні реагенти використовують при цьому? Деталізуйте умови протікання процесів.

УМОВИ МОДУЛЬНОГО КОНТРОЛЮ

вивчення курсу «Органічна хімія» студентами 2 курсу біологічного факультету ХНУ імені В. Н. Каразіна та рейтингового оцінювання їх знань (освітньо–кваліфікаційний рівень «Бакалавр»)

Курс «Органічна хімія» дає майбутньому біологу можливість найкраще засвоїти такі дисципліни професійного спрямування – «Біохімія», «Генетика» та інші, кваліфіковано вирішити питання, які виникають у зв'язку зі зростаючим прогресом теоретичних досліджень, дає необхідний запас знань для майбутньої роботи.

Форма навчання: лекції; лабораторні заняття; самостійна робота.

Форма організації контролю знань: **курс поділено на два модулі:**

1. Загальні положення. Вуглеводні (насичені та ненасичені карболанцюгові, карбоциклічні та ароматичні).

2. Гомофункціональні сполуки. Гетерофункціональні сполуки.

Тема «Гетероциклічні сполуки» винесена в підсумкову роботу.

Контроль знань включає: а) *модульний контроль*; б) *поточний контроль проходження лабораторного практикуму*; в) *контроль самостійної роботи*.

Модульний контроль являє собою дві тестові контрольні роботи тривалістю до 45 хвилин за мате-

ріалами частини робочої програми (модуля), які пишуть після вивчення її в лекційному курсі та виконання відповідних практичних робіт на лабораторному практикуму.

Важливим етапом вивчення дисципліни «Органічна хімія» є лабораторні та практичні заняття (54 години), метою яких є краще засвоїти програмний матеріал за темами.

Поточний контроль знань, необхідних для успішного і **безпечного** виконання лабораторної роботи, викладачі проводять у письмовій формі (перед кожною лабораторною роботою); лабораторні роботи студенти виконують індивідуально; **захист лабораторних робіт** (як елемент поточного контролю) включає оформлення звіту про виконання роботи (згідно з умовами практикуму), передання одержаних матеріалів навчально-допоміжному персоналу.

Форми й особливості проведення поточного контролю при виконанні лабораторного практикуму:

а) Загальний поточний контроль знань здійснюють у формі короткотермінових (5-10 хвилин) письмових контрольних робіт за матеріалами поточних лекцій, який проводять на початку кожного лабораторного заняття з метою активізації систематичної самостійної роботи студентів і перевірки готовності кожного студента до виконання завдань лабораторного практикуму (знання порядку виконання дослідів, правил техніки безпеки тощо).

б) Під час лабораторного заняття проводиться контроль за виконанням роботи та перевірка оформлення звітів у лабораторному журналі.

в) Виконання і захист усіх лабораторних робіт, успішне проходження тестування за двома модулями – необхідні умови проходження курсу «Органічна хімія».

г) Підсумкову оцінку виставляють на підставі письмової роботи (додаткового підсумкового контролю) за матеріалами робочої програми.

д) Проходження всіх тестувань і виконання лабораторних робіт з оцінкою «відмінно» (рівень **A**) **рішенням кафедри** звільняє студента від проходження додаткового підсумкового контролю (зараховують проходження курсу «Органічна хімія» з оцінкою «відмінно» – рівень **A**).

е) Критерії оцінювання: Оцінка «відмінно» (рівень **A**) – студент вільно володіє матеріалом відповідно до наведеної програми і може творчо використовувати свої знання.

Оцінка «добре» (рівень **B**) – студент вільно володіє матеріалом відповідно до наведеної програми і може використовувати свої знання для вирішення практичних питань.

Оцінка «добре» (рівень **C**) – студент має теоретичні знання відповідно до програми, але практичні питання нерідко вирішує помилково.

Оцінка «задовільно» (рівень **D, E**) – студент повністю пройшов курс «Органічна хімія» відповідно до робочої програми та в основному засвоїв його, знає основні класи органічних сполук.

Елементи оцінювання:

Лабораторний практикум:

- 1. Допуск до виконання лабораторної роботи (поточні контрольні роботи 45 балів (15 лабораторних занять (без вступного та залікового) по 3 бали.)**

Враховують готовність до 17 практичних занять: наявність спецодягу, своєчасну присутність на заняттях та наявність попередніх записів у лабораторному журналі, які виконані під час самостійної підготовки до заняття, виконання правил техніки безпеки та протипожежних правил, дисциплінованість тощо.

У разі неготовності студента до заняття:

- відсутність спецодягу
- запізнення більше 5 хв.
- відсутність лабораторного журналу і записів у ньому (самопідготовка до виконання лабораторної роботи)

надає право викладачу відсторонити студента від присутності на поточному занятті (у зв'язку з порушенням нормального протікання лабораторно-практичного заняття для всієї групи). Студент виконує цю роботу підчас додаткового заняття.

За серйозні порушення правил пожежної безпеки та безпечного проведення дослідів студент відсторонюється від заняття до повторної повної і детальної перевірки його знань техніки безпеки.

3. Оформлення лабораторного журналу (за роботу 5 бали) – 100 балів

(виконання практичної частини **обов'язково** візують працівники практикуму)

Враховують роботи:

- Елементний аналіз органічних сполук.
- Проста перегонка.
- Перегонка з водяною парою.
- Перекристалізація.
- Визначення температури топлення.
- Визначення температури кипіння.
- Сублімація.
- Хроматографія.
- Алкани, циклоалкани.
- Ненасичені сполуки аліфатичного ряду.
- Ароматичні сполуки.
- Галогензамещені сполуки аліфатичних, аліциклічних та ароматичних вуглеводнів. Спирти та феноли.
- Оксосполуки аліфатичного та ароматичного рядів.
- Карбонові кислоти.
- Гідроліз жирів (виготовлення мила). Виявлення ненасиченості жирів.
- Азотовмісні сполуки.
- Біфункціональні та гетерофункціональні сполуки: гідроксикислоти, альдегідо- і кетокислоти.
- Амінокислоти.
- Вуглеводи.
- Гетероциклічні сполуки.

Самостійна робота студентів **45 балів**
(розв'язування задач указаних викладачем за вказаними темами курсу – 3 бали за кожен тему)

Теми самостійної роботи з курсу «Органічна хімія»:

1. Алкани.
2. Циклоалкани.
3. Алкени, алкадієни тощо.
4. Алкіни.
5. Ароматичні сполуки.
6. Галогензамещені сполуки аліфатичного та ароматичного рядів.
7. Спирти.
8. Феноли.
9. Оксосполуки аліфатичного та ароматичного рядів.
10. Карбонові кислоти.
11. Азотовмісні сполуки.
12. Біфункціональні та гетерофункціональні сполуки (гідроксикислоти, альдегідо- і кетокислоти тощо)
13. Амінокислоти.
14. Вуглеводи.
15. Гетероциклічні сполуки.

Активність на лекціях: **10 балів**
Відвідування лекцій (пропорційно) – до 5 балів
Активне сприйняття лекційного матеріалу
(бонус лектора) до 5 балів

Рубіжний контроль:
Тестова контрольна до модуля 1 – 75 балів
Тестова контрольна до модуля 2 – 75 балів

**Підсумкова таблиця рейтингового оцінювання
(проміжні результати)**

| <i>Поточне</i> | | | | |
|-------------------|-------------------|----------------------------------|------------------------|-------------------|
| <i>Модулі</i> | <i>Тестування</i> | <i>оцінювання: ЛР + СР #</i> | <i>Інші оцінювання</i> | <i>Сума балів</i> |
| <i>Модуль 1</i> | <i>75</i> | <i>88</i> | <i>–</i> | <i>163</i> |
| <i>Модуль 2</i> | <i>75</i> | <i>102</i> | <i>10 (лекції)</i> | <i>187</i> |
| <i>Сума балів</i> | <i>150</i> | <i>190</i> | <i>10</i> | <i>350</i> |

ЛР – поточний контроль на лабораторних заняттях, оформлення лабораторних журналів,

СР – перевірка та оцінювання якості самостійної роботи.

Отримані бали нормуються на 100 шляхом поділу фактичної кількості отриманих бал на 3,5.

Залежно від рівня засвоєння студентами навчального матеріалу встановлюються такі критерії оцінювання:

| Фактична кількість отриманих балів за весь період | Нормована кількість балів | Європейська система оцінювання ECTS | Національна система оцінювання |
|---|---------------------------|-------------------------------------|--------------------------------|
| 315 – 350 | 90 – 100 | A | Відмінно |
| 280 – 314 | 80 – 89 | B | Добре |
| 245 – 279 | 70 – 79 | C | Добре |
| 210 – 244 | 60 – 69 | D | Задовільно |
| 150 – 209 | 50 – 59 | E | Задовільно |

| | | | |
|-------|------|---|--------------|
| < 150 | < 50 | F | Незадовільно |
|-------|------|---|--------------|

За рішенням кафедри проходження всіх тестувань з оцінкою «відмінно» (рівень А; загальна сума балів – 315–350, а нормована сума – 90-100) звільняє студента від проходження додаткового контролю (зараховується проходження курсу «Органічна хімія» з оцінкою «відмінно» – рівень А).

Студенти, які виконали та захистили всі завдання лабораторного практикуму, набравши при цьому **не менше 100 балів**, але отримали **менше 150 балів** від загальної кількості балів за весь курс вивчення «Органічної хімії» можуть, за рішенням кафедри, отримати право на **однократне повторне** складання тестувань (теоретичної частини модулів 1-3).

Студенти, які отримали рейтингову оцінку від **150 до 314 балів**, **обов'язково** виконують **підсумкову контрольну роботу.**

Підсумкова контрольна робота (за матеріалом всієї робочої програми) – **150 балів**

Максимальна кількість отриманих балів (лабораторний практикум, модульне тестування № 1-2, самостійна робота тощо) за весь період - **500 балів**

Отримані бали (за результатами проходження практикуму, виконання самостійної роботи, модульного контролю та підсумкової контрольної

роботи) нормуються на 100 шляхом поділу фактичної кількості отриманих бал на 5.

Залежно від загального підсумкового балу встановлюються такі критерії оцінювання за європейською системою оцінювання (ECTS) та національною системою оцінювання:

| Фактична кількість отриманих балів за весь період | Нормована кількість балів | Європейська система оцінювання ECTS | Національна система оцінювання | |
|---|---------------------------|-------------------------------------|--------------------------------|----------------------|
| 450 – 500 | 90 – 100 | A | Відмінно | Зараховано |
| 400 – 449 | 80 – 89 | B | Добре | |
| 350 – 299 | 70 – 79 | C | Добре | |
| 300 – 349 | 60 – 69 | D | Задовільно | |
| 250 – 299 | 50 – 59 | E | Задовільно | |
| < 250 | < 50 | FX | Незадовільно | Не зараховано |

