

Міністерство освіти і науки України
Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна

А. П. Шкумат

ЛАБОРАТОРНІ РОБОТИ З ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ

Навчальний посібник

Харків – 2025

УДК 547(076)

Ш 66

Рецензенти:

А. О. Дорошенко – доктор хімічних наук, професор кафедри органічної хімії ХНУ імені В. Н. Каразіна;

Н. М. Колос – доктор хімічних наук, професор кафедри органічної хімії ХНУ імені В. Н. Каразіна;

О. В. Борисов – ст. дослідник, кандидат хімічних наук, відділу № 6 Інституту органічної хімії НАНУ.

*Затверджено до друку рішенням Вченої Ради
Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна
(протокол № 13 від 28 серпня 2023 року)*

Шкумат А. П.

Ш 66 Лабораторні роботи з органічної хімії : навчальний посібник / А. П. Шкумат. – Харків : ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2025. – 204 с.

ISBN 978-966-285-846-4

Запропонований практикум – частина навчально-методичного комплексу посібників з курсу «Органічна хімія», основний для лабораторних занять, орієнтований на підготовку студентів біологічного факультету ХНУ імені В. Н. Каразіна навчально-кваліфікаційного рівня «Бакалавр». Для лабораторних занять пропонуються найтипівіші хімічні досліди з органічними речовинами, які в цілому охоплюють основні розділи курсу. Посібник є виправленою, переробленою і доповненою версією попередніх видань (Шкумат А. П. Органічна хімія: Лабораторний практикум. Харків : ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2007. 223 с.; Шкумат А. П. Органическая химия: Лабораторный практикум. Харьков: Федорко, 2014. 164 с.).

Для студентів біологічних факультетів університетів, а також для студентів хімічних факультетів інших вищих навчальних закладів.

УДК 547(076)

ISBN 978-966-285-846-4

© Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна, 2025

© Шкумат А. П., 2025

© Дончик І. М., макет обкладинки, 2025

Навчальне видання

Шкумат Анатолій Петрович

ЛАБОРАТОРНІ РОБОТИ З ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ

Навчальний посібник

Коректор *Л. Є. Стешенко*

Комп'ютерне верстання *В. В. Савінкова*

Макет обкладинки *І. М. Дончик*

Формат 60х84/16. Ум. друк. арк. 12,21. Наклад 100 пр. Зам. № 155/23.

Видавець і виготовлювач

Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна,
61022, м. Харків, майдан Свободи, 4.

Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 3367 від 13.01.2009

Видавництво ХНУ імені В. Н. Каразіна

ЗМІСТ

Вступ	4
1. Загальні правила і методи безпечної роботи в лабораторії органічного синтезу	7
1.1 Основні правила безпечної роботи і організація роботи в лабораторії органічної хімії.....	7
1.2 Особливості роботи з пожежонебезпечними органічними речовинами.....	10
1.3 Токсичність, пожежна і вибухова небезпека органічних розчинників, реагентів.....	11
1.4 Правила використання легкозаймистих рідин	14
1.5 Перша медична допомога у разі нещасних випадків.....	14
2. Методи експериментальної роботи в лабораторії органічної хімії.....	16
2.1 Хімічний посуд і лабораторне обладнання в лабораторії органічного синтезу.....	16
2.2 Лабораторні заняття № 1–4. Основні прийоми експериментальної роботи в лабораторії органічного синтезу	26
2.2.1 Перегонка за атмосферного тиску	26
2.2.2 Перегонка за зниженого тиску	33
2.2.3 Екстракція.....	34
2.2.4 Перекристалізація.....	36
2.2.5 Сублімація	40
2.2.6 Визначення температури плавлення (топлення).....	41
2.2.7 Визначення температури кипіння для мікрокількостей рідин (за Сиволобовим)	43
2.2.8 Визначення температури розм'якшення полімеру за методом «кільце і куля».....	44
2.2.9 Хроматографія (ТШХ та препаративна)	45
2.2.10 Елементний аналіз органічних сполук	49
3. Хімічні властивості органічних сполук різних класів	54
Лабораторне заняття № 5. Алкани і циклоалкани	54
Лабораторне заняття № 6. Ненасичені аліфатичні сполуки	65
Лабораторне заняття № 7. Ароматичні сполуки	74
Лабораторне заняття № 8. Гетероциклічні сполуки	88
Лабораторні заняття № 9–10. Галогензаміщені сполуки аліфатичних, аліциклічних і ароматичних вуглеводнів Спирти і феноли.	100
Лабораторне заняття № 11. Нітрогеновмісні сполуки	122
Лабораторне заняття № 12. Оксосполуки аліфатичного, ароматичного та гетероциклічного рядів	134
Лабораторні заняття № 13. Карбонові кислоти.....	148
Лабораторне заняття № 14. Біфункціональні та гетерофункціональні сполуки: гідрокси-, альдегідо- і кетокислоти	164
Лабораторне заняття № 15. Амінокислоти	174
Лабораторні заняття № 16. Вуглеводи	183
Рекомендована література	204

ВСТУП

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

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

Курс включає лекції і практичні лабораторні роботи з елементами семінарських занять. Лекційний курс (за новою робочою програмою) розрахований на 16 години (1 курс, 2 семестр). Важливим етапом під час вивчення курсу «Органічна хімія» є лабораторні заняття – 28 годин (1 курс, 2 семестр).

Метою лабораторних занять є краще засвоєння програми за темами курсу, зокрема допомогти сформуванню ґрунтовні теоретичні уявлення з базової науки органічного профілю про принципи формування хімічного зв'язку в органічних молекулах, про будову і реакційну здатність органічних сполук, проміжних часток, реагентів, природу електронних ефектів, взаємозв'язок між стереохімією молекули та її властивостями, про хімічну реакцію як фізичний процес перебудови електронних оболонок атомів, і ґрунтуючись на ці теоретичні знання, отримати навички проведення хімічного експерименту, що створить майбутньому біологу додаткові можливості для біохімічних і генетичних досліджень.

Цей навчальний посібник є версією (виправленою, переробленою і суттєво доповненою) попередніх видань (Шкумат А. П. Органічна хімія: Лабораторний практикум. Х: ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2007. 223 с.; Шкумат А. П. Органическая химия: Лабораторный практикум. Харьков : Федорко, 2014. 164 с.). Видання нової редакції лабораторного практикуму викликане необхідністю забезпечення навчального процесу у зв'язку зі значними змінами робочої програми.

В посібнику, в основному, використовуються номенклатурні правила IUPAC, але, зважаючи на те, що в навчальних посібниках попередніх років видання, у науковій літературі зустрічаються емпіричні назви речовин, назви з використанням правил раціональної номенклатури тощо, ми вважали за необхідне наводити найбільш відомі назви.

У посібнику викладені методи і прийоми безпечної роботи в лабораторії органічної хімії, запропонована велика кількість пізнавальних дослідів у рамках пробірного практикуму. Більшість наведених дослідів адаптоване для виконання з малими кількостями речовин і підібране з таким розрахунком, щоб студент отримав реальне уявлення про хімічні процеси і набув навички експериментальної роботи, був самостійним в мисленні та висновках. Проведення підібраних дослідів вимагають мало часу, але їх виконання формує реальне уявлення у студентів про характер протікання хімічних реакцій, наприклад, у великому об'ємі, виділення та очищення продуктів реакції.

Лабораторний практикум погоджений зі Стандартом Освіти, новою робочою програмою курсу «Органічна хімія» навчально-кваліфікаційного рівня «Бакалавр», при цьому самостійна робота активно використовується під час підготовки до практичних занять. Характер завдань дозволяє використати цей посібник також під час навчання студентів заочного відділення біологічного факультету за умови зменшення кількості дослідів в умовах лабораторії і перенесення їх для теоретичного опрацювання.

У новому виданні посібника суттєво збільшена кількість контрольних питань, індивідуальних завдань, задач і вправ після кожної теми лабораторної роботи з метою покращення можливостей для позааудиторної самостійної роботи студентів. В ньому додано нові дані про протікання складних хімічних процесів; в той же час всі більш прості досліді студенти повинні опрацювати й описати самостійно.

Викладачі курсу «Органічна хімія» мають можливість, використовуючи посібник, вибрати вид, об'єм роботи в межах програми лабораторного практикуму (індивідуальна робота кожного студента, колективне дослідження органічних речовин, проведення індивідуальних контрольних дослідів, теоретичне опрацювання дослідів і тому подібне).

З метою активізації систематичної роботи студентів і перевірки готовності кожного студента до виконання завдань лабораторного практикуму рекомендовано проводити поточний контроль знань, необхідний для подальшого успішного і безпечного виконання лабораторної роботи. Його можна проводити у письмовій формі перед кожною лабораторною роботою (5–10 хвилин на письмову контрольну роботу). Виконання більшості лабораторних робіт рекомендовано проводити індивідуально. Захист лабораторних робіт передбачає оформлення звіту про виконання роботи, передачі отриманих матеріалів учбово-допоміжному персоналу.

Згідно з вимогами освітньо-професійної (освітньо-наукової) програми студенти повинні досягти після вивчення навчальної дисципліни «Органічна хімія» таких результатів навчання:

знати:

- основні класи органічних сполук, принципи класифікації та номенклатуру органічних сполук (номенклатурні правила IUPAC та попередніх номенклатур), будову органічних сполук;
- типи ізомерії органічних речовин;
- класифікацію органічних реакцій;
- способи отримання, хімічні властивості представників найважливіших класів органічних сполук;

уміти:

- складати назви органічних сполук з використанням номенклатурних правил IUPAC (основа) та мати уявлення про загальні принципи створення назв органічних речовин за іншими номенклатурними правилами, складати структурні формули речовин за їх назвами;
- за хімічною назвою сполуки впевнено і безпомилково написати структурну формулу цієї речовини і навпаки;
- на підставі будови речовин відносити їх до певних класів;
- зображувати структурні і просторові формули ізомерів, називати останні з використанням D,L-, R,S - і E,Z- номенклатурних правил;
- виконувати якісні реакції на функціональні групи, проводити якісний аналіз органічних сполук, мати уявлення про встановлення будови речовин, виходячи з хімічних властивостей і спектральних характеристик;
- виділяти і очищати органічні речовини, визначати їх чистоту;
- виконувати основні хімічні операції з дотриманням необхідних заходів безпеки, у тому числі з токсичними і пожежонебезпечними речовинами;
- проводити експериментальні роботи із застосуванням хімічного посуду і лабораторного устаткування;

володіти:

- простими прийомами синтезу найпростіших органічних сполук, експериментальними методами
- виділення, очищення і
- визначення фізико-хімічних властивостей хімічних сполук.

1

ЗАГАЛЬНІ ПРАВИЛА І МЕТОДИ БЕЗПЕЧНОЇ РОБОТИ В ЛАБОРАТОРІЇ ОРГАНІЧНОГО СИНТЕЗУ

1.1 Основні правила безпечної роботи і організація роботи в лабораторії органічної хімії

До роботи в хімічній лабораторії студентів допускають лише після детального інструктажу відносно правил безпеки і організації роботи, перевірки уміння використання первинних засобів пожежотушіння, правил користування цими засобами в умовах лабораторії хімічного практикуму і надання невідкладної першої медичної допомоги у разі нещасних випадків під час виконання практичних робіт.

Загальні стани

Органічні речовини і реактиви для їх отримання мають різний ступінь токсичності, вогне- та вибухонебезпечності. Працюючи в лабораторії, необхідно суворо дотримуватися правил техніки безпеки та охорони праці.

1. Працювати одному в лабораторії категорично заборонено, оскільки у разі нещасного випадку неможливо буде надати допомогу і ліквідовувати наслідки аварійної ситуації. Починати роботу слід тільки у присутності викладача або лаборанта, отримавши від них дозвіл. На заняттях обов'язково використати спецодяг (халат), в необхідних випадках – гумові рукавички, захисні окуляри, захисні щитки, а також при роботі з токсичними речовинами використовувати витяжні шафи.

2. Під час роботи в лабораторії слід дотримуватися тиші, чистоти і порядку на своєму робочому місці. Виконання експериментальної частини починати лише після ретельного ознайомлення з приладами (хімічним посудом) й устаткуванням (електро- та газонагрівальними приладами тощо), які використовуються в цій лабораторній роботі, технікою виконання дослідів, основними хімічними, фізичними і токсикологічними властивостями реагентів і розчинників, отримавши дозвіл викладача. На робочому місці мають бути тільки необхідні реагенти, прилади, устаткування і лабораторний журнал. Заборонено відволікатися від роботи і відволікати своїх товаришів. Поспішність і неохайність нерідко призводить до аварійних ситуацій і нещасних випадків з важкими наслідками.

3. Кожен працюючий повинен знати, де в лабораторії знаходяться засоби протипожежного захисту (протипожежна ковдра або азбестове полотно, пісок, вогнегасники й інші засоби пожежогасіння), аптечка першої допомоги, і вміти ними користуватися.

4. Категорично заборонено в лабораторії пити воду або напої, їсти, палити і жувати гумки.

5. Готуючись до виконання роботи, студент під час самопідготовки повинен заздалегідь ознайомитися з фізичними і хімічними властивостями речовин, які використовує в синтезі, звернувши особливу увагу на їх токсичність, леткість, горючість та інші особливо небезпечні властивості.

6. Категорично заборонено куштувати хімічні речовини на смак, затягувати будь-які рідкі органічні речовини в піпетку ротом.

Досліджуючи запах рідини, слід обережно направляти до себе її пари легким рухом руки.

7. Зі скляними приладами, пробірками та іншим посудом треба працювати обережно, уникати надмірних зусиль, які можуть призвести до їх руйнування. Перш ніж використати скляний і фарфоровий посуд, необхідно перевірити його цілісність і чистоту. Категорично заборонено працювати з хімічним посудом, який має тріщини, глибокі подряпини.

8. Працюючи в лабораторії, слід особливо обережати очі. Завжди треба одягати захисні окуляри або використовувати захисні щитки:

а) визначаючи температуру плавлення або кипіння в приладі Сиволобова (особливо, коли як теплоносієм використовується сульфатна кислота);

б) під час робіт, коли є небезпека розбризкування і розлиття концентрованих кислот і розчинів лугів; при цьому кислоти слід розбавляти доливанням кислоти у воду, а не навпаки (*«Не лий воду в кислоту, а то згубиш свою красу»*);

в) виконуючи досліди або синтез речовин з використанням металевих натрію;

г) виготовляючи або використовуючи скляні капіляри;

д) проводячи вакуумну перегонку або фільтрування з використанням вакууму.

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

10. Категорично заборонено наглухо закривати скляні прилади при проведенні реакцій або перегонки (створюючи таким чином внутрішній об'єм, який не сполучається з атмосферою), оскільки це може привести до вибуху або руйнування приладу під час проведення роботи. Пам'ятати, що досліди, згадані вище, і досліди з використанням автоклавів слід проводити в спеціально призначених для цього приміщеннях.

11. Заборонено нагрівати пробірки або колби, якщо їх отвір спрямований на працюючих в лабораторії, людину, яка знаходиться поруч.

Заборонено нагрівати речовини, які мають низькі температури випаровування (петролейний та етилові ефіри, бензин, метиловий і етиловий спирти, ацетон, легколеткі етери та естери тощо) на відкритому полум'ї. Для цього слід 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 призвести, як правило, до вибуху, пожежі або руйнування приладу. Необхідно дбайливо поводитися з лабораторним посудом і устаткуванням. Стежити, щоб вода (особливо холодна) не потрапляла на розігріту зовнішню поверхню скляного посуду, оскільки це може привести до розтріскування скла.

Щоб уникнути викидання киплячої реакційної суміші або розчинників з приладів, нагрівання проводити з обережністю, в пробірках, часто перемішуючи їх вміст, а в колбах – заздалегідь помістивши на дно 1–2 шматочки нерозчинного пористого неорганічного матеріалу (неглазурованої облицювальної плитки, тарілок тощо) або запаєні з однієї сторони капіляри.

12. Категорично заборонено залишати діючий прилад без нагляду.

13. Заборонено нахилятися близько до приладу, в якому нагрівають або перемішують хімічні речовини. При необхідності потрібно використати захисні окуляри або щитки.

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

15. Не можна кидати в раковини каналізації папір, вату, бите скло чи фарфор від зруйнованого хімічного посуду.

16. Якщо в лабораторії виникла пожежонебезпечна ситуація, потрібно негайно закрити загальні газові крани, відключити електромережу, закрити витяжні шафи, негайно звернутися за допомогою до викладача і вжити заходи для ліквідації вогню.

Якщо виникла пожежонебезпечна ситуація, яку неможливо ліквідувати самостійно, треба негайно закрити загальні газові крани, відключити електромережу, закрити витяжні шафи та швидко і організовано залишити лабораторію, викликати пожежну охорону, вивести постраждалих і надати їм першу медичну допомогу, а у разі потреби – викликати швидку медичну допомогу і до прибуття робітників МЧС сприяти боротьбі з вогнем наявними засобами пожежогашіння.

В лабораторії органічної хімії потрібно використовувати тільки вуглекислотні вогнегасники (типу ВВК, ОП), у випадку загоряння незначних кількостей речовин в першу чергу використовувати пісок, тканини зі скловолокна, азбестові або шерстяні покривала відповідних розмірів.

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

1.2 Особливості роботи з пожежонебезпечними органічними речовинами

Органічні речовини тією чи іншою мірою вогне- та вибухонебезпечні. Працюючи в лабораторії, необхідно суворо дотримуватися правил техніки безпеки й охорони праці.

Потрібно мати на увазі, що майже усі органічні речовини горючі. Особливої уваги та обережності вимагає робота з **легкозаймистими рідинами (ЛЗР)**. Відповідно до міжнародних рекомендацій до них відносяться горючі рідини з температурою займання, що не перевищує 61 °C у закритому або 66 °C у відкритому тиглі.

Температурою займання (температурою спалаху) називають мінімальну температуру, при якій в умовах визначення у спеціальному приладі над поверхнею горючої рідини утворюються в достатній кількості пари, які можуть спалахнути від стороннього джерела запалення (іскра, відкрите полум'я, нагрітий предмет і тому подібне); стійкого горіння при цьому не виникає. Знання цього параметра дозволяє орієнтуватись, за яких температурних умов горюча рідина у відкритому посуді стає вогнебезпечною.

Легкозаймисті рідини розділяють на три групи:

1 група – особливо небезпечні ЛЗР з температурою займання від -18 °C і нижче в закритому тиглі або від -13 °C і нижче у відкритому тиглі. У списку таких речовин діетиловий етер, тетрагідрофуран, ацетон та низка інших.

2 група – постійно небезпечні ЛЗР з температурою займання в інтервалі -18 °C ÷ +23 °C в закритому тиглі, або в інтервалі -13 °C ÷ +27 °C

у відкритому тиглі. У цій групі знаходяться більшість органічних розчинників, які широко використовуються в лабораторіях та на виробництві (бензен, етилацетат, етанол і тому подібне).

3 група – небезпечні при підвищеній температурі повітря ЛЗР з температурою займання від $+23^{\circ}\text{C}$ до 61°C в закритому тиглі, або в інтервалі $+27^{\circ}\text{C} \div +66^{\circ}\text{C}$ у відкритому тиглі.

Окрім температури займання, для характеристики пожежної небезпеки органічної речовини використовують також значення **температури самозаймання** – мінімальної температури, при якій виникає полум'яне горіння речовини без участі стороннього джерела запалення (виникають за рахунок збільшення швидкості екзотермічних реакцій).

Самоспалахуючі речовини при звичайних умовах – джерело пожежної небезпеки під час їх зберігання.

1.3 Токсичність, пожежна і вибухова небезпека органічних розчинників, реагентів

Вибираючи для виконання роботи органічні реагенти та розчинники, необхідно керуватися даними про їх токсичність, пожежну і вибухову небезпеку, а у разі необхідності використання конкретного розчинника або реагенту враховувати ці дані під час планування і виконання синтезу або досліду.

Максимально допустимі кількості індивідуальних ЛЗР в лабораторії (добові дози зберігання – ДДЗ), які можуть створити вибухонебезпечну концентрацію пари в лабораторії органічного синтезу, у разі аварійних ситуацій (розливу рідини, розбивання склянок або колб з ЛЗР і тому подібне), наведені в табл. 1.

Основою для наведених в таблиці даних про добові дози зберігання є розрахунки за результатами дослідів, виконаних кафедрою охорони праці МХТІ імені Д. І. Менделєєва, в основу яких покладена методика віднесення до категорії виробництв хімічної промисловості з вибуховою, вибухопожежною та пожежною небезпекою у відповідності до «СНП П-90-81», погодженого з ГУПБ МВС СРСР 27.11.73 № 7/6/4025, Госгортехнаглядом СРСР 4.12.73 № 10-13/55 і затвердженою Мінхімпромом СРСР 6.12.73, а також Переліку стандартних значень класифікаційних показників пожежної небезпеки речовин, розробленої співробітниками ВНДПБ СРСР і погодженої з ГУПБ МВС СРСР 20.09.75 і наступних документів, створених на їх основі.

Умови для розрахунку даних, наведених в таблиці 1:

- температура повітря – 20°C ;
- атмосферний тиск – 760 мм рт. ст.;
- час випарювання ЛЗР – 15 хвилин;

- швидкість руху повітря в приміщенні – 0,5 м/сек;
- 20 % об'єму приміщення зайнято устаткуванням (столи, сейфи, прилади і тому подібне);
- об'єм приміщення (умовно для цього розрахунку – середній об'єм лабораторій для занять з групою студентів) – ~200 м³.

Таблиця 1

Токсичність, пожежна і вибухова небезпека
органічних розчинників і рідких реагентів

№ з/п	Найменування легкозаймистих рідин (ЛЗР)	ГДК, мг/м ³	НМЗ, об. %	КМВ, % о.	T _{кип} , °C	T _{займ} , °C	T _{сз} , °C	ДДЗ л/(на 200 м ³)
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	Акролеїн	0,2	2,8	2,8-31	52,7	- 17,8	234	0,40
2	Амілацетат	100	1,0	1,1-7,8	149,2	25		27,2
3	Аліловий спирт	2	2,5	2,5-18	96,9	21	378	5,24
4	Ацетон		2,2	2,9-12,8	56,2	- 18		0,54
5	Бензен	5	1,43	1,4-7,1	80,1	- 12	534	1,36
6	Бромбензен	3	0,5		156,1	30	545	11,4
7	Бутан-1-ол	10	1,7	1,8-12	117,5	34	345	18,8
8	Гексан		1,2	1,1-6,7	68,95	- 18	234	0,7
9	Гептан		1,1	1,1-6,0	98,4	- 4	223	3,12
10	Гідразин	0,1	4,7		113,5	38		11,8
11	Декалін (транс-/цис-)			0,0,7-4,9	185,5т 194,6ц	58	250	
12	Декан		0,6	0,0,6-5,5	174,1	46	208	63,5
13	Дивініловий етер		2,0	1,7-27	39	- 30	360	0,21
14	2,2-Диметил-пропанол	100	1,8	1,8-8	82,9			
15	Диметил-формаїд	10	2,3	2,2-15,2	153	58		50,5
16	1,2-Дихлоретан		4,6	6,2-16,9	83,5	12	413	4,8
17	2-Метилбутан		1,3	1,3-7,6		- 52	427	0,18
18	Ізопрен	40	1,6	1,7-11,5	34,07	- 48		0,14
19	Кумен		0,8	0,0,88-6,5	152,4	36		14,1
20	Ксилени	50	1,0	3,0-76	138-144	25		9,22
21	Метанол	5	6,0	6,7-36,5	64,5	8		2,76
22	Метилетилкетон (бутанон)	200	1,9	1,97-10	79,6	- 6		1,67

Продовження таблиці 1

1	2	3	4	5	6	7	8	9
23	Нонан		0,8	0,0,8 -	150,8	31	206	25,3
24	Октан		0,84	0,0,95-6,5	125,7	14	220	9,83
25	Пентан		1,4		36,1	- 44	287	0,22
26	Пентан-1-ол	10		1,2-10	138	51	300	
27	Піридин		1,0		115,3	20		7,10
28	Пропан-1-ол		2,3	2,1-13,5	97,2	23	371	8,15
29	Пропан-2-ол	980	2,2	2,23 -	82,4	13		3,42
30	Скипидар		0,8		150-170	30	254-300	13,4
31	Стирен	5	1,0	1,1-5,2	145,2	31		15,9
32	Тетра-гідрофуран		1,7	1,84-11,8	65,6-65,8	- 16	250	0,80
33	Толуен	50	1,3	1,3-6,7	110,6	4		3,57
34	2,2,4-Триметилпентан		0,95	0,0,95-6,0	99,2	- 9	430	
35	Уайт-спірит		0,6		165-170	30		17,6
36	Етанова кислота	5	3,3	3,3-22	118,1	38	454	15,3
37	Етаналь	5		3,97-57	20,2			
38	Ангідрид етанової кислоти				139,9	40	389	
39	Хлорбензен	50	1,3	1,3-7,1	132	28		11,7
40	Циклогексан	80	1,2		80,5	- 18		0,94
41	Етилбензен	1	0,9	0,0,9-3,9	136,2	24		9,14
42	Етанол	1000	3,6	3,3-19	78,4	13	423	2,90
43	Етиловий етер	300	1,7	1,9-48	34,5	- 43	180	0,21

Примітка:

ГДК – гранично допустима концентрація (характеризує токсичність);

НМЗ – нижня межа займання

КМВ – концентраційні межі вибухонебезпечності;

T_{кип} – температура кипіння;T_{займ} – температура займанняT_{сз} – температура самозайманняДДЗ – добова доза зберігання – кількість однієї ЛЗР у приміщенні об'ємом 200 м³ (для зберігання в сейфі лабораторії).

Допустима кількість ЛЗР (легкозаймистої речовини) в приміщенні розрахована за умови наявності в лабораторії тільки однієї органічної речовини.

У разі одночасного сумісного зберігання в лабораторії декількох (N) видів ЛЗР індивідуальна ДДЗ кожній ЛЗР зменшується в N разів.

1.4 Правила використання легкозаймистих рідин

1. У лабораторії ЛЗР повинні ПОСТІЙНО знаходитися в сейфі.
 2. При використанні однієї з ЛЗР:
 - дістати посуд з добовою кількістю ЛЗР із сейфа і закрити сейф;
 - відлити в мірний посуд необхідну кількість ЛЗР (роботу виконувати на найближчому до сейфа лабораторному столі на значному віддаленні від нагрівальних приладів);
 - повернути в сейф залишки ЛЗР і закрити сейф;
 - з виконанням вимог протипожежної безпеки використати узятую для роботи ЛЗР.
 3. У разі розливу ЛЗР потрібно НЕГАЙНО засипати піском місце розливу, зібрати в упаковку суміш піску і ЛЗР і передати упаковку НДП (лаборантові) для утилізації.
 4. При займанні органічного розчинника (залежно від кількості рідини) провести протипожежні заходи:
 - потрібно негайно закрити загальні газові крани, вимкнути рубильники електромережі, закрити витяжні шафи, негайно звернутися за допомогою до викладача і вжити заходи з ліквідації вогню;
 - місце розливу негайно засипати піском або накрити протипожежною ковдрою;
 - у разі необхідності використати **вуглекислотний вогнегасник** (як правило, при використанні ДДЗ розчинників і виконанні наведених правил вказаних засобів вистачає для самостійної ліквідації займання). Використання пінних вогнегасників вкрай небажано, оскільки при попаданні піни на щити енергозабезпечення, розетки тощо можливо ураження працюючого.
- Якщо виникла загроза пожежі, яку неможливо ліквідовувати самостійно, слід швидко та організовано залишити лабораторію, викликати пожежну охорону, вивести потерпілих і надати їм першу медичну допомогу і до прибуття пожежної охорони сприяти боротьбі з вогнем наявними засобами пожежогасіння не піддаючи себе і оточення небезпеці.

1.5 Перша медична допомога у раз нещасних випадків

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

1. У разі хімічного ураження кислотами, необхідно швидко видалити з ураженого місця кислоту, промити великою кількістю (сильним струменем) проточної води, а потім слабким розчином нейтралізуючої речовини (наприклад, 2–5-відсотковим розчином соди).

2. У разі попадання кислот в очі, потрібно негайно промити проточною водою, а потім 1–3-відсотковим розчином гідрокарбонату натрію та негайно звернутися до окуліста.

3. У разі хімічного ураження лугами, необхідно швидко промити великою кількістю води, а потім слабким нейтралізуючим розчином (наприклад, 1-2-відсотковим розчином оцтової або 2-відсотковим борної кислоти).

4. У разі попадання лугів в очі, треба негайно промити їх проточною водою, а потім слабким нейтралізуючим розчином.

5. У разі теплових опіків шкіри, необхідно очистити місце опіку від обгорілого одягу, обробити обпалене місце спиртом або 5-відсотковим розчином таніну в 40-відсотковим спирті, змастити засобами від опіків або відповідним аерозолем, а якщо їх немає, потрібно змочити опік розбавленим розчином KMnO_4 і накласти стерильну пов'язку.

6. У разі попадання бромної води на тіло ураженого з метою нейтралізації броду треба негайно обробити уражене місце 5-відсотковим розчином тіосульфату натрію, а за відсутності – спиртом.

7. У разі опіків фенолом уражену ділянку шкіри протерти гліце-рином до відновлення природного кольору шкіри, змити залишки фенолу на шкірі слабким розчином соди і промити водою, накласти тампон, змочений гліце-рином (для екстракції залишків фенолу сорбованого епідермісом шкіри та шкірою).

8. У разі отруєння газоподібними речовинами необхідно забезпечити ураженому свіже повітря і діяти відповідно до правил детоксикації цих речовин.

9. У разі ураження електричним струмом потрібно негайно вимкнути силову електромережу або, якщо необхідно, звільнити потерпілого від дотику до електропроводки або електричних приладів, використовуючи електроізолюючі гумові рукавички, забезпечити потерпілому повний спокій і доступ свіжого повітря, а у важких випадках (припинення дихання або серцевої діяльності) до приходу медиків застосувати штучне дихання або непрямий масаж серця.

10. У разі порізів склом потрібно обережно видалити пінцетом залишки скла, промити рану 3-відсотковим розчином пероксиду водню, змастити навколо порізу 5-відсотковим розчином йоду, накласти стерильну пов'язку. У разі сильної кровотечі необхідно накласти джгут, прикріпивши записку з вказівкою часу його накладення.

11. У всіх випадках ураження (за необхідності) звернутися до медпрацівників за допомогою або консультацією.

2.1 Хімічний посуд і лабораторне обладнання в лабораторії органічного синтезу

У лабораторії органічного синтезу використовують скляні або полімерні пробірки, колби, холодильники, дефлегматори, екстрактори, склянки, чашки, лійки (хімічні лабораторні, краплинні та ділильні), скляні фільтри, ексикатори, різноманітні сполучні елементи, вимірювальний посуд (мензурки, вимірювальні циліндри, піпетки, бюретки та ін.), мішалки, термометри та пристрої для тримання і закріплення лабораторних приладів – штативи та утримувачі для пробірок, лабораторні штативи з набором комплектуючих: затискачів (муфт), кілець та утримувачів (лапок). Частина хімічного посуду, який використовують в лабораторіях, наведена на рис. 1–15, а найуживаніші лабораторні прилади на рис. 16–34. Хімічний посуд найчастіше виготовляють зі скла або фарфору, а для особливих цілей – із кварцу, тефлону та деяких інших матеріалів. Скло є одним з 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: термостійке (пірекс, боросилікатне та ін.), термохімічно стійке, хімічно стійке, які витримують різке коливання температури без руйнування (термостійкість), відповідно, в **265-250, 190 і 120 °C**. Залежно від характеру здійснюваної операції використовують посуд зі скла того або іншого типу. Скляний посуд стійкий до впливу більшості хімічних реагентів, легко мисться і, що особливо важливо, прозорий. В той же час скляний посуд не можна використати для роботи з плавиковою і фосфатною кислотами, концентрованим розчином лугу або розплавленим лугом. Для виробництва ртутних і рідинних термометрів використовують спеціальне термометричне скло, яке має мінімальні термічні зміни і мало піддається старінню від часу і дії температури з термостійкістю, що відповідає його використанню (**250; 120 і 100 °C**).

Для збирання приладів раніше використовували гумові і коркові пробки різних розмірів, а тепер найчастіше використовують скляний посуд зі стандартними конусними (нормальними) взаємозамінними муфтами і кернами притертими або гладкими (нешліфованими) шліфами, які виго-

товлені методом гарячого калібрування (рис. 1). Для останніх характерним є те, що вони мають велику механічну міцність, не заклинюють і легко можуть бути роз'єднані, майже не забруднюються, їх можна використовувати без мастила, вони прозорі, взаємозамінні. За допомогою посуду з нормальними конусними шліфами можна швидко і надійно збирати різні прилади з обмеженого набору деталей, а у разі потреби можуть заміщатися тільки пошкоджені або непотрібні. За основу нормального шліфа був вибраний зрізаний конус з конусністю **1:10**. Нормальні шліфи характеризуються зовнішнім діаметром (внутрішні шліфи, керн) і внутрішнім діаметром (зовнішні шліфи, муфта), в той же час між діаметрами найбільшим **D** і найменшим **d** та **H** (висота шліфа) повинне виконуватись співвідношення

(**D - d**)/**H** = **1/10**. На теренах колишнього СРСР випускають конуси з шліфованою (КШ) і нешліфованою (КН) поверхнею чотирьох рядів з різною висотою **H**. Точність конусів залежить від точності калібрів, за якими їх виготовляють. Надставний конус калібру має бути $2^{\circ}51'45'' \pm 15''$. Найбільш поширені конуси 14,5/**H**, 29/**H**, 45/**H** і 60/**H**, але досить часто використовують конуси з діаметром **D** 5, 7, 10, 12, 19, 21, 24, 34, 40, 50, 60, 71, 85 і 100. Випускають також посуд, який має сферичні S 7, 13, 19, 29, 35, 38, 41, 51, 65, 76, 102 (S-сферичний, цифрою позначено діаметр d_1 , інші d_i – відповідно до ГОСТ 9737-70, узгодженого з СТ СЕВ 4022-83 тощо) або стандартів фірм. Окрім того, є різні плоскі, циліндричні і вакуумні шліфи тощо.

Пробірки (рис. 2) випускають різної місткості (6 типів) і різного призначення: для проведення пробірних дослідів (рис. 2.1 і 2.2), для створення малогабаритних приладів з використанням гумових пробок (рис. 2.2) або зі взаємозамінними шліфами (рис. 2.4), для центрифугування (рис. 2.3) і фільтрування осадів (рис. 6.1), короткострокового зберігання проб (рис. 2.4). Часто пробірки (рис. 2.2б, 2.3б і 2.4) і хімічні склянки (рис. 2.А) мають відмітки приблизного об'єму.

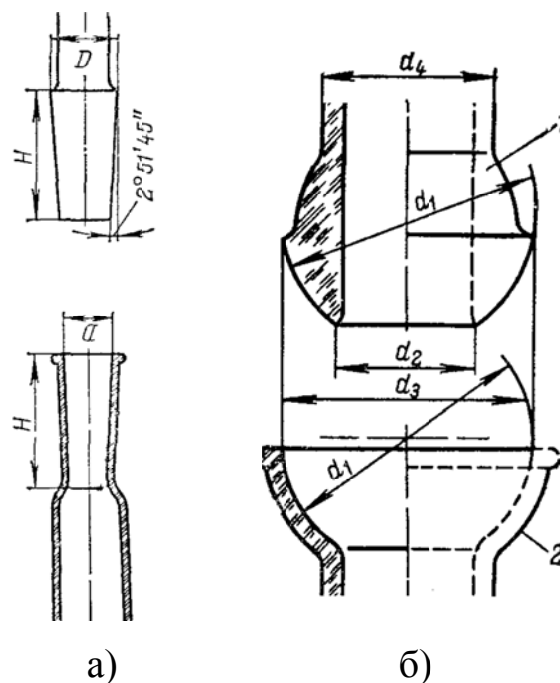


Рис. 1. Нормальні взаємозамінні керн та муфта (а); сферичні нормальні шліфи: куля та чашка (б)

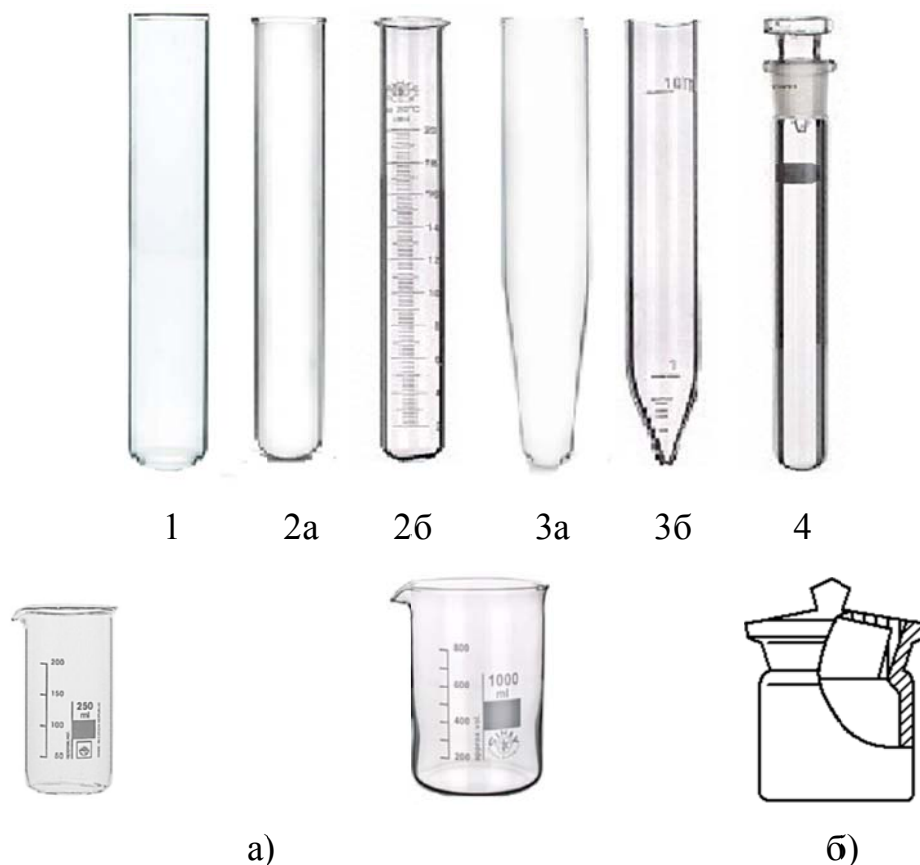


Рис. 2. Пробірки (без поділок та з нанесеними поділками приблизного об'єму):

*1 – циліндричні без відгину; 2 – циліндричні з розгорнутим краєм;
3 – гостродонні (центрифужні); 4 – зі взаємозамінними конусними шліфами;
хімічні склянки різного об'єму (А) і бюкс для зважування (Б)*

Хімічні реакції проводять в колбах, які залежно від їх призначення виготовляють різної форми і місткості (рис. 3). Плоскодонні колби (рис. 3.1 і 3.2) 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 хімічних операцій). Їх не використовують під час роботи за надвисоких температур. Круглодонні колби призначені для використання у складі різноманітних приладів (для перегонки, перекристалізації, проведення хімічних реакцій) в умовах високої температури, для роботи за атмосферного тиску і для роботи під вакуумом. Колби з декількома горлами (рис. 3.6–3.10) дають можливість у процесі синтезу одночасно використати мішалку, термометр, краплинну лійку і тому подібне.

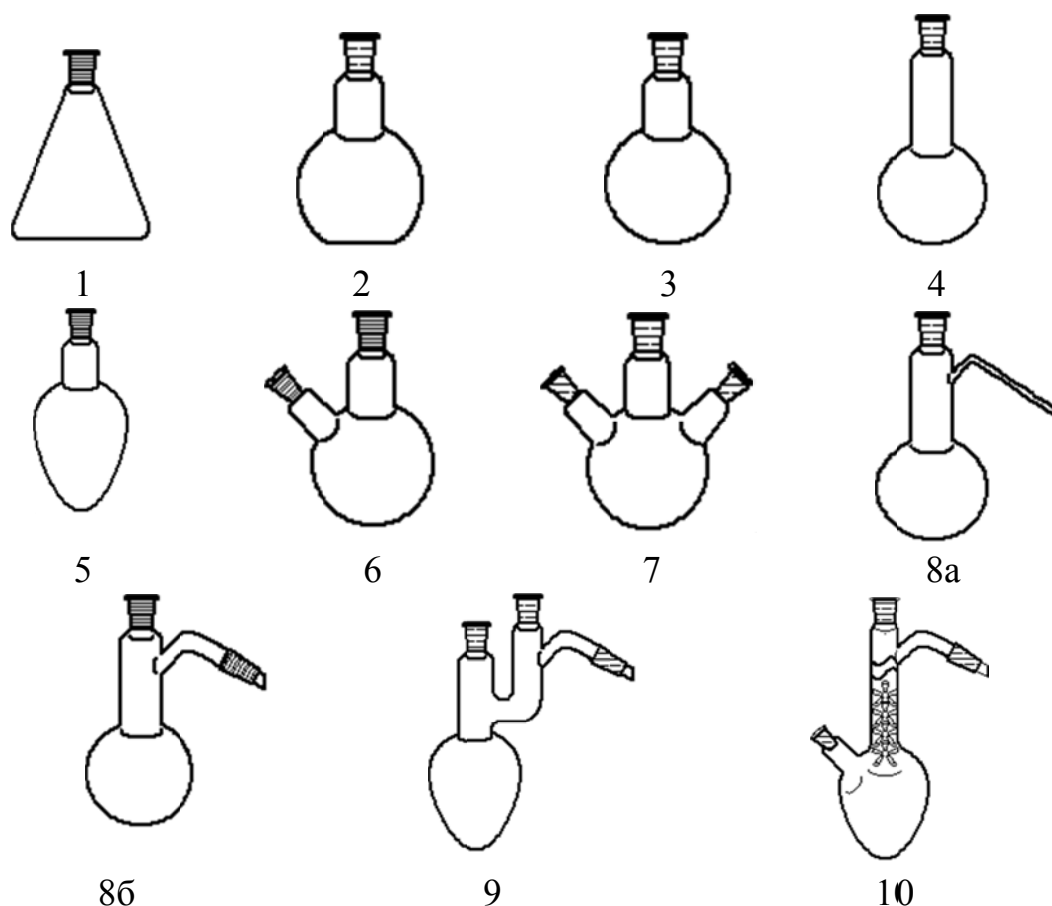


Рис. 3. Колби: 1 – конічна (колба Ерленмейєра); 2 – плоскодонна; 3 – круглодонна; 4 – колба Кьельдаля; 5 – гостродонна (серцевидна), 6, 7 – круглодонні колби із двома та трьома горлами під кутом; 8а – круглодонна для перегонки (колба Вюрца без шліфів); 8б – для перегонки (колба Вюрца із стандартними шліфами); 9 – гостродонна колба для перегонки у вакуумі (колба Кляйзена); 10 – колба Фаворского

Найважливіші сполучні елементи (рис. 4): переходи (рис. 4.1), алонжі (рис. 4.2), сполучні трубки (рис. 4.3), дворогий і трирогий форштоси (рис. 4.4), насадки (рис. 4.5а – Вюрца; рис. 4.5б – Кляйзена), дають можливість створювати необхідні для хімічного процесу апарати, комбінуючи їх із одно-, дво- і тригорлими колбами та холодильниками.

Для конденсації та охолодження пари органічних речовин під час хімічних перетворень у відповідних приладах використовують різноманітні лабораторні скляні холодильники з повітряним або водяним охолодженням (рис. 5). Повітряні холодильники (рис. 5.1а і 5.1б) використовуються для перегонки рідин із температурою кипіння понад 160 °С), а іноді – у складі приладів для згущування пари, як зворотні. Агент охолодження – навколишнє повітря. Холодильники з водяним охолодженням (рис. 5.2–5.6) відрізняються від повітряних (рис. 5.1) наявністю порожнин водяної оболонки та відповідно розташованих трубок для підведення та відведення агента охолодження (води) для ефективного охолодження і конденсації парів розчинника.

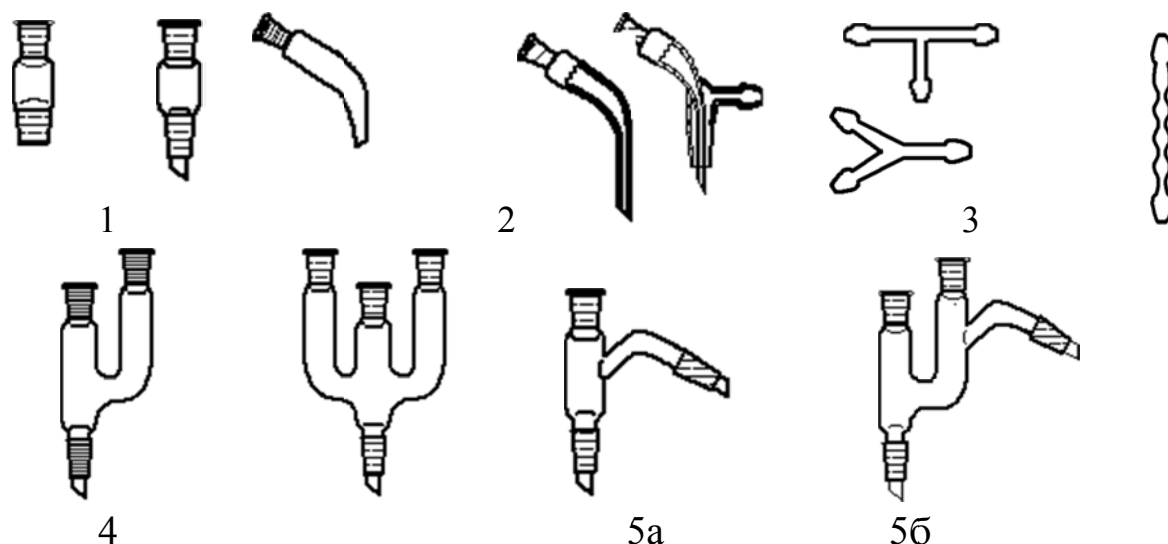


Рис. 4. Найважливіші сполучні елементи:
1 – переходи; 2 – алонжі; 3 – трубки сполучні; 4 – дворогий і трирогой форштоси; 5 – насадки (а – Вюрца; б – Кляйзена)

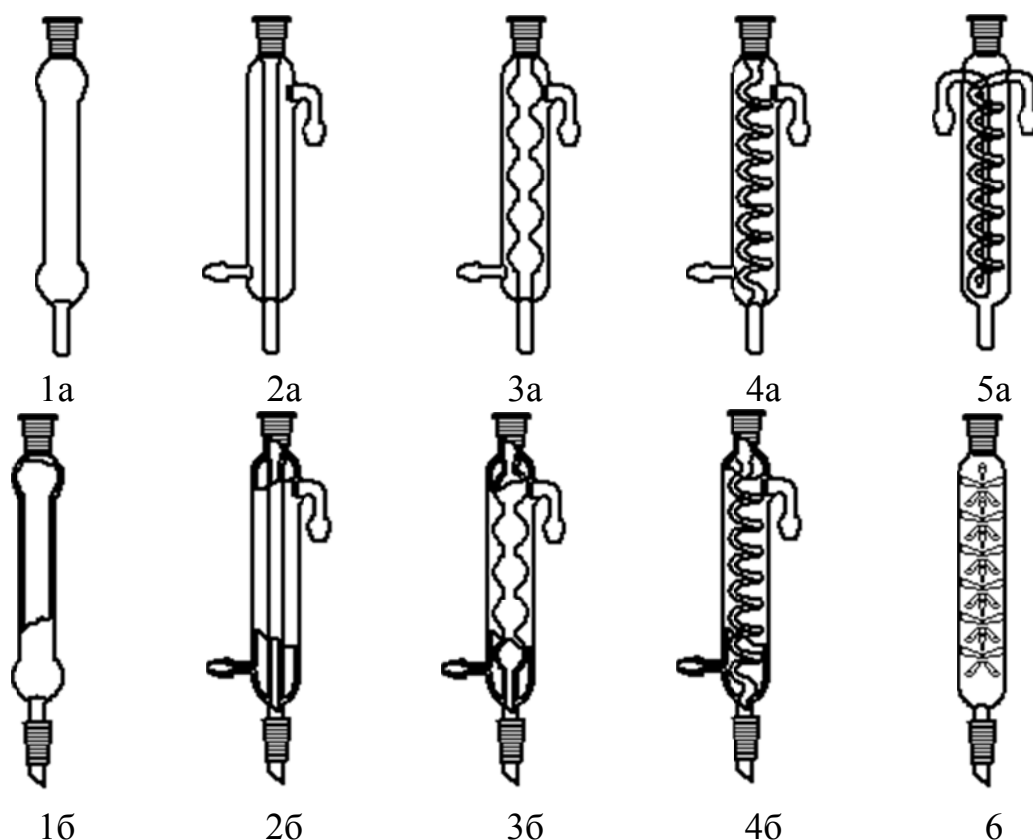


Рис. 5. Холодильники (а – під гумову пробку; б – зі взаємозамінними шліфами):
1 – повітряний; 2 – з прямою трубкою (Лібиха); 3 – кульковий (Алліна);
4 – спіральний (Грехема, змієвидний); 5 – Діморота; 6 – дефлегматор

Водяне охолодження застосовують для конденсації пари, що утворюються в реакційній колбі, або під час перегонки речовин, які киплять нижче 160 °С, причому в інтервалі температур 120-160 °С вода має бути непро-

точна, а нижче $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ – проточна. При цьому низхідний холодильник – різновид холодильника Лібіха (рис. 5.2) – використовується разом з алонжами (рис. 4.2) здебільшого в приладах для перегонки рідин; кульковий (рис. 5.3), який має більшу, порівняно з попереднім, поверхню охолодження, спіральний (рис. 5.4) і Дімрота (рис. 5.5) – як зворотні під час кип'ятіння рідин; дефлегматори (рис. 5.6), які по суті є більш ефективними повітряними холодильниками, використовуються для ретельнішого розділення фракцій суміші речовин під час їх фракційного розгону, використовуються для перегонки високо киплячих (понад $160\text{ }^{\circ}\text{C}$), але стійких до дії температур рідин, а іноді – у складі приладів для конденсації пари.

Товстостінні колби (колби Бунзена – рис. 6.2), пробірки з бічним відведенням (рис. 6.1) і лійки для фільтрування (фільтри скляні пористі – рис. 7.2 і фарфорові нунч-фільтри – рис. 7.3) призначені для фільтрування і промивання осадів на фільтрувальному папері, фільтрувальному полотні з бавовняної або скляної нитки під вакуумом до 10 мм рт. ст. Лійки зі скляним фільтром (рис. 7.2) використовують для фільтрування агресивних рідин, які руйнують фільтри з целюлози, реагуючи з нею.

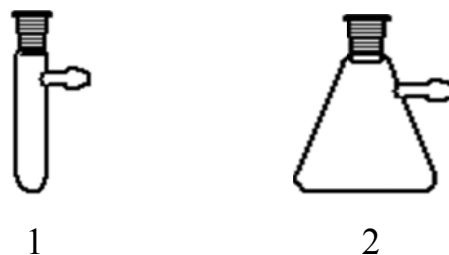


Рис. 6. Пробірка з бічним відведенням (1) і товстостінна колба з тубусом (2) для фільтрування під вакуумом (колба Бунзена)



Рис. 7. Лійки:

1 – лабораторна (хімічна); 2 – з впаяним скляним фільтром (Шотта); 3 – керамічні (фарфорова, порцелянова або полімерна) лійки Бюхнера

Хімічні склянки (рис. 2.1) призначені для підготовки розчинів в лабораторних умовах, фільтрування і випарювання водяних розчинів. Іноді в хімічних склянках можна провести хімічні реакції, особливо, коли мають справу з водними розчинами речовин, коли в процесі реакції утворюється густий осад, з яким важко працювати під час подальших операцій, а реактиви, які використовують в хімічній реакції, не вогнебезпечні і не мають запаху. Склянки для зважування або бюкси (рис. 2.2) використовують

здебільшого для зважування і зберігання летких, гігроскопічних і легко окиснюваних киснем повітря речовин.

Чашки для хіміко-лабораторних робіт (рис. 8), виготовлені зі скла або фарфору, використовують для випарювання, кристалізації з випарюванням, сушки і деяких інших операцій.

Хімічні лабораторні лійки (рис. 7.1) призначені для наливання рідин у посуд з вузькою шийкою, а також для фільтрування за допомогою паперового фільтру – деякі варіанти їх виготовлення показані на рис. 9 і 10.



Рис. 8. Чашки для хіміко-лабораторних робіт (скляні або фарфорові)



Рис. 9. Виготовлення фільтру та фільтрування

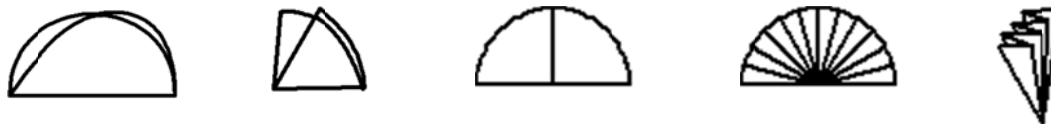


Рис. 10. Варіант виготовлення складчастого фільтру

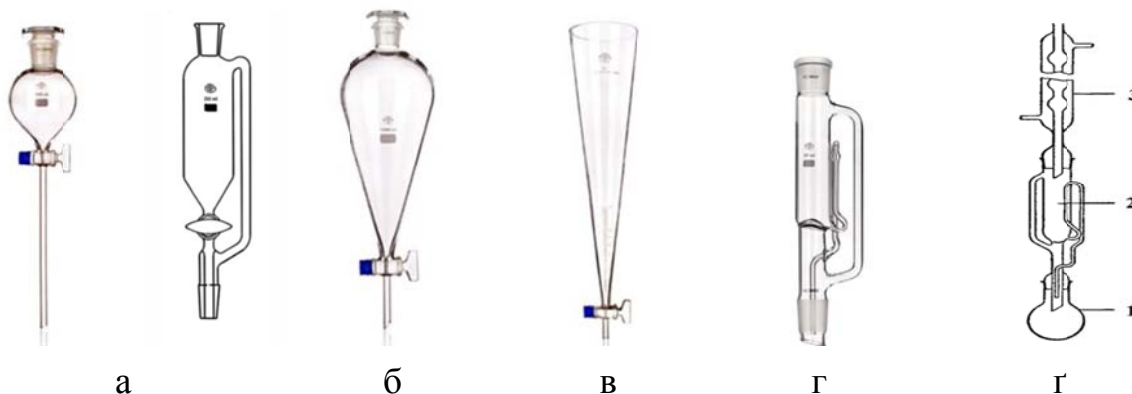


Рис. 11. Краплинні (а), ділильна (розподільна – б) і седиментаційна Імхоффа (в) лійки, екстракційна насадка Сокслета (г) та екстрактор Сокслета (Г), комплект: 1 – круглодонна колба, 2 – екстрактор, 3 – водяний зворотний холодильник

Ділильні і краплинні лійки (рис. 11) конструкційно схожі, але краплинні зазвичай мають довшу трубку, кран розміщений безпосередньо

під резервуаром і їх місткість не перевищує 0,5 літра. Краплинні воронки використовують для регульованого (запланованого) збільшення хімічних складових у реакційній колбі в ході проведення синтезу, а ділильні – для розділення суміші рідин, які не змішуються або змішуються частково, під час очищення речовин, седиментації і екстрагування.

Для більшої ефективності хімічних реакцій (отримання однорідних сумішей, інтенсифікації тепло- і масообміну і т. п.) застосовують перемішування реакційних сумішей з використанням скляних або тефлонових мішалок різних типів (рис. 12.1) і затворів до них (рис. 12.2).

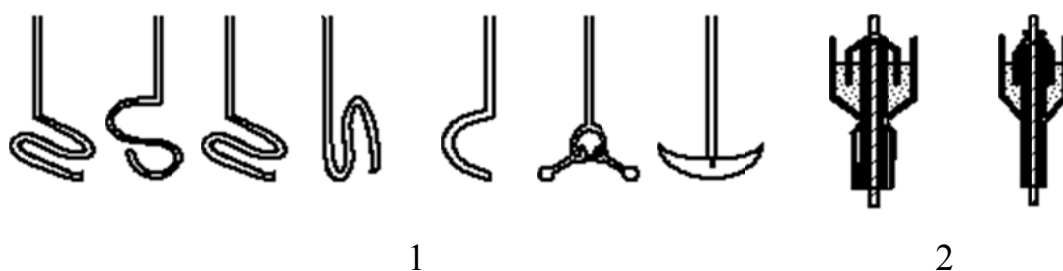


Рис. 12. Типи мішалок (1) і затворів для мішалок (2)

У рідинних затворах як рідину найчастіше використовують гліцерин, силіконову рідину, рідке мінеральне мастило або, досить рідко, ртуть. В останньому випадку потрібно бути дуже обережним, зважаючи на високу токсичність ртуті. Мішалку типу 1 приводять в рух від електромотора, сполученого з нею за допомогою гумової трубки. При цьому використовують різні затвори. Зараз дедалі частіше використовують магнітні мішалки різних типів, активний перемішувачий елемент (виготовлений зі сталі з антикорозійним покриттям: металевим, скляним або полімерним) яких знаходиться в реакційній колбі, а як рушійна сила застосовується магніт, який розташований ззовні.

Для збільшення ефективності перемішування реакційних сумішей в останній час досить популярними стають ультразвукові бані.

Нагрівання реакційної суміші, як правило, проводять на електроплитах або спеціальних колбонагрівачах, на сітках (з азбестовим або іншим негорючим, термостійким покриттям) або з використанням газового пальника (Бунзена або Текле), на банях: повітряній, паровій, водяній, водно-соляній, соляній, силіконовій, масляній, піщаній, металевій (з використанням легкоплавких сплавів – Вуда (вісмут-свинець-олово в співвідношенні 4 : 2 : 1, $T_{\text{пл}} = 71\text{ }^{\circ}\text{C}$), Розі (вісмут-свинець-олово в співвідношенні 9 : 1 : 1, $T_{\text{пл}} = 94\text{ }^{\circ}\text{C}$) або використовуючи евтектичну суміш свинцю і олова (у співвідношенні 37: 63, $T_{\text{пл}} = 185\text{ }^{\circ}\text{C}$) і тому подібне). Іноді нагрівання здійснюють з допомогою електропровідного покриття, яке нанесене на реакційну колбу.

Охолодження реакційних сумішей проводять в банях із використанням охолоджувальних агентів: холодної води, снігу, льоду, твердого карбон(IV) оксиду або охолоджувальних сумішей (таблиця 2).

Лабораторне устаткування, за допомогою лапок (утримувачів), кілець, затисків і муфт, збирають на лабораторних штативах, стаціонарних стендах і тому подібне. Для того щоб лапки і затиски могли міцно спиратися на муфти, останні потрібно повертати відкритою частиною вгору. Щоб запобігти руйнуванню скляного посуду, потрібно стежити за тим, щоб на лапках і затисках були гумові або шкіряні прокладки.



Рис. 13. Фарфорова і скляна ступки з товчачиками та випарювальна чашка

ють посуд з фарфору (для подрібнення – фарфорові ступки з товчачиком (рис. 13), для кристалізації речовин із розчину – чашки випарювальні (рис. 8,



Рис. 14. Звичайний (без крана – а) і вакуумний (з краном – б) ексикатори

ками хімічна та термічна стійкість (наприклад, рис. 15.1 – грушовидна колба, об'ємом на 100 мл, нормальний шліф 14/23, термостійка; рис. 15.2 – конічні колби на 0,5 і 1 л з нанесеними поділками наближеного об'єму).



Рис. 15. Грушовидна колба (1), конічні колби (2)

Для вимірювання об'єму рідин використовується стандартний скляний посуд: мірні циліндри, мензурки, піпетки різних типів, бюретки тощо.

Таблиця 2

Охолоджувальні суміші

Компоненти сумішей	Співвідношення компонент*	Мінімальна температура суміші, °C
Вода - НАГ	1 : 0,85	- 4,7
Вода - АХ	1 : 0,3	- 5,1
Вода - НН	1 : 0,75	- 5,3
Вода - НТП	1 : 1,1	- 8,0
Вода - КХЗ	1 : 2,5	- 8,0
Лід(сніг) - КХЗ	1 : 0,41	- 9,0
Лід(сніг) - НТП	1 : 0,675	- 11,0
Лід(сніг) - КХ	1 : 0,3	- 11,1
Вода - АХ - АН	1 : 0,33 : 0,33	- 12,4
Вода - АН	1 : 0,6	- 13,6
Лід(сніг) - АХ	1 : 0,25	- 15,8
Лід(сніг) - АН	1 : 0,6	- 17,3
Лід(сніг) - НН	1 : 0,75	- 18,5
Лід(сніг) - НХ	1 : 0,36	- 21,2
Лід(сніг) - АС	1 : 0,33	- 21,2
Лід(сніг) - АХ - АН	1 : 0,13 : 0,38	- 30,7
Лід(сніг) - МХ	1 : 0,27	- 33,6
Лід - HCl(0 °C)	1 : 1	- 37,0
Лід(сніг) - АН - НХ	1 : 0,42 : 0,42	- 40,0
Лід(сніг) - КХЗ	1,27 : 0,42	- 55,0
КО - етанол		- 72
КО - ефір		- 77
КО - ацетон		- 78

Компоненти сумішей: НАГ – натрій ацетат моногідрат, АХ – амоній хлорид, НН – натрій нітрат, НТП – натрій тіосульфат пентагідрат, КХЗ – кальцій хлорид (зневоднений), КХГ – кальцій хлорид гексагідрат, АН – амоній нітрат, КХ – калій хлорид, НХ – натрій хлорид, АС – амоній сульфат, МХ – магній хлорид, КО – карбон(IV) оксид; вода (0 °C).

2.2 Лабораторні роботи № 1–4

Основні прийоми експериментальної роботи в лабораторії органічного синтезу

2.2.1 Перегонка за атмосферного тиску

1. Проста перегонка. Просту перегонку застосовують для перегонки індивідуальної рідини, для відгону речовини від нелетких компонентів, під час розгону тих рідин, які значно відрізняються одна від одної за температурою кипіння. Потрібно пам'ятати, що температура кипіння речовини залежить від атмосферного тиску. Так, зниження тиску на 10 мм рт. ст. призводить до зменшення температури кипіння приблизно на $0,5^{\circ}\text{C}$

(порівнюючи з температурою кипіння при 760 мм рт. ст., яку зазвичай наводять для відомих речовин у довідниках). Наближено температуру кипіння залежно від тиску можна визначити за номограмою (рис. 16).

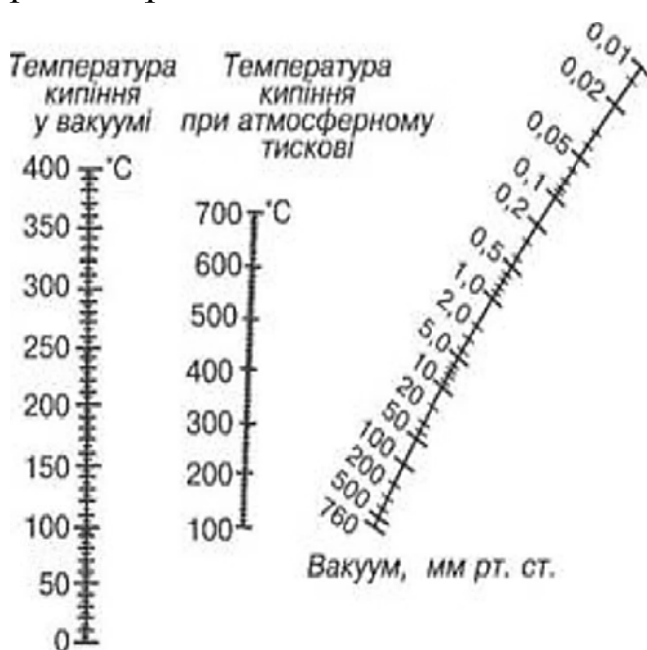
Зазвичай прилад для простої перегонки складається з круглодонної колби з бічним відведенням (колба Вюрца), термометра, холодильника, алонжа і приймача (рис. 17).

Термометр, який показує температуру пари рідини, вставляють в колбу так, щоб кулька із ртуттю була на 0,5 см нижче отвору відвідної трубки і, щоб її повністю омивали пари, що відходять до холодильника.

Рис. 16. Номограма залежності температури кипіння рідини від тиску

До бічної трубки колби приєднують холодильник, який слугує для конденсації пари рідини і відведення її в приймач. Такий холодильник називається низхідним. Найчастіше застосовують холодильник Лібіха. Водяне охолодження в ньому застосовують під час перегонки рідин, які киплять при температурі не вище $120\text{--}130^{\circ}\text{C}$, а під час перегонки речовин з температурою кипіння $120\text{--}160^{\circ}\text{C}$ охолодження проводять, використовуючи холодильник без води або з непроточною водою. Для перегонки речовин з температурою кипіння 160°C і вище користуються повітряним холодильником.

Як приймач може бути використаний будь-яка плоскодонна колба або круглодонна (закріплена до штатива з допомогою кільця та лапки).



Колбу заповнюють рідиною, яку потрібно перегнати, не більше ніж на $\frac{3}{5}$ її об'єму. Розганяючи розчин, який містить великий об'єм розчинника, використовують двогорлу колбу або дворогий форштос. Тоді в додаткове горло вставляють краплинну лійку, через яку періодично доливають вихідний розчин.

Перед початком перегонки в колбу вносять декілька «кип'ятильників» (шматки битої цеглини, пемзи, відходи від виробництва фаянсу – неглазуровані обпалені тарілки, гранули цеоліта тощо). Під час нагрівання рідини з «кип'ятильників» рівномірно виділяються дрібні бульбашки повітря, і це забезпечує рівномірне кипіння рідини, яку переганяють. Використати «кип'ятильники» можна тільки один раз, оскільки під час охолодження їх пори заповнюються рідиною. Також використовують запаяні з одної сторони капіляри, поміщаючи їх (один або декілька) в колбу з рідиною так, щоб відкриті кінці капілярів були направлені донизу.

Перш ніж почати перегонку, необхідно перевірити, чи з'єднується внутрішній об'єм приладу з атмосферою, інакше станеться вибухоподібне руйнування приладу.

Під час простої перегонки речовину переганяють зі швидкістю не більше ніж 1–2 краплі на секунду. Речовину не можна відганяти насухо – відбудеться розтріскування перегрітої перегінної колби від падіння крапель. Перегонку припиняють, коли в перегінній колбі залишиться не менше 3–4 мл рідини.

Чиста речовина зазвичай переганяється у вузькому температурному інтервалі (1–2 °C), тоді як забруднена леткими домішками – в широкому, нечітко вираженому інтервалі.

Методика виконання роботи. Збирають прилад, зображений на рис. 17. У колбу Вюрца наливають рідину для перегонки, вносять «кип'ятильники», верхній отвір колби закривають пробкою зі вставленим в неї термометром (якщо використовують посуд зі взаємозамінними шліфами – відповідний термометр), з'єднують бічне відведення колби з холодильником і починають перегонку зі швидкістю 30–40 крапель конденсату за хвилину. Записують в лабораторний журнал температурний

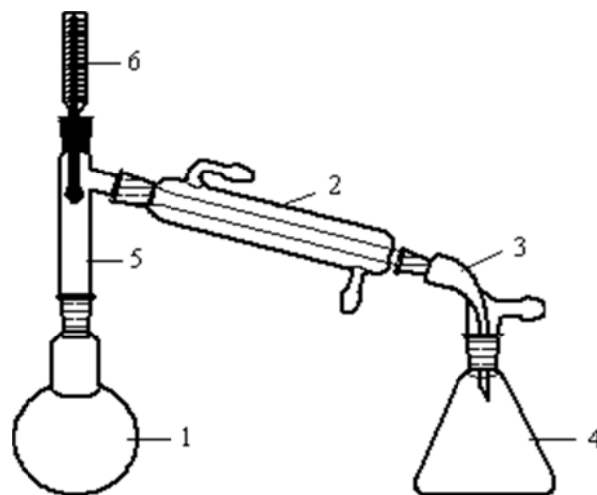


Рис. 17. Прилад для простої перегонки рідких речовин:
1 – перегінна колба; 2 – холодильник;
3 – алонж; 4 – приймач;
5 – перехідник Вюрца;
6 – термометр

інтервал, в якому переганяється рідина. Після закінчення перегонки визначають кількість очищеної речовини і аналізують температуру, за якої відбулася перегонка речовини.

Перегонка невеликих кількостей речовин здійснюється у комірцевих колбах (рис. 18), які запобігають утраті напівмікро- кількостей (від 50 мг до 3 г) речовин за рахунок зменшення відстані, що проходять пари. Конструкція холодильника-приймача (рис. 18а) дозволяє переганяти навіть висококиплячі рідини. Але щоб не допустити викидів рідини в збірний комірець, знизу поміщають допоміжну скляну трубку зі скловатою. Відомі також й інші типи приладів: колба з комірцем (рис. 18.б), колба з комірцем з холодильником (рис. 18в), колба з комірцем дефлегматором і холодильником (рис. 18г), які дозволяють переганяти більші об'єми рідин, а також використовувати більш ефективне охолодження.

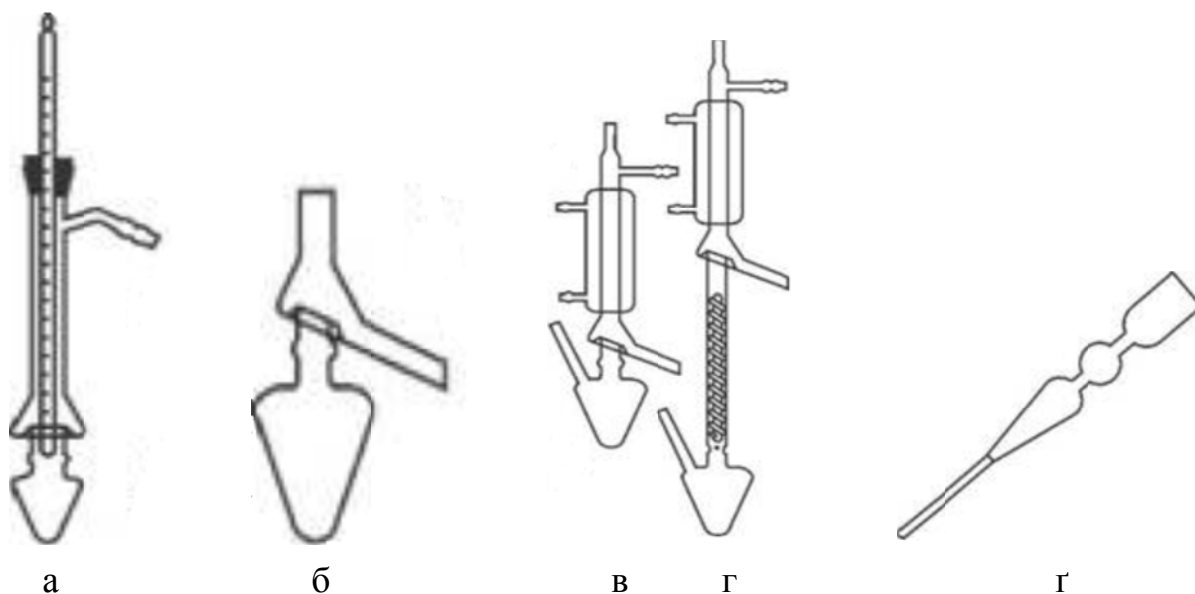


Рис. 18. Прилад для мікроперегонки рідких речовин:

- а) збірка – перегінна колба з повітряним холодильником-комірцем;
- б) колба з комірцем; в) колба з комірцем та водяним холодильником,
- г) колба з комірцем, дефлегматором та водяним холодильником,
- г) трубка Еміха

Рідини об'ємом до 0,2 мл переганяють у трубочці Еміха (рис. 18г) – спеціальні пробірці діаметром 8–10 і довжиною 50–60 мм. На її дно поміщають небагато промитого та прожареного волокнистого азбесту, який вбирає рідину, що переганяється. Тримавши трубочку похило, наприклад, під кутом приблизно 45°, обережно проводять нагрівання доти, поки кільце парів, що конденсуються, не досягне першого кулястого розширення. Трубочку охолоджують, переводять у горизонтальне положення і відбирають конденсат піпеткою.

2. Фракційна перегонка. Таку перегонку застосовують для виділення в чистому вигляді компонентів суміші рідин, які значно відрізняються за температурами кипіння і не створюють один з одним азеотропних сумішей, використовуючи прилад, зображений на рис. 19.

Азеотропна суміш – нероздільно кипляча суміш рідин, яка за певного тиску кипить при сталій температурі і не змінює складу під час перегонки (однаковий склад рідкої та парової фаз за даного тиску). Приклади деяких подвійних і потрійних азеотропних сумішей наведені в таблиці 3.

Таблиця 3

Приклади азеотропних сумішей

Компоненти суміші 1 – 2– 3	T _{кип} , °C складових азеотропної суміші			Склад суміші, (мас. д.)			T _{кип} , °C Азеотропної суміші
	T _{кип} , °C 1-го	T _{кип} , °C 2-го	T _{кип} , °C 3-го	1-го	2-го	3-го	
Вода–етанол	100,0	78,3	-	4,0	96,0	-	78,2
Вода–бензен	100,0	80,6	-	9,0	91,0	-	69,2
Вода–діоксан	100,0	101,3	-	20,0	80,0	-	87,0
Вода–толуен	100,0	110,6	-	20,0	80,0	-	84,1
Метанол–бензен	64,7	80,6	-	39,0	61,0	-	48,3
Етанол–бензен	78,3	80,6	-	32,0	68,0	-	68,2
Етанол–хлороформ	78,3	61,2	-	7,0	93,0	-	59,4
Толуен–етанова кислота	110,6	118,5	-	72,0	28,0	-	105,4
Етанол–бензен–вода	78,3	80,6	100	19,0	74,0	7,0	64,9

Під час дистиляції суміші двох речовин, які практично не дають азеотропів, для того щоб отримати більш-менш чисту речовину, необхідно дистилят, який відганяють, розділити за температурами кипіння на декілька фракцій. Отримані фракції піддають повторній перегонці. Зазвичай збирають три фракції. Залежно від природи компонентів і їх властивостей прилад нагрівають на водяній бані, електроплиті або газовим пальником на азбестовій сітці.

Методика виконання роботи. Суміш розділяють з використанням приладу (рис. 19), який складається з перегінної колби з дефлегматором, термометра, холодильника, алонжа (або алонжа-«павука»), який дозволяє шляхом його повороту проводити заміну приймача без зупинки процесу перегонки) і приймача. На дно колби поміщають «кип'ятильники». Дистилят під час перегонки повинен поступати в приймач зі швидкістю 30–40 крапель за хвилину. Досягши верхньої межі температурного інтервалу першої фракції, замінюють приймач (при використанні алонжа-«павука» – простим поворотом). Не припиняючи нагрівання, продовжують збирати на-

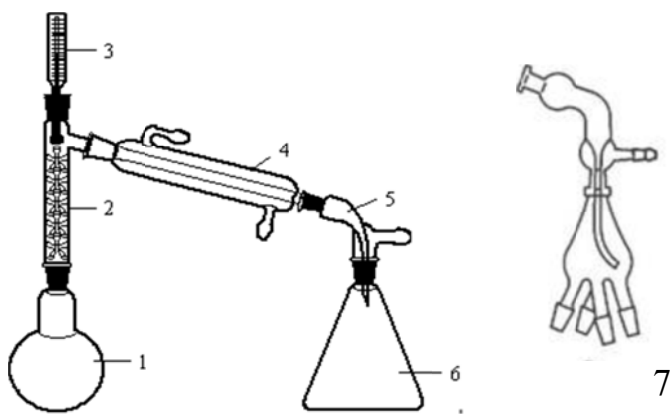


Рис. 19. Прилад для фракційної перегонки рідких речовин: 1 – перегінна колба; 2 – дефлегматор; 3 – термометр; 4 – холодильник; 5 – алонж; 6 – приймач, 7 – алонж з «павуком»

ступну фракцію в другий приймач. Потім другий приймач міняють на третій. Перегонку припиняють, коли в перегінній колбі залишається близько 3–4 мл рідини. Отримані фракції часто повторно переганяють, точніше виділяючи з них додаткові, вужчі фракції.

3. Перегонка з водяною парою. Якщо органічна речовина з високою температурою кипіння під час нагрівання розкладається або якщо вона забруднена смолянистими домішками,

то хороші результати дає її очищення перегонкою з водяною парою – за умови, що вона хімічно не взаємодіє з водою.

Перегонку з водяною парою застосовують для речовин як рідких, так і твердих, як правило, з температурою плавлення до 100 °С, мало розчинних у воді і таких, що мають значну пружність пари при температурі кипіння води. Тоді за атмосферного тиску і температури близько 100 °С висококиплячий компонент переганяється разом з водяною парою. Слід мати на увазі, що суміш води і речовини, яка не змішується з нею, закипає, коли сума значень парціального тиску пари води і речовини дорівнюватиме атмосферному тиску. Перегонку з водяною парою можна проводити тільки для розділення сумішей речовин, з яких тільки одна летка з парою.

Зазвичай пароутворювачі виготовляють з металу («паровики»), вони мають водомірне скло, запобіжну трубку (рис. 20а), але як пароутворювач можна використати колбу Вюрца, або круглодонну, або плоскодонну колбу великої місткості, забезпечену запобіжною трубкою, яка доходить майже до дна, і трубкою для відведення пари, які проходять через гумову пробку (можна використати перехід Вюрца) (рис. 20б). Через запобіжну трубку (заввишки близько 0,7 м) під час охолодження може поступати повітря, а також може відходити вода, якщо в системі збільшився тиск (сталася закупорка системи твердою речовиною, перетиснулися гумові шланги та ін.). Перегінну колбу слід закріплювати похило, як показано на рис. 20б і 20в, щоб бризки рідини не закидалися через паровідвідну трубку в холодильник. Речовину, що очищається, і невелику кількість води поміщають в перегінну колбу з довгим горлом, яку щільно закривають спеціальним переходом (скляним або гумовим) з двома трубками, причому одна з них – та, що доходить майже до дна колби, з'єднується через

трійник з пароутворювачем, а друга – з холодильником. Коли вода в пароутворювачі закипить, вільний вихід трійника закривають за допомогою гвинтового затиску, і пара проходить через трубку в перегінну колбу, яка містить речовину, що переганяється.

Щоб об'єм води в перегінній колбі не збільшувався, оскільки водяна пара в колбі частково конденсується, її слід злегка нагрівати (на водяній бані, на електроплиті із закритою спіраллю або газовим пальником через азбестову сітку – залежно від властивостей суміші, яка знаходиться в перегінній колбі).

Таблиця 4

Двокомпонентні азеотропні суміші, що містять воду
(перший компонент) і відповідну речовину (другий компонент)

Другий компонент азеотропної суміші	Температура кипіння складової, С	Температура кипіння азеотропа, С	Вміст води, % (макс.)
анілін	184.3	75.0	81.8
бензен	80.2	69.25	8.8
1,2-дихлоретан	83.5	71.6	8.2
1,4-діоксан	101.3	87.2	18.0
о-крезол	191.0	99.1	90.8
м-ксилен	139.1	94.5	40.0
нафтален	218.0	98.8	84.0
нітробензен	210.8	98.6	88.0
піридин	115.3	93.6	41.3
пентан-1-ол	137.8	95.8	54.4
бутан-1-ол	117.4	92.7	42.5
3-метилбутан-1-ол (ізоаміловий спирт)	132.0	95.1	49.6
2-метилпропан-1-ол (ізобутиловий спирт)	107.0	89.8	33.0
пропан-2-ол (ізопропіловий спирт)	82.5	80.1	12.0
пропан-1-ол (пропіловий спирт)	97.5	87.6	28.3
етанол	78.3	78.2	4.4
толуен	110.6	85.0	20.2
фенол	182.0	99.5	90.8
трихлорметан	61.2	56.2	2.6
тетрахлорметан	76.7	66.0	4.1
етилацетат	77.1	70.4	8.5

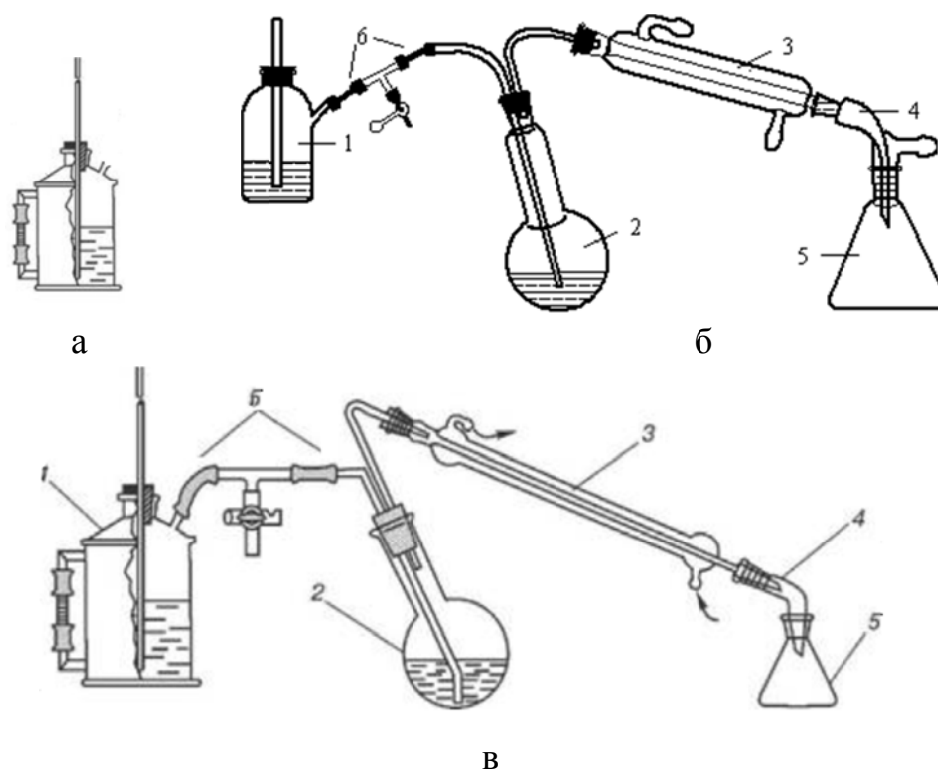


Рис. 20. Пароутворювач, виготовлений з металу (а) – «паровик». Варіанти приладів для перегонки з водяною парою (б, в):
 1 – пароутворювач; 2 – перегінна колба; 3 – холодильник;
 4 – алонж; 5 – приймач; 6 – додаткові гумові з'єднання, трійник і затиск на гумовій трубочці для з'єднання з атмосферою

Під час перегонки твердих речовин часто спостерігають утворення кристалічного конденсату в холодильнику – при цьому виникає загроза закупорки системи та аварійної ситуації. При такій перегонці потрібна максимальна увага до процесу, щоб не відбулося повної закупорки холодильника. Тоді припиняють на деякий час подавати воду в холодильник. Пара, яка поступає через холодильник, нагріває затверділу речовину і вона розплавляється. Після цього подання води в холодильник поновлюють, але цю операцію слід проводити дуже обережно, оскільки від різкого перепаду температур холодильник може тріснути. Тому ще на початку процесу потрібно ретельно відрегулювати потік води через холодильник.

Перегонку проводять до тих пір, доки проба дистилату під час охолодження уже не ділиться на дві фази. Як тільки почне переганятися чиста вода, відкривають затиск на трійнику і припиняють нагрівання пароутворювача.

Методика виконання роботи. Збирають прилад, зображений на рис. 20. У перегінну колбу поміщають рідину, що очищається, або низькоплавку суміш твердих речовин, колбу закривають відповідною насадкою для перегонки з водяною парою (чи пробкою з двома трубками), потім колбу сполучають із холодильником і пароутворювачем і розпочинають нагрівати пароутворювач з відкритим затиском. Коли з пароутворювача починає

поступати пара, затиск закривають, пара поступає в перегінну колбу, яку, щоб уникнути надлишкової конденсації водяної пари, обережно підігрівають (через азбестову сітку). У приймачі збирається суміш – вода з перегнаною речовиною. Закінчивши перегонку (відганяє вже чиста вода), затиск відкривають, припиняють нагрівання, речовину, яка зібралася в приймачі, відокремлюють на ділильній лійці від води. У випадку перегонки кристалічної речовини – її відділяють фільтруванням.

Таблиця 5

Речовини для зневоднення органічних сполук

Клас органічних сполук	Оптимальні зневоднюючі речовини (активні метали, основи, зневоднені кристалогідрати)
Вуглеводні	Металевий натрій, кальцій хлорид
Галогенпохідні вуглеводнів	Кальцій хлорид
Гідроксилпохідні вуглеводнів (спирти)	Купрум(II) сульфат, кальцій оксид, калій карбонат
Гідроксиларени (феноли)	Натрій сульфат
Етери	Металевий натрій, кальцій хлорид
Оксосполуки: альдегіди	Кальцій хлорид
Оксосполуки: кетони	Калій карбонат, кальцій хлорид
Естери	Кальцій хлорид, Натрій сульфат
Кислоти	Натрій сульфат
Аміни	Калій карбонат, калій гідроксид
Нітросполуки	Кальцій хлорид, Натрій сульфат

Речовину висушують (зневоднюють) і через деякий час визначають вихід чистої речовини. Для зневоднення рідких органічних речовин використовують активні метали, зневоднені кристалогідрати неорганічних солей тощо (табл. 5).

2.2.2 Перегонка за зниженого тиску

Органічні речовини, які мають температури кипіння вище 150 оС, нерідко розкладаються під час простої перегонки за атмосферного тиску. Їх бажано очищати перегонкою за зниженим тиском. Пониження тиску в приладі для перегонки (рис. 18) створюється за допомогою водострумного, ротаційного масляного або мембранного вакуумних насосів. При проведенні перегонки у вакуумі, збираючи прилад, слід використовувати круглодонні або грушоподібні чи серцеподібні колби достатньої товщини, без подряпин, які можуть витримати зниження тиску. З метою захисту очей та обличчя працюючих, використовують захисні окуляри, спеціальні маски або щити. Особливістю перегонки за зниженого тиску є використання капіляра 2, який замінює застосування «кип'ятильників» і за допомогою

якого пропускаються «бульбашки» повітря, а у разі нестійких речовин – інертного газу (бульбашки, проходячи через нагріту речовину, перемішують її, кінчик капіляра виступає центром кипіння, і таким чином запобігають перегрівання і викиду суміші). У гумову трубку можна вставити тонкий мідний дріт, тоді регулювання потоку повітря буде більш плавним. Часто під час перегонки за зниженого тиску використовують особливий алонж – «павук», який дозволяє шляхом його повороту проводити заміну приймача без зупинки процесу перегонки. У вакуумній системі має бути манометр.

Методика виконання перегонки. Збирають прилад, зображений на рис. 21. Для більшої герметичності пробки або шліфи треба злегка змастити гліцерином, вазеліновим маслом або спеціальним вакуумним мастилом. Перегінну колбу заповнюють рідиною на $\frac{1}{2}$ об'єму. Вставляють капіляр,

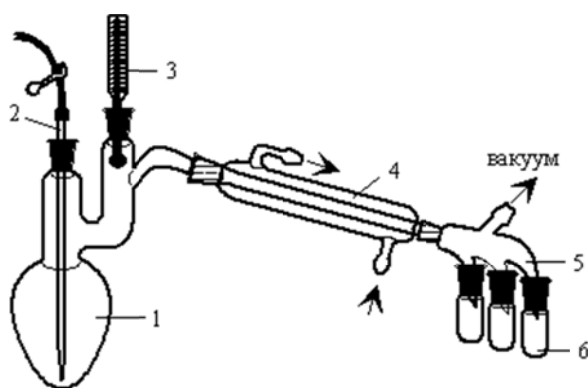


Рис. 21. Прилад для перегонки у вакуумі: 1 – перегінна колба; 2 – капіляр із гумовою трубкою і затискачем; 3 – термометр; 4 – холодильник; 5 – алонж – «павук»; 6 – приймач

закривають затиском гумову трубку, до приладу підключають вакуумну лінію і регулюють затиском швидкість пропускання повітря (інертного газу) – на виході із кінчика капіляра 5–6 бульбашок на секунду. Відкривають кран на манометрі, чекають, доки в системі встановиться постійний тиск, і починають перегонку. Нагрівання перегінної колби можна проводити на бані або на сітці. Після досягнення потрібної температури кипіння рідини за певного тиску відбирають фракцію. Обережно перемкнувши поворотом «павука» на другий приймач збирають другу фракцію і т. д.

Як і під час простої перегонки, речовину переганяють зі швидкістю 1–2 краплі на секунду.

Не можна переганяти речовину досуха. Після закінчення перегонки нагрівання припиняють, дають перегінній колбі охолотитися, закривають вакуумну лінію і, відкриваючи затиск, обережно проводять через капіляр напуск повітря в прилад. Визначають масу речовини, яка зібралася в приймачі, обраховують вихід.

2.2.3 Екстракція

Під час синтезу органічних речовин досить часто утворюються тверді суміші речовин, які важко поділити перекристалізацією. В цьому випадку досить ефективною є екстракція. Для екстракції легкорозчинної речовини інколи досить простого промивання твердої суміші розчинником на фільтрі. У випадку обмеженої розчинності досить ефективною є екстрак-

ція з використанням екстракторів, наприклад, апарату Сокслета (рис. 22). Екстрактор Сокслета застосовують для виділення речовин із складних сумішей за умов, коли потрібна сполука, обмежено розчинна в вибраному розчиннику, а баластні домішки в ньому не розчинні. Використовується проста конструкція: колба, екстрактор і зворотний холодильник. Суміш, яка складається із обмежено розчинних і ерозчинних речовин у вибраному розчиннику, поміщається в паперову гільзу (інколи суміш перемішують із ватою). Гільзу вставляють в екстрактор, в колбу наливають розчинник, з'єднують частини апарату, підключають до холодильника воду і нагрівають колбу, як правило, на водяній бані (щоб не відбувалося осмолення продукту). Пари розчинника проходять через бокову парову трубку екстрактора, конденсуються в холодильнику, розчинник омиває паперову гільзу з сумішшю, розчин збирається в екстракторі – екстрагує деяку кількість потрібної речовини (фаза 1), екстрактор наповнюється до визначеного сифонною трубкою рівня (фаза 2) і потім сифонною трубкою разом з екстрагованою речовиною переливається в колбу (фаза 3). Протягом багатьох циклів екстракції в колбу переноситься корисна речовина, а баластні речовини залишаються в гільзі.

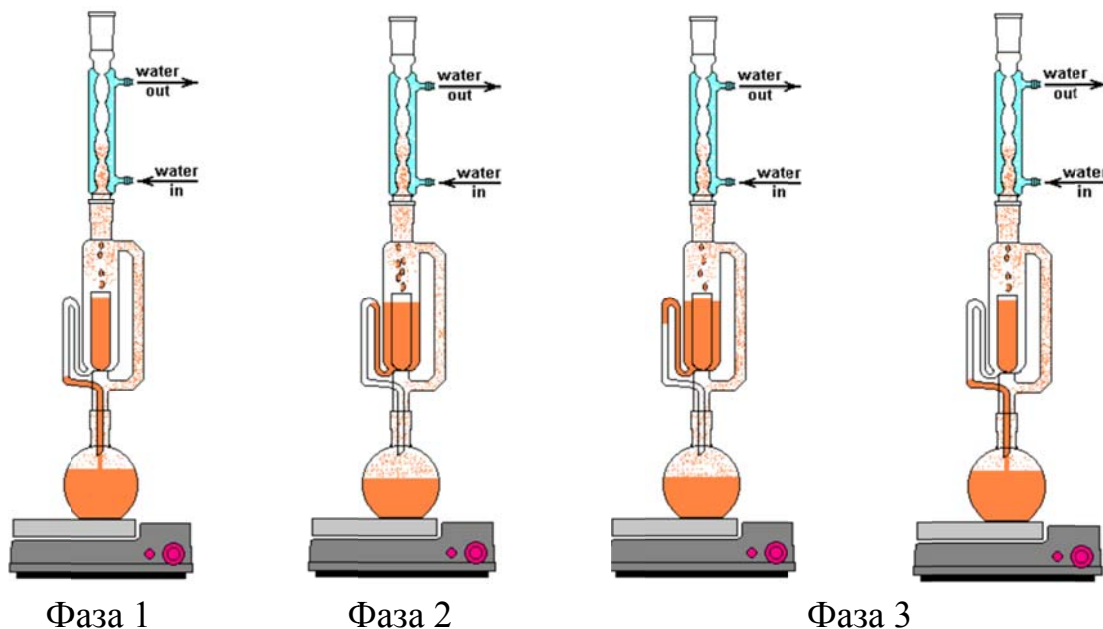
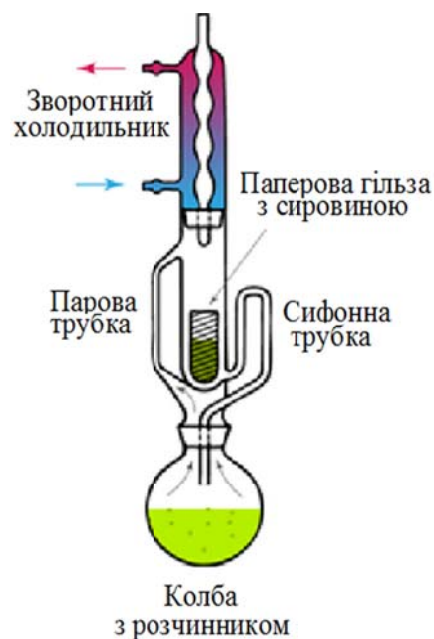


Рис. 22. Будова екстракційного апарату Сокслета і фази проходження екстракції

Екстрагована речовина виділяється із розчину шляхом відгонки розчинника, наступного очищення перекристалізацією.

2.2.4 Перекристалізація

Перекристалізацію використовують для розділення суміші твердих речовин, які були попередньо отримані шляхом кристалізації із реакційної суміші під час синтезу, а також доочищення їх від різних забруднень. Для успішного очищення речовини шляхом перекристалізацією потрібно мати на увазі:

- розчинність речовин, що входять до суміші, повинна суттєво залежати від температури;
- розчинність речовини, що очищається, в цьому розчиннику повинна значно відрізнятися від розчинності домішок;
- розчинник хімічно не взаємодіє з речовиною, яка очищується.

Перед перекристалізацією речовини потрібно дослідним шляхом підібрати відповідний розчинник (чи їх суміш), проводячи досліди в пробірках з малою кількістю речовини.

Температура кипіння розчинника має бути нижча температури плавлення речовини, що очищається, щонайменше на 10–15 °С, інакше після перекристалізації речовина під час охолодження може виділитися у вигляді рідини і вона кристалізуючись забере на себе всі домішки і очищення не відбудеться.

Якщо речовина, що очищується, під час нагрівання добре розчиняється в одному розчиннику і не кристалізується з нього під час охолодження або утворює осад, що погано кристалізується, а в другому не розчиняється, до того ж самі розчинники добре змішуються (краще всього змішуються в будь-яких співвідношеннях), то перекристалізацію проводять із суміші цих розчинників. Бажано використати такі суміші: етанол і вода, етанол і бензен, бензен і петролійний ефір (гексан або гептан), крижана оцтова (100 % етанова) кислота і вода, етанол і діетиловий етер, ацетон і вода та ін. В цьому випадку можна використати завчасно підготовлену суміш розчинників, але на практиці роблять інакше – речовину розчиняють в невеликій кількості першого розчинника при нагріванні, а потім до гарячого розчину додають гірший розчинник до тих пір, поки не з'явиться слабке помутніння. Потім суміш нагрівають до зникнення помутніння, припиняють нагрівання і чекають випадіння осаду. Кристали чистої речовини, які випали в результаті повільної кристалізації, фільтрують і сушать до повного випарування розчинника.

Часто через адсорбцію забарвлених або смолистих домішок під час кристалізації утворюються забарвлені речовини. Ці домішки можна видалити з розчину (до кристалізації речовини, що очищується) за допомогою різних сорбентів. Так, деякі з домішок можна видалити з полярних розчинів активованим вугіллям, яке додають до розчину в подрібненому виді

у кількості 3–5 % від маси речовини. Суміш з сорбентом кип'ятять 5–10 хвилин до знебарвлення і відразу ж фільтрують. Якщо розчин повністю не знебарвився, то обробку сорбентом повторюють ще раз або збільшують час кип'ятіння до 30–60 хвилин, або замінюють сорбент. Не можна додавати порошок активованого вугілля до нагрітого розчину, оскільки це приведе до бурхливого скипання рідини, що може спричинити її викид.

Розчини речовин в неполярних розчинниках (бензен, гексан, CCl_4 , хлороформ) досить часто очищають від забарвлених домішок фільтруванням через шар безводного алюміній оксиду, яким частково наповнюють воронку Бюхнера або скляний фільтр. Для зменшення втрат речовини сорбент безпосередньо перед фільтруванням слід промити невеликою кількістю нагрітого чистого розчинника.

1. Методика перекристалізації. Заздалегідь у пробірках з мікрокількостями речовини проводять дослідження її розчинності і кристалізації з різних розчинників і сумішей розчинників. Потім збирають прилад, зображений на рис. 23. У круглодонну колбу поміщають речовину, яка підлягає очищенню, «кип'ятильник», вливають необхідний об'єм розчинника, сполучають колбу з холодильником, закріплюють на штативі і нагрівають її на азбестовій сітці або електронагрівачеві до кипіння. Якщо речовина не розчиняється у вказаній кількості розчинника, то останній, виконуючи протипожежні заходи, поступово додають з мірного циліндра (можна обережно через холодильник) до тих пір, поки речовина під час кипіння не розчиниться. Потім розчин злегка охолоджують, додають активоване вугілля (чи інший сорбент), знову нагрівають і кип'ятять впродовж декількох хвилин.

Не допускаючи охолодження розчину, його швидко фільтрують в колбу Ерленмейєра через складчастий фільтр (рис. 9, 10), вставлений в імічну воронку з коротко обрізаною трубкою (іноді важливо воронку заздалегідь злегка нагрівати, утеплити або використати обігрівач – хімічної лійки для гарячого фільтрування – водяний або електричний). Фільтрат поступово охолоджують (повітряне охолодження, охолодження водою, охолоджувальними сумішами і тому подібне). Прискорене охолодження колби водою або шляхом перемішування розчину скляною паличкою небажано. Цю операцію проводять тільки для скорочення часу виконання лабораторної роботи. Слід пам'ятати, що прискорення випадання кристалів шляхом прискореного охолодження викликає зменшення ступеня чистоти перекристалізованої речовини.

Кристали, які утворилися після охолодження розчину, фільтрують і віджимають на воронці Бюхнера, вставленій в колбу Бунзена (рис. 24б). Речовину висушують на повітрі (у разі потреби в сушарці), а потім визначають температуру її плавлення. Якщо точка плавлення відповідає

даним довідника, можна вважати речовину чистою. Інакше перекристалізацію слід повторити. При перекристалізації із водних розчинів інколи потрібно продукт висушувати в ексикаторі над концентрованою сульфатною кислотою.

2. Методика перекристалізації напівмікрокількостей речовини.

У плоскодонну конічну колбу місткістю 50–100 мл наливають 3–5 мл вибраного для перекристалізації розчинника, у горловину вставляють невелику конічну воронку так, щоб її край виступав над горловиною колби.

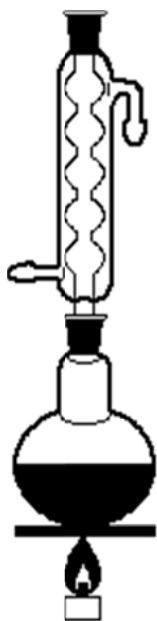


Рис. 23. Прилад для перекристалізації

У хімічну лійку кладуть складчастий фільтр, колбу закріплюють в лапці штатива і колбу нагрівають до кипіння на гарячій водній або піщаній бані. При перекристалізації із органічних розчинників відкритий вогонь не допускається. При цьому воронку знизу обігрівують пари киплячого розчинника. В іншій колбі (з приладу для перекристалізації із зворотним холодильником – рис. 23) при кип'ятінні розчиняють речовину у вибраному розчиннику. У разі потреби використовують активоване вугілля або інший сорбент для поглинання домішок. Гарячий розчин речовини, що очищається, виливають на фільтр по паличці маленькими порціями.

Воронка, і частково фільтр, при такому фільтруванні омиваються парами киплячого розчинника, який знаходиться в колбі. При використанні такого способу фільтрування не відбувається часткової кристалізації речовини на фільтрі. Але якщо все-таки на фільтрі випадає осад речовини, то його змивають невеликою кількістю киплячого розчинника. Колбу з розчином охолоджують, а осад, який випав при охолодженні, фільтрують під вакуумом.

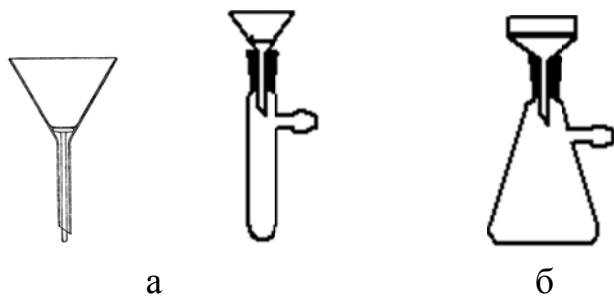


Рис. 24. Прилади для фільтрування під вакуумом: а) лійка зі скляним «цвяхом» і пробірка з відведенням; б) колба Бунзена з лійкою Бюхнера

Для фільтрування під вакуумом малих кількостей речовин використовують звичайну конічну хімічну лійку зі вставленим в неї скляним «цвяхом», покритим фільтром, виготовленим із фільтрувального паперу відповідної щільності діаметром дещо більше, ніж головка «цвяха» (рис. 24а). По краю фільтра роблять невеликі надрізи. Воронку вставляють на гумовій пробці в товстостінну пробірку з відведенням або в маленьку колбу Бунзена або Вюрца і, змочивши фільтр

більше, ніж головка «цвяха» (рис. 24а). По краю фільтра роблять невеликі надрізи. Воронку вставляють на гумовій пробці в товстостінну пробірку з відведенням або в маленьку колбу Бунзена або Вюрца і, змочивши фільтр

розчинником, присмоктують його до «цвяшка», підключивши до приладу водоструминний насос, і потім фільтрують осад.

В особливих випадках замість фільтрувального паперу використовують азбест, вату (звичайну або скляну), склотканину або інші пористі матеріали.

3. Методика перекристалізації напівмікрокількостей речовин із застосуванням ампули. Перекристалізацію напівмікрокількостей можна проводити з використанням ампули, виготовленої з легкоплавкої пробірки діаметром 10–12 мм і завдовжки 70–80 мм (рис. 25). Діаметр відтягнутого кінця ампули складає 2–3 мм, а довжину – 80–100 мм. Відтягнуту частину дугоподібно згинають під кутом 45–60°. Як фільтрувальний матеріал використовують ватний тампон, вставлений в кінчик ампули. Ампулу з тампоном обережно нагрівають, а потім, не охолоджуючи її, вузький кінець опускають в пробірку, що містить 1–2 мл чистого розчинника, які вибрали для перекристалізації.

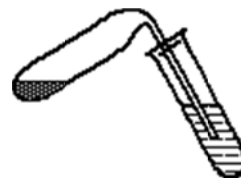


Рис. 25. Перекристалізація в ампулі

Під час охолодження в ампулу затягується розчинник. В іншу пробірку поміщають 0,1–0,2 г речовини і розчинник, закривають пробкою з трубкою, яка служить повітряним холодильником, і розчиняють речовину при нагріванні. Одночасно ампулу з розчинником обережно нагрівають до кипіння (при цьому розчинник випаровується і витісняє з ампули повітря). Відтягнутий кінець ампули з ватним тампоном негайно опускають в гарячий розчин речовини, що очищається. Після цього ампулу охолоджують шматочками мокрого фільтрувального паперу. Ампула повільно охолоджується, розчин затягується в неї (в результаті конденсації пари розчинника і, як наслідок, зниження внутрішнього тиску в ампулі) і, проходячи через ватний тампон, очищається 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. 24б). Замість ампули можна використати пробірку, закриту еластичною (гумовою) пробкою зі вставленою в неї капілярною трубкою (що має внутрішній діаметр 2–3 мм), зігнутою під кутом 40–60° (в цьому випадку ампула буде багаторазовою).

Ампулу можна також замінити пробіркою з пробкою, спорядженою двома трубками – капілярною трубкою з внутрішнім діаметром 2–3 мм і зігнутою під кутом 40–60° і другою трубкою, сполученою з медичним шприцом. Під час такої перекристалізації в пробірку розчинник не поміщають, її не нагрівають, а гарячий розчин перекачують завдяки вакууму, який створюється шприцом.

2.2.5 Сублімація

Деякі тверді органічні речовини під час нагрівання, минаючи рідкий стан, переходять в пароподібний стан, а під час охолодження пари утворюють тверду речовину. Сублімуються лише ті речовини, в яких пружність пари в твердому стані досить висока навіть при температурах нижче їх температур плавлення. Речовини мало леткі (які не сублімуються за атмосферного тиску або сублімуються дуже повільно) часто сублімуються за зниженого тиску.

Речовини під час сублімації слід нагрівати дуже обережно, оскільки навіть невелике перегрівання може викликати швидке обуглення або піроліз речовини. Сублімація не є універсальним методом очищення для усіх речовин, але для очищення хінону, багатоядерних вуглеводнів, органічних кислот і деяких інших сполук цей метод дає чудові результати.

Методика сублімації бензойної кислоти або нафталіну. Хімічну склянку встановлюють на азбестовій сітці, насипають в нього трохи забруд-



Рис. 26. Сублімація бензойної кислоти

неної бензойної кислоти або нафталіну. Згори склянку закривають колбою з холодною водою (рис. 26), а носик склянки закривають тампоном з вати.

Під час слабкого нагрівання на невеликому полум'ї пальника (електричній плитці, піщаній бані) відбувається сублімація речовини, пари очищеної речовини конденсуються на поверхні колби у вигляді блискучих кристалів.

Дослід можна провести у спрощеному варіанті. Випробовувану речовину поміщають у фарфорову чашку, накривають її хімічною лійкою, кінець якої закривають ватною пробкою. Між фарфоровою чашкою і хімічною воронкою можна додатково покласти фільтрувальний папір зі зробленими в ньому отворами.

Чашку встановлюють на сітку і обережно нагрівають на невеликому полум'ї, не допускаючи плавлення речовини. Пари сублімованої речовини

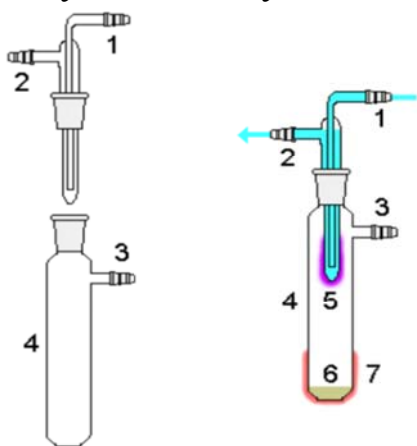


Рис. 27. Простий сублімаційний апарат.

Холодна вода, що циркулює в пальцеподібному холодильнику, спричиняє осадження пари.

1 – вхід холодної води; 2 – вихід холодної води;

3 – лінія вакуум/газ; 4 – сублімаційна камера;

5 – сублімований продукт; 6 – вихідний неочищений матеріал; 7 – зовнішній нагрів

конденсуються на холодних стінці воронки. Після закінчення досліду чисту речовину переносять з поверхні лійки на папір або чашку Петрі.

Сублімацію мікрокілківостей речовини доцільно проводити з використанням пальчикового холодильника (рис. 27).

2.2.6 Визначення температури плавлення (топлення)

Для твердої речовини температура плавлення є його характерною константою. Чиста речовина плавиться у вузькому температурному інтервалі – від десятих градуса до одного градуса (за виключенням речовин, які утворюють мезофазу – проміжний термодинамічний стан даної речовини, наприклад, рідкокристалічну фазу як проміжну між твердим тілом і рідиною). Присутність в 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 після порівняння з температурами плавлення кожної складової суміші, дві речовини ідентичні. Якщо температура плавлення змішаної проби нижча температури плавлення складових (депресія температури плавлення), то в суміші присутні дві різні речовини. Проте слід мати на увазі, що ізоморфні сполуки, навіть відмінні за своєю хімічною будовою, не виявляють депресію температури плавлення.

Для визначення $T_{пл}$ використовують металеві блоки (наприклад, рис. 28), різні рідинні прилади: прилад Тіле (рис. 29) або найчастіше прилад, зображений на рис. 30, сучасні автоматизовані прилади.

Найчастіше використовують капілярний спосіб – визначають температуру плавлення в скляному капілярі з внутрішнім діаметром близько 1 мм і завдовжки близько 40–50 мм, витягнутому на пальнику із легкоплавкої скляної трубки. Один кінець капіляра запаюють, обережно вносячи його збоку в полум'я газового пальника. На «годинниковому» склі або чашці Петрі подрібнюють перекристалізовану речовину за допомогою мікропестика – «цвяшка» або скляної палички. Відкритий кінець капіляра втикають в речовину – в кінчик капіляра потрапляє речовина. Щоб перемістити речовину на дно капіляра і щільно утрамбувати її, капіляр з речовиною кілька разів кидають запаєним кінцем вниз через скляну трубку завдовжки 70–90 см, поставлену вертикально на тверду поверхню (на скло). Під час удару капіляра об тверду поверхню по інерції речовина переміщується на дно капіляра і ущільнюється. Таким чином щільно набивають стовпчик речовини заввишки 0,2–0,5 см.

Найчастіше визначають температуру плавлення в приладі з подвійними стінками (рис. 30). Прилад складається з круглодонної колби з довгим горлом і вставленої в неї широкої пробірки, в яку поміщають термометр з капіляром.

У колбу наливають концентровану сульфатну кислоту (парафінове або силіконове масло, дибутилфталат або гліцерин) і вставляють пробірку. Прилади, які містять вищезгадані рідини, можна нагрівати до 250–300 °С. Можна скористатися розчином трьох частин калій сульфату в семи частинах концентрованої сульфатної кислоти (для речовин із $T_{\text{пл}} > 260$ °С). При температурах плавлення вище 250–300 °С замість рідкого теплопровідного матеріалу використовують спеціальні соляні суміші з використанням селітр (наприклад, 54,5 % KNO_3 і 45,5 % NaNO_3), які при кімнатній температурі тверді, а при високих – прозорі розплави, що допускають нагрівання до 600 °С. Капіляр закріплюють на термометрі гумовим кільцем або тонким мідним дротом.

Кінець капіляра має бути на рівні кульки термометра, бажано посередині. Термометр із капіляром закріплюють в пробірці за допомогою гумової пробки або прилад має взаємозамінні шліфи. Пробірка повинна мати додатковий отвір для з'єднання внутрішнього об'єму приладу з атмосферою (рис. 30). Промисловість випускає готові прилади з взаємозамінними шліфами.

Є прилади, в яких внутрішня пробірка обігрівается інакше, наприклад, спіральними електронагрівачами.

Техніка безпеки. *Визначаючи температуру плавлення в приладах, які містять рідини, обов'язково слід надівати захисні окуляри або маски.*

Прилади нагрівають так, щоб підвищення температури відбувалося на 5–10 °С за хвилину, а поблизу температури плавлення – на 1–2 °С за хвилину. Температурою плавлення цієї речовини вважається температурний інтервал з моменту появи рідкої фази на дні капіляра до повного розплавлення речовини. Чим речовина чистіша, тим цей інтервал менший (для чистих речовин він складає 0,1–0,5 °С).

Значне поширення мають металеві блоки різної конструкції (наприклад, рис. 28), які дозволяють досить швидко визначити температуру плавлення в широкому інтервалі температур або блоки для миттєвого плавлення.

Визначення $T_{\text{пл}}$ мікрометодом (метод Кофлера). Висока точність визначення температури також можлива з використанням приладу Кофлера. За наявності приладу $T_{\text{пл}}$ визначають мікрометодом під оптичним мікроскопом з 50–100-разовим збільшенням у нагрівному блоці Кофлера, який програмовано підігрівается спіраллю, у який вставлений термометр. На предметне скло всередині цього блоку поміщають декілька кристалів речовини,

вмикають нагрівання, регулюють швидкість нагрівання в межах 2–4 °С на хвилину в інтервалі очікуваної температури, яку визначають заздалегідь, і спостерігають у мікроскоп процес плавлення кристалів. Інтервал $T_{пл}$ визначають від початку оплавлення найбільших кристалів (округлення кутів і граней) до повного їхнього зникнення.

Методика визначення температури плавлення. У запаяний з одного кінця капіляр діаметром близько 1–1,5 мм і завдовжки близько 40–50 мм набивають випробовувану речовину. Речовину в капілярі рівномірно ущільнюють таким чином: капіляр кидають кілька разів в скляну трубку, поставлену вертикально на скляну пластину. Потім капіляр з речовиною прикріплюють до кульки термометра за допомогою гумового кільця (стовпчик речовини має бути на рівні середини ртутної кульки) і поміщають у прилад, зображений на рис. 25. Якщо температура плавлення відома, то спочатку прилад нагрівають зі швидкістю 5–6 °С за хвилину (до температури за 15–20 °С до 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.

Заходи безпеки. Включати пальник для нагріву слід після того, як одягнені захисні окуляри. Необхідно стежити, щоб не було перегрівання сульфатної кислоти – її бризки викликають важкі опіки.

2.2.7 Визначення температури кипіння для мікрокількостей рідин (за Сиволобовим)

У широкий капіляр (запаяний з одного кінця) діаметром 3–4 мм і завдовжки 4–5 см поміщають декілька крапель рідини. У нього вставляють вузький капіляр, товщиною до 1 мм та завдовжки 7–8 см, запаяний згори. Широкий капіляр закріплюють до термометра за допомогою гумового кільця або тонкого дроту так, як це роблять, визначаючи температуру

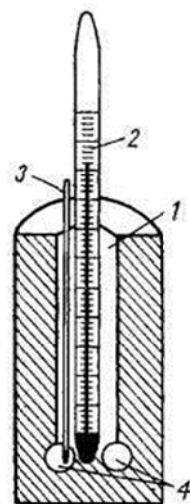


Рис. 28. Металевий блок для визначення $T_{пл}$:
1 – металевий блок,
2 – термометр,
3 – капіляр з речовиною,
4 – оглядові вікна, закриті слюдою

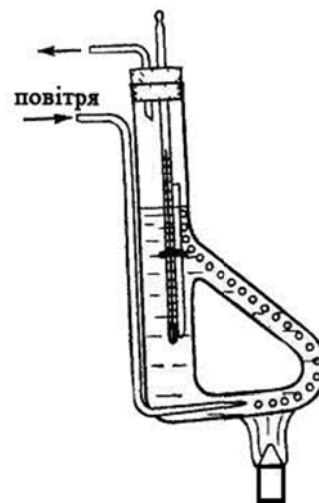


Рис. 29. Прилад Тіле для визначення температури плавлення

плавлення. Термометр з капілярами поміщають в прилад для визначення температури плавлення (рис. 30, рис. 31). При повільному нагріванні з тонкого капіляра починають виділятися бульбашки повітря. Коли виділення бульбашок стає швидким (рідина в середині широкого капіляру

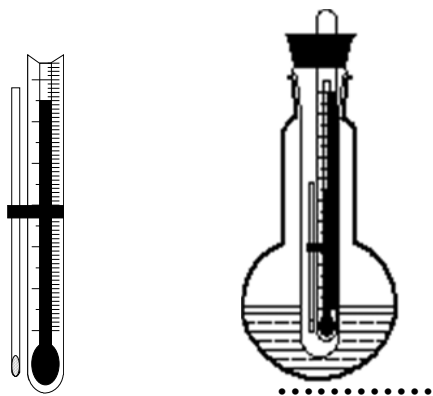


Рис. 30. Прилад для визначення температури плавлення

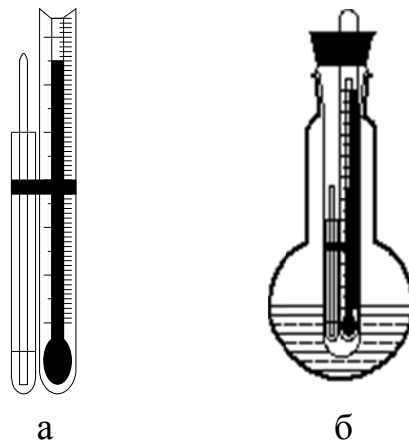


Рис. 31. Визначення температури кипіння мікрометодом за Сиволобовим: а – загальний вигляд приладу; б – збірка капілярів та кріплення їх на термометрі

закипає), нагрівання припиняють, рідина починає охолоджуватися і тоді відмічають температуру, при якій відбувається раптове припинення виділення бульбашок, – це і є значення температури кипіння рідини. Дуже важливо не перегріти рідину: для цього поблизу температури кипіння (за 0–15 °С) прилад необхідно нагрівати повільніше.

2.2.8 Визначення температури розм'якшення полімеру за методом «кільце і куля»

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

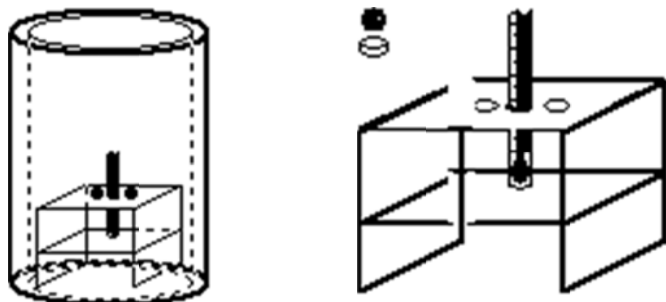


Рис. 32. Прилад для визначення температури розм'якшення високомолекулярних сполук

Прилад для визначення температури розм'якшення полімеру (рис. 32) складається з двох склянок, які входять одна в одну. Зовнішню склянку, яка служить термостатом, заповнюють гліце-рином або рідким високо кипля-чим силіконовим полімером.

Увнутрішню склянку поміщають нержавіючий штатив з двома пластинками: верхня пластинка з трьома отворами для двох кілець (для порівняння) і для термометра, а нижня пластинка пом'якшує удар під час падіння кульки. Кільця мають внутрішній діаметр 15,9 мм, висота 6,8 мм і товщина стінки кільця – 2,25 мм. Сталеві кульки вагою 3,45–3,55 г мають діаметр 9,5 мм (указані розміри кільця і вага кульок мають значення – стандартні умови визначення температури розм'якшення полімерів).

Підготовка кілець з полімером для дослідів. Кільця нагрівають до 50 °С, поміщають на нагріту сталеву пластинку і в них заливають по самі вінця розплавлений полімер. Охолодивши кільця, надлишок полімеру зрізують гарячим ножом і, встановивши на поверхню полімеру кульку, кільця переносять на верхню пластинку приладу. Прилад ставлять на сітку і підігрівають із швидкістю 1 °С за хвилину.

За точку розм'якшення береться температура, при якій кулька, провисаючи в шарі полімеру, торкнеться поверхні нижньої пластинки.

2.2.9 Хроматографія (ТШХ та препаративна)

Хроматографія – один з методів розділення, аналізу і 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 і характері руху концернтраційних зон різних органічних речовин, які знаходяться в рухливій фазі (елюенті) по шару нерухомої фази, яка проявляє відносно елюента і органічних речовин сорбційні властивості (сорбент).

Рухлива фаза залежно від агрегатного стану може бути газова (використовують інертні гази) або рідинна (використовують майже усі органічні розчинники, які хімічно не взаємодіють з поверхнею сорбенту), а тому розрізняють газову і рідинну хроматографію. Нерухома фаза може бути в тонкому плоскому шарі (хроматографія на папері; тонкошарова хроматографія – в шарі сорбенту з незакріпленим, або в закріпленому шарі сорбенту), без або на підкладці (за типом підкладки – на склі, на алюмінієвій фользі і тому подібне), а також в колонці (скляні або з іншого матеріалу).

Для органічної речовини або групи (суміші) досліджуваних компонент (у разі розділення) краще всього підходить своя комбінація рухливої і нерухомої фази. Як сорбент використовують неорганічні матеріали (силікагель, модифікований силікагель, оксид алюмінію, активоване вугілля та ін.), органічні полімерні матеріали природного (целюлоза і її модифікати) або синтетичного (поліаміди, лавсан та інші полімерні смоли) походження. Сорбент повинен мати на своїй поверхні рівномірний і однорідний розпо-

діл активних центрів, за рахунок яких і відбувається сорбція. Поверхня сорбенту 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, в закріпленому або незакріпленому тонкому шарі або колонкову).

Хроматографія на папері відноситься до мікрометодів, її здебільшого використовують для аналітичних цілей. Як нерухому фазу використовують спеціальний фільтрувальний папір, який має рівно-мірну структуру і високу чистоту – чисту целюлозу. Хроматографію на папері здійснюють в закритій посудині (ексикаторі, кристалізаторі, в закритих склянках із зашліфованими краями та ін.).

Хроматографію в тонкому шарі використовують для аналізу та ідентифікації, іноді і для напівмікрокількісного виділення. Її виконують на спеціальних пластинках (скляних, алюмінієвих та ін.). З незакріпленим шаром сорбенту найчастіше використовують для виділення невеликих кількостей органічної речовини, при цьому нерухомою фазою є оксид алюмінію або силікагель із закріпленим шаром сорбенту на алюмінієвій підкладці (наприклад, пластинки "Silufol" – силікагель, закріплений крохмалем на алюмінієвій підкладці).

1. Техніка хроматографування на папері або в тонкому шарі. Розчин органічної речовини тонким капіляром наносять на певному видаленні від краю паперу (пластинки), яке позначають (збоку пластини) як точку або лінію старту. Папір (пластинку) просушують і переносять в посудину з тонким шаром елюєнту. Під час руху елюєнта по нерухомій фазі відбувається

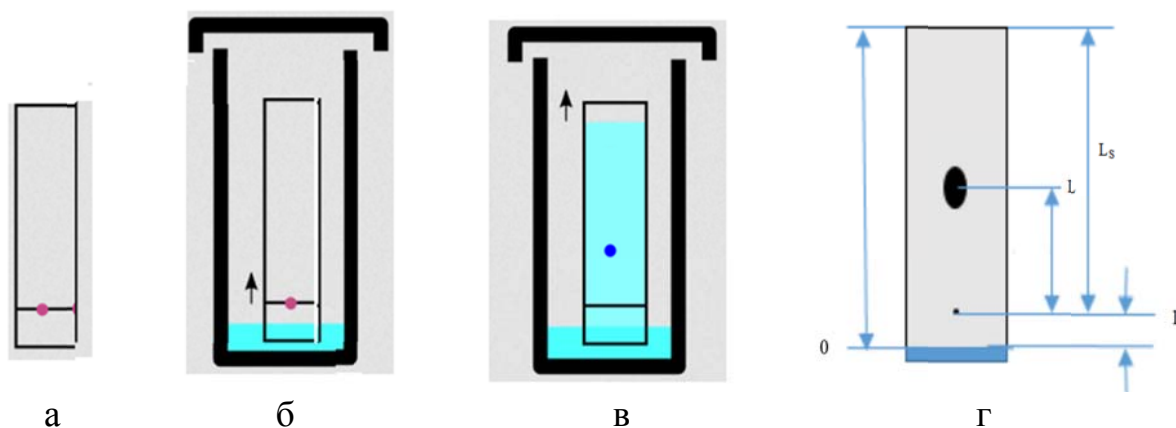


Рис. 33. Хід хроматографування (а – нанесення речовини, б – початок хроматографування, в – завершення хроматографування) і параметри ТШ хроматограми (г) 0 – початок пластинки; 1 – лінія старту; L – відстань від лінії (точки) старту речовини до середини плями після хроматографування проявлення хроматограми, а L_s – відстань, яку пройшов фронт розчинника від лінії старту до фінішної лінії

розподіл компонентів суміші. Не допускаючи виходу елюенту на край папери (пластинки), її виймають, відмічають кінець руху рухливої фази (фінішну лінію), сушать. Хроматограму розглядають під ультрафіолетовими променями або при потребі (у разі відсутності кольору органічної речовини або його люмінесценції) проявляють, зрошуючи розчинами реагуючих з речовинами реагентів, концентрованою сульфатною кислотою або вносять на декілька секунд в посудину з парами йоду (закритий посуд з кристалами йоду на дні).

Положення плям речовин після закінчення 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 і проявлення хроматограми, а L_s – відстань, яку пройшов фронт розчинника від лінії старту до фінішної лінії. Незважаючи на той факт, що R_f істотно залежить від підібраної пари рухливої і нерухомої фази (табл. 6), температури та ін., якщо стандартизувати умови підготовки і проведення хроматографії речовини, то R_f – характеристична величина для цієї речовини. Тому цю величину досить часто приводять як довідкову з метою ідентифікації конкретної речовини. Сила розчинника (E^o) – параметр, який визначає здатність рухомої фази переміщати речовини по сорбенту. 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 з метою контролю проходження реакції виконують також зі свідками – вихідними реагентами.

Таблиця 6

Параметри сили розчинника (рухлива фаза) E^o на Al_2O_3 (нерухомої фази)

Розчинник	E^o	Розчинник	E^o
н-пентан	0,00	бутан-2-он	0,51
н-гексан	0,00	ацетон	0,56
ізооктан	0,01	1,4-діоксан	0,56
циклогексан	0,04	етилацетат	0,58
гідрогенсульфур	0,15	метилацетат	0,60
тетрахлорметан	0,18	диметилсульфоксид	0,62
ксилен	0,26	діетиламін	0,63
толуен	0,29	ніторметан	0,64
хлорбензен	0,30	ацетонітрил	0,65
діетиловий етер	0,38	піридин	0,71
трихлорметан	0,40	пропаноли	0,82
дихлорметан	0,42	етанол	0,88
ізобутилметилкетон	0,43	метанол	0,95
тетрагідрофуран	0,45	етиленгліколь	1,11
1,2-дихлоретан	0,49	етанова кислота і вода	велике

2. Хроматографічний аналіз модельної суміші водорозчинних вітамінів на пластинках із закріпленим шаром "Silufol"

Реактиви і матеріали:

– розчин модельної суміші вітамінів (тіаміну, піридоксолу, аскорбінової кислоти, рибофлавіну, нікотинової кислоти) по 2,5–3 міліграми/в 50-відсотковому етиловому спирті;

– елюєнти – розчинник I: суміш бензен-метанол-ацетон-оцтова кислота (14:4:1:1), розчинник II: суміш бензен-метанол-ацетон-оцтова кислота (11:7:1:1);

– хроматографічні пластинки "Silufol" (розміром 150 x 150 мм).

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

У разі хроматографічного аналізу водорозчинних вітамінів бажано провести **двомірне хроматографування**. Для цього в одному з кутів пластинки "Silufol" на відстані 15–20 мм від кожної сторони мікропіпеткою наносять краплю (близько 4–5 мкл) суміші вітамінів, дають розчиннику випаруватися і хроматографують в елюєнті I (пластинку опускають в розчинник тією стороною, біля якої була нанесена крапля), зупиняючи переміщення розчинника на відстані 15–20 мм від верху пластинки. Пластинку сушать і проводять хроматографування з використанням розчинника II (пластинку опускають в розчинник суміжною стороною до попередньої – тієї, уздовж якої розподілилися плями після першого хроматографування). 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).

3. Хроматографічне розділення суміші речовин на колонці з оксидом алюмінію або силікагелем

У колонку (див. рис. 34) з нижнім тампоном одномоментно вливають суспензію сорбенту у вибраному для хроматографування елюєнті. Часткам сорбенту дають осісти (для щільнішого осідання нерухомої фази по хроматографічній колонці постукують паличкою). Потім відкривають кран колонки для витікання зайвого розчинника. Рідина повинна витікати з колонки із швидкістю 1–2 краплі в секунду. Коли рівень елюєнта буде знаходитися на відстані 10–15 мм вище від краю нерухомої фази, обережно (так щоб не зруйнувати верхній край нерухомої фази) вставляють верхній тампон, в колонку вливають насичений розчин суміші речовин, які необхідно розділити. Речовини фіксуються на сорбенті у верхній частині колонки; потім, у міру витікання елюєнта, в колонці створюються забарвлені зони, в яких концентровані речовини, які розділяють (для незабарвлених, але таких, які мають

люмінесценцію, речовин з метою контролю за зонами використовують УФ-освітлення). Коли рівень елюента опускається до верхнього тампона, в колонку доливають невеликими порціями (по 5–10 мл) чистий елюент (бажано використовувати прилад для дозованого збільшення розчинника, наприклад, бюретку).

Після того як забарвлений розчин першої речовини перейде в приймач, а з колонки почне витікати чистий елюат, приймач замінюють і хроматографування наступної зони продовжують з метою виділення другої речовини.

З метою прискорення хроматографування і економії елюента можна замінити його на активніший, але сумісний з першим. Заміну елюента проводять тоді, коли рівень першого елюента опуститься до верхнього тампона і потім продовжують промивати останнім розчинником. Новий елюат збирають в окремий приймач. Витрата елюента залежить від будови органічних речовин, які розділяють, від активності сорбенту, використовуваного розчинника і т. п.

Розчини з приймачів випаровують до сухого залишку, визначають масу виділених речовин і температуру плавлення або інші фізико-хімічні характеристики речовин.

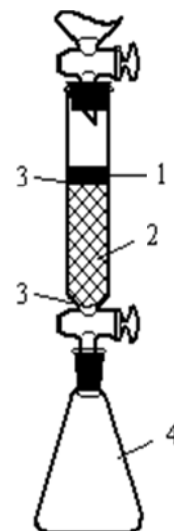


Рис. 34. Хроматографічна колонка: 1 – розчинник (елюент); 2 – сорбент; 3 – верхній і нижній тампони; 4 – приймач

2.2.10 Елементний аналіз органічних сполук

Реактиви і прилади: органічні речовини, які містять Карбон, Гідроген, Нітроген, Сульфур і галогени; купрум(II) оксид, зневоднений купрум(II) сульфат (зневоднений в сушильній шафі до повної втрати синього кольору), вапняна (чи баритова) вода, металевий натрій, водні розчини (відповідних концентрацій) ферум(II) сульфату, ферум(III) хлориду, натрій нітропрусиду, плюмбум(II) ацетату, натрій нітриту, аргентум нітрату, оцтова кислота, хлоридна кислота, нітратна кислота, сульфатна кислота, хлороформ; спіраль із мідного дроту товщиною 1–2 мм, фарфорові ступки, пробірки, газовідвідні трубки тощо.

1. Виявлення Карбону і Гідрогену. Для виявлення Карбону і Гідрогену досліджувану органічну речовину нагрівають в пробірці з сухим купрум(II) оксидом як окиснювачем. При цьому Карбон органічної речовини і Оксиген реагенту утворюються карбон(IV) оксид, а Гідроген речовини і Оксиген купрум(II) оксиду – воду. Купрум(II) оксид відновлюється до металеві міді.

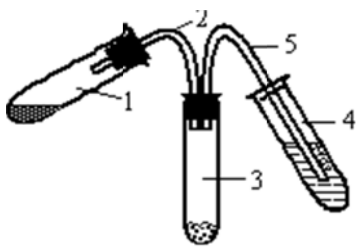
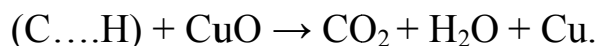


Рис. 35. Прилад для виявлення Карбону і Гідрогену

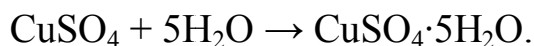
Для виконання досліду найкраще використати прилад зібраний з трьох пробірок (рис. 35).

У суху пробірку (1) кладуть добре перемішану суміш сухого порошкоподібного купрум(II) оксиду і досліджуваної органічної речовини (рекомендоване співвідношення по масі приблизно 10:1). Пробірку щільно закривають пробкою зі вставленою в неї газовідвідною трубкою (2), як зображено на рис. 35, і закріплюють на штативі. Кінець газовідвідної трубки через гумову пробку вводять в пробірку (3). До цього в пробірку (3) насипають близько 2 г зневодненого купрум(II) сульфату, отриманого шляхом нагрівання мідного купоросу, а в пробірку (4) наливають 4–5 мл вапняної або баритової води і сполучають її через газовідвідну трубку (5) з пробіркою (3).

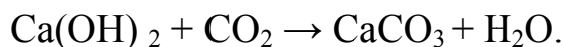
Пробірку (1) з сумішшю спочатку усю обережно нагрівають на легкому полум'ї пальника, а потім сильно прогрівують її нижню частину з реакційною сумішшю. Під час нагрівання органічна речовина руйнується. Карбон, взаємодіючи з Оксигеном купрум(II) оксиду, утворює вуглекислий газ, а Гідроген – воду:



Поява крапель води на стінках пробірок (1) і (2), а також поява синього забарвлення кристалогідрату купрум(II) сульфату, вказує на присутність в органічній сполуці Гідрогену:



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



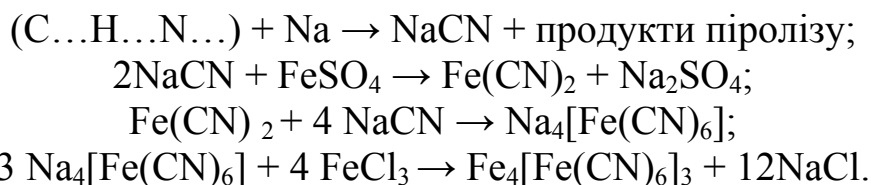
2. Виявлення Нітрогену реакцією Лассеня. Загальноприйнятим методом виявлення Нітрогену в органічних сполуках є нагрівання досліджуваної речовини зі шматочком металевого натрію. Під час піролізу фрагменти **Карбон-Нітроген**, що містяться в скелеті органічної речовини утворюють NaCN, а Сульфур, Хлор, Бром, Йод, що відщепляються, утворюють, відповідно, Na₂S, NaCl, NaBr, NaI. Таким чином, з проби Лассеня (використовуючи в подальших операціях тільки дистильовану воду) можливо визначити наявність в органічній речовині вказані вище елементи – Нітрогена, Сульфура, Хлора, Брома, Йода.

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

У суху пробірку поміщають 0,2–0,3 г досліджуваної речовини і шматочок металевого натрію (калію) розміром з горошину, віджатого між листками фільтрувального паперу й очищеного від оксидної плівки. При цьому натрій слід помістити в середину проби речовини. Пробірку утримують в дерев'яному затискачі й обережно нагрівають полум'ям газового пальника до утворення однорідного сплаву. Внаслідок нагрівання відбувається піроліз речовини та обвуглювання – нерідко процес протікає зі спалахом (окислення залишків натрію). Пробірку обережно нагрівають до появи червоного світіння скла пробірки. Досліджувана речовина розкладається таким чином, що фрагменти C–N досліджуваної речовини з'єднуються з Натрієм і при цьому утворюється ціанід натрію.

Нагрітий кінець пробірки, не допускаючи його охолодження, 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 і ретельно перетирають. Утворений натрій ціанід розчиняється у воді, суміш фільтрують від шматочків вугілля і скла. До фільтрату послідовно додають 2–3 мл свіжоутвореного концентрованого розчину ферум(II) сульфату, потім декілька крапель розчину ферум(III) хлориду і підкисляють 1-відсотковим розчином хлоридної кислоти до слабокислої реакції. Утворений синій осад берлінської блакиті свідчить про присутність Нітрогену в досліджуваній речовині.

Реакція протікає відповідно до таких рівнянь:



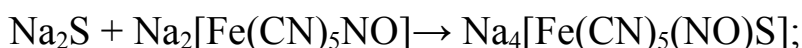
Для безпечнішого завершення процесу піролізу вміст пробірки слід охолодити, потім додати до нього невелику кількість спирту (0,5–1 мл), обережно нагрівати (можлива реакція із залишками натрію), охолодити, додати 1–2 мл дистильованої води, прокип'ятити і профільтрувати. Фільтрат використовувати для виявлення Нітрогену, Сульфуру і Галогенів.

3. Визначення Сульфуру. Дослідження органічних речовин на вміст Сульфуру проводять аналогічно виявленню Нітрогену. Речовину мінералізують з металевим натрієм, при цьому зразок, що містить Сульфур, в процесі розкладання утворює натрій сульфід, який визначають за допомогою звичайних реакцій на сульфід-іон S^{2-} .

У суху пробірку поміщають 0,3–0,5 г сульфанілової кислоти (чи іншої сульфурвмісної речовини), додають шматочок металевого натрію розміром з горошину, підготовленого, як вказано вище, й обережно нагрівають газовим пальником до червоного світіння. Гарячу пробірку негайно

і різко (враховуючи правила безпеки) опускають у фарфорову чашку з 10–15 мл води. Пробірка від різкого охолодження тріскається, її вміст після ретельного подрібнення частково розчиняється у дистильованій воді. Отриману суміш фільтрують, фільтрат розділяють на три пробірки для проведення таких дослідів:

а) до однієї частини фільтрату додають декілька крапель свіжовиготовленого розчину натрій нітропрусиду. Поява червоно-фіолетового забарвлення свідчить про присутність Сульфуру у речовині. Забарвлення розчину обумовлене утворенням комплексної солі, ймовірно, за таким рівнянням:



б) до другої частини фільтрату додають трішки 5-відсоткового розчину плюмбум(II) ацетату і подкислюють розбавленою етановою кислотою. У результаті утворюється осад плюмбум(II) сульфід (PbS) чорного кольору, а у разі низького вмісту Сульфуру – осад коричневого кольору;

в) до третьої частини фільтрату додають розбавлену хлоридну кислоту до явно вираженої кислій реакції. В результаті виділяється вигідрогенсульфід, який легко виявляється за його характерним запахом.

4. Виявлення галогенів:

а) **проба Бейльштейна.** Для виявлення галогенів (окрім Фтору) нерідко використовують реакцію забарвлення полум'я леткими солями галогенідів купруму, яку запропонував Ф. Ф. Бейльштейн.

З тонкого мідного дроту виготовляють невелику спіраль з вільним кінцем, довжина якого має бути не більша 15–20 см. Спіраль нагрівають в окислювальному полум'ї пальника до зникнення зеленого забарвлення полум'я і утворення на поверхні спіралі плівки купрум(II) оксиду. Після охолодження окислену спіраль змочують або посипають невеликою кількістю досліджуваної речовини і знову нагрівають в полум'ї пальника. Органічна речовина окиснюється (утворюється здебільшого вуглекислий газ, вода і гідридні сполуки галогенів, які реагують з плівкою купрум(II) оксиду). При цьому деякий час через неповне окиснення органічної речовини, полум'я коптить, а потім, якщо в речовині містить галоген, забарвлюється парами купрум(II) галогенідів в яскраво-зелений колір різних відтінків (наприклад, синювато-зелений).

Під час аналізу летких речовин можна отримати негативний результат через випарування. Речовини, що містять фтор, також дають негативний результат, оскільки CuF_2 нелеткий;

б) **виявлення галогенів у фільтраті розчину з розплаву за Лассенем.** Виявленню галогенів у фільтраті розчину з розплаву за Лассенем за допомогою аргентум нітрату заважають натрій сульфід і ціанід, а тому треба провести операції їх видалення.

Варіант 1. У пробірку з декількома (4–6) краплями фільтрату з проби Лассеня додають 2–3 краплі розбавленої нітратної кислоти і кип'ятять впродовж 1–2 хвилин для видалення дигідрогенсульфіду і гідроген ціаніду (**тяга!**). Розчин охолоджують і додають до нього 1–2 краплі розчину аргентум нітрату. Поява білого осаду свідчить про присутність в пробі хлору, блідо-жовтого – бром, а жовтого – йоду.

Для уточнення висновку необхідно провести додаткові досліді – варіант 2 і 3.

Варіант 2. У пробірку з 4–6 краплями фільтрату з проби Лассеня додають 1–2 краплі розбавленої сульфатної кислоти, 1 краплю розчину натрій нітриту або розчину ферум(III) хлориду і 1 мл хлороформу і перемішують. Дають час відстоятися вмісту пробірки і спостерігають колір хлороформного розчину. По наявності фіолетового забарвлення роблять висновок про наявність в речовині йоду.

Варіант 3. У пробірку з 4–6 краплями фільтрату з проби Лассеня додають 2–3 краплі розбавленої хлоридної кислоти, 1–2 краплі розчину хлораміну і 1 мл хлороформу. За наявності в вихідній досліджуваній речовині бром хлороформний розчин набуває жовто–бурого забарвлення.

3

ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ОРГАНІЧНИХ СПОЛУК РІЗНИХ КЛАСІВ

Лабораторне заняття № 5

Тема заняття: Алкани і циклоалкани

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

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

Гомологічний ряд, номенклатура та ізомерія алканів, алкільні замісники. Електронна і просторова будова алканів, довжина зв'язків і валентні кути. Уявлень про sp^3 -гібридизацію. Поворотна ізомерія, конформації та їх відносні енергії, формули Ньюмена. Бар'єр обертання. Фізичні властивості алканів та їх залежність від довжини вуглецевого ланцюга і ступеня розгалуженості.

Методи синтезу алканів: гідрування ненасичених вуглеводнів, відновлення різних класів органічних сполук, реакція Вюрца, декарбоксилювання та електроліз солей карбонових кислот (анодна реакція Кольбе), гідроліз магній- і літійорганічних сполук.

Хімічні властивості алканів. Гомолітичний тип розриву зв'язку. Вільні радикали, відносна стабільність вільних радикалів. Первинний, вторинний, третинний радикали. Загальні уявлення про механізм ланцюгових вільнорадикальних реакцій заміщення в алканах: галогенування, сульфохлорування, нітрування. Окиснення, дегідрування, крекінг, ізомеризація, піроліз алканів. Промисловий синтез ацетилену, ціановодню, сірководню, синтез-газів, ПАР. Нафтохімія.

Якісні реакції на основні функціональні групи органічних речовин. Визначення алканів методом виключення за якісними реакціями на основні функціональні групи органічних речовин.

Циклоалкани. Класифікація і номенклатура, структурна ізомерія. Методи синтезу насичених циклів. 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 і циклогексану.

¹ Поліциклічні насичені вуглеводні. Номенклатура і типи біциклічних систем: сполуки з ізольованими циклами, спірани, конденсовані і мостикові системи, катенани, ротаксани. Декаліни. Уявлення про природні моно- і поліциклічні системи терпенів і стероїдів: ментол, борнеол, камфора, холестерин.

Пізнавальні досліди

Реактиви: безводний натрій ацетат, натрій гідроксид, кальцій оксид, вапняна або баритова вода, гексан, октан, ізооктан, циклогексан, бромна вода*, розчин броду в CCl_4 , концентрований розчин калій перманганату, кислоти (сульфатна, нітратна), колекція алканів і циклоалканів.

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

1. Отримання метану. У фарфоровій ступці розтирають 2–3 г безводного ацетату натрію з такою ж кількістю натронної суміші (NaOH і CaO). Суміш вносять в пробірку (1), закривають пробкою з газовідвідною зігнутою (Z-подібною) трубкою. Пробірку закріплюють лапкою на штативі. Вільний кінець газовідвідної трубки (2) опускають в кристалізатор з водою (3), а пробірку повільно, рівномірно нагрівають (рис. 36). Спочатку виділяються бульбашки повітря від його розширення в результаті нагрівання, а потім – метану, який збирають в пробірку (4).

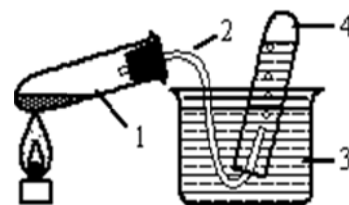
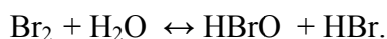


Рис. 36. Прилад для отримання метану

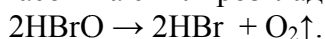
З метою безпечного виконання досліду 2 бажано бульбашки, які проходять через воду в кристалізаторі, перевірити на наявність метану, підпалюючи їх на виході з води. Тільки тоді, коли вони спалахують, збирають метан в пробірку. Для цього пробірку наповнюють по самі вінця водою, закривають пальцем отвір, перевертають догори дном і, опустивши в кристалізатор з водою, відкривають над газовідвідною трубкою і збирають метан. Закінчивши наповнення пробірки метаном, спочатку виймають газовідвідну трубку з кристалізатора, а потім припиняють нагрівання (прибирають пальник).

Невиконання останньої вимоги приведе до того, що холодна вода буде затягнута в гарячу пробірку і остання трісне.

* У водному розчині бром частково диспропорціонує з утворенням гіпобромної та бромідної кислот:



Гіпобромна кислота малостійка і з часом на світлі розкладається:



Бромна вода – сильний окисник, бромуючий та гідробромуючий реактив.

2. Горіння метану. Метан в пробірці запалюють (під час горіння метану в пробірку підливають воду, яка витісняє метан і в якій розчиняється продукт горіння – CO_2). Спостерігають і відмічають характер полум'я. Після закінчення горіння в пробірку швидко додають вапняну або баритову воду. Чому вода у пробірці мутніє?

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

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

4. Бромвання алканів. У дві сухі пробірки поміщають приблизно по 2–3 мл гексану (чи октану), додають в кожную з них по 3–4 краплі розчину броду в CCl_4 і 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 в пробірках і роблять висновки.

Опишіть хімічні процеси.

5. Відношення алканів до окисників. До гексану (0,5–1 мл) додають невелику кількість водного розчину калій перманганату і енергійно струшують. Спостерігають і пояснюють помічене.

Дослід можна виконати на предметному (годинниковому) склі: наносять на невеликій відстані одну від іншої по краплі концентрованого розчину калій перманганату і вазелінового масла і скляною паличкою їх ретельно перемішують. Що при цьому спостерігають?

Перемішують предметне скло під тягу, одягають засоби захисту (захисні окуляри, щиток і тому подібне), скло злегка нагрівають (на ефект-роплитці) для випарування води, додають до суміші 2–3 краплі концентрованої сульфатної кислоти, ретельно перемішують і обережно підігрівають. Що при цьому спостерігають? Опишіть хімічні процеси.

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 потрібно для проходження реакції?

Дослід можна виконати на предметному склі: наносять на невеликій відстані одну від іншої краплі сульфатної кислоти і вазелінового масла і скляною паличкою ретельно їх змішують. Через деякий час суміш обережно нагрівають. Що при цьому відбувається?

7. Дія концентрованої нітратної кислоти на алкани. Дослід проводять аналогічно попередньому (№ 6), але з концентрованою нітратною кислотою. Зробіть висновки.

8. Реакційна здатність циклоалканів. На чотирьох предметних скельцях наносять чотири краплі циклогексану, на першому склі поряд з першою краплею поміщають 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 і циклоалканів?

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

Опишіть в лабораторному журналі хімічні процеси, які відбуваються під час виконання дослідів 1–8, і поясніть особливості хімічної поведінки алканів та циклоалканів.

Контрольні питання та індивідуальні завдання*

1. Яким чином можна отримати реакцією Вюрца 2-метилбутан?
2. Напишіть структурні формули ізомерів гептану, назвіть їх за правилами раціональної номенклатури і номенклатури IUPAC. Чи будуть вони відрізнятися за реакційною здатністю в реакціях хлорування і сульфування?
3. Обґрунтуйте різницю в швидкості бромовання:
а) метану та ізобутану; б) етану та ізопропілметилметану; в) ізопрентану та неопентану. Назвіть вказані сполуки за правилами номенклатури IUPAC.
4. За допомогою яких реактивів можна встановити, що алкани стійкі до дії окисників? Як необхідно змінити умови, щоб окиснення алканів відбувалося ефективно? Наведіть приклади промислового окиснення парафінів. Значення промислового окиснення алканів.
5. Опишіть механізм реакції бромовання етану.
6. Які продукти можуть утворитися під час бромовання:
а) бутану; б) пентану; в) гексану?
7. Наведіть схеми, умови і механізми реакції ізобутану
а) з $\text{Br}_2(h\nu)$; б) з концентрованою сульфатною кислотою; в) з розбавленою нітратною кислотою (під час нагрівання і під тиском).
8. Наведіть схеми, умови і механізми реакції ізопропілметилметану:
а) з AlCl_3 (під час нагрівання $500\text{--}600^\circ\text{C}$ і під тиском);
б) з $\text{SO}_2 + \text{Cl}_2(h\nu)$;
в) з розбавленою нітратною кислотою (під час нагрівання під тиском).

9. У чому полягає різниця між термічним і каталітичним крекінгами? Пояснити ці процеси, використовуючи механізм протікання реакцій. Запишіть відповідні реакції на прикладі вуглеводнів $C_{15}H_{32}$, $C_{16}H_{34}$, $C_{17}H_{36}$, $C_{18}H_{38}$.

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

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

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

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

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

13. Напишіть реакцію повного окиснення:

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

14. Вкажіть, яка структурна формула вуглеводня 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? Що таке газогідрати, газоконденсат, природний газ, супутній нафтовий газ. Під дією яких чинників (фізичних чинників, хімічних реагентів) алкани втрачають свою відносну інертність і утворюють велику кількість важливих продуктів?

Відповідь наведіть, використовуючи структурні формули і схеми реакцій.

16. Які чинники впливають на хімічні властивості циклопропану, циклобутану, циклопентану і циклогексану?

17. Які технічно важливі продукти можна отримати під час термічного (100–160 °C) окиснення октадекану киснем повітря? Які речовини прискорюють процес?

18. На прикладі ізомерів пентану пояснити різницю в реакційній здатності алканів за первинним, вторинним і третинним положенням.

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

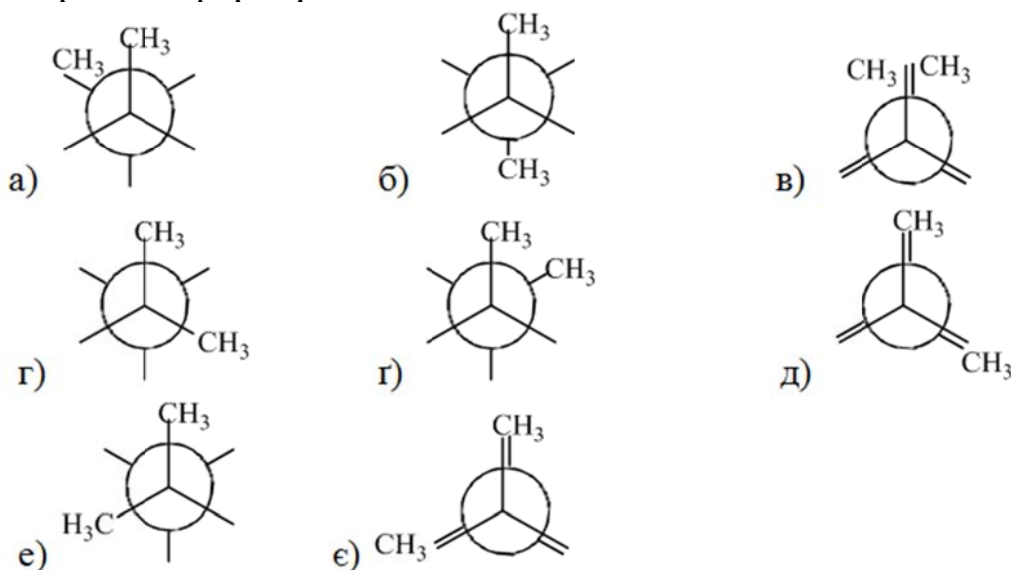
а) ацетилену; б) синильної кислоти; в) гідрогенсульфіду; г) синтез-газу; д) ПАР.

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

21. Наведіть методи синтезу декількома відомими вам методами: а) ізобутану; б) 2-метилпентану; в) 2,3-диметилбутану; г) октану; д) 2-метилпропану; е) неогексану; ж) діізопропілу; з) дитретбутилметану; и) діізопропілметану; к) дитретбутилу. Опишіть механізми цих перетворень.

22. Які сполуки зображені нижче? Розташуйте конформери кожної із них у порядку збільшення:

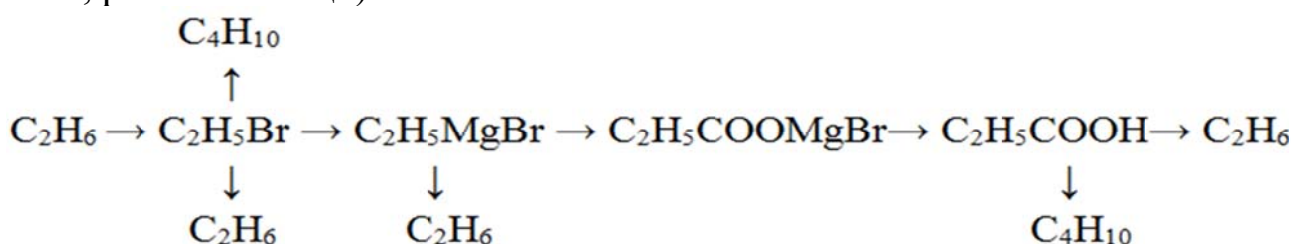
- кута повороту φ ,
- енергії конформерів E :



Намалюйте енергетичну криву залежності в координатах $E - \varphi$.

23. Опишіть промислові методи отримання алканів. Вкажіть, чи рентабельний на сьогодні метод Фішера–Тропша?

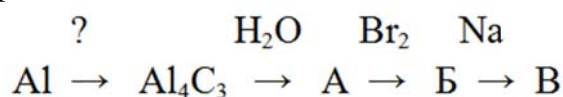
24. Вкажіть деталі перетворень (каталізатори, температурний режим, тиск, реактиви тощо):



25. У лабораторії є такі реактиви: а) йодистий етил; б) хлористий ізопропіл; в) ізоамілбромід; г) бромистий метил; д) йодистий ізобутил; е) хлористий аміл.

Запропонуйте схему синтезу наступних вуглеводнів: а) пропану; б) 2,7-диметилоктану; в) 2-метилгексану; г) 2,5-диметилгексану; д) 2-метилбутану; ж) 2,6-диметилгептану; з) н-декану; е) н-гексану.

Вкажіть формули речовин А, Б та В, умови протікання процесів і запишіть рівняння реакцій:



26. Які вуглеводні утворюються за повного відновлення: а) н-бутилового спирту $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$; б) ацетону CH_3COCH_3 ; в) ізовалеріанової кислоти $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOH}$; г) етилацетату $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$?

27. При нагріванні йодистого гексилу з йодистоводневою кислотою в запаяній трубці утворюється вуглеводень. Напишіть рівняння реакції і назвіть речовину, що утворюється.

28. Який вуглеводень утворюється при відновленні нормального йодистого аміла?

29. Які вуглеводні утворюються при нагріванні та дії металевого натрію на наступні суміші:

- а) йодистий метил та йодистий етил;
- б) бромистий етил та хлористий пропил;
- в) бромистий ізоаміл та бромистий етил;
- г) йодистий етил та йодистий ізопропіл ?

30. Напишіть рівняння реакції бромовування при опроміненні УФ світлом: а) 2-метилпропану; б) 3-метилпентану. Опишіть, за яких умов відбуваються ці процеси. Надайте радикальний ланцюговий механізм цієї реакції та назвіть продукти реакції.

31. Напишіть рівняння реакції сульфохлорування:

а) пропану; б) бутану; в) 2-метилбутану; г) гексану; д) 3-етилпентану. Наведіть радикальний ланцюговий механізм цієї реакції, вкажіть умови протікання цієї реакції і назвіть продукт, що утворюється.

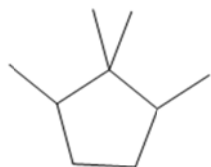
32. Напишіть рівняння реакції нітрування н-бутану. Наведіть механізм. Наведіть та опишіть конфігурацію (R- і S-конфігурації за системою Кана-Інгольда-Прелога) переважаючого продукту реакції.

33. Карбоциклічна сполука циклогексан входить до складу багатьох природних сполук. Охарактеризувати вихідну сполуку з точки зору її електронної та просторової будови, енергетики конформаційних рівноваг тощо.

34. Напишіть структурні формули циклічних сполук:

а) циклопропан; б) циклобутан; в) циклопентан; г) 1,3-диметилциклобутан; д) 1,1-диметилциклогексан; е) транс-1,2-диметилпропан.

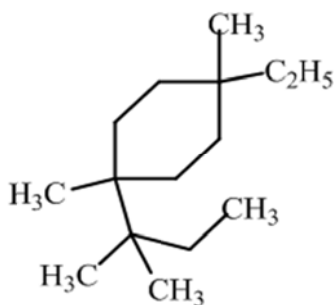
35*. Назвіть за правилами номенклатури IUPAC сполуки, структурні формули яких зображені нижче:



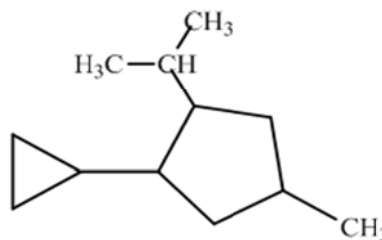
а)



б)

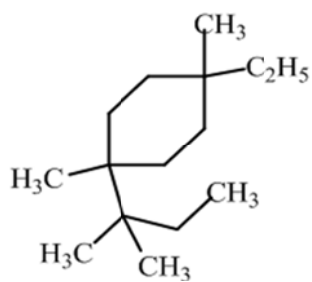


в)

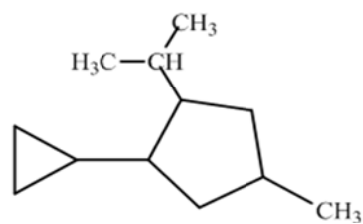


г)

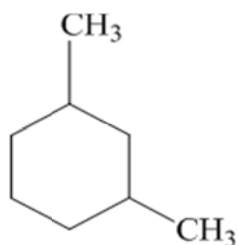
Вправи, помічені знаком () – підвищеної складності.



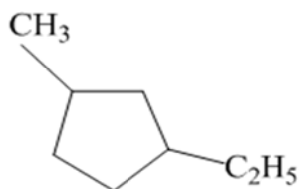
г)



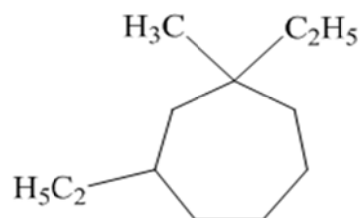
д)



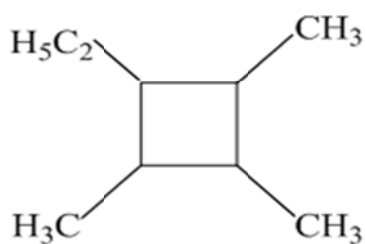
е)



є)



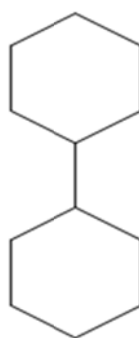
ж)



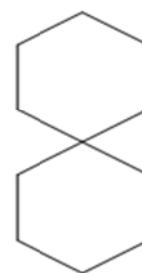
з)



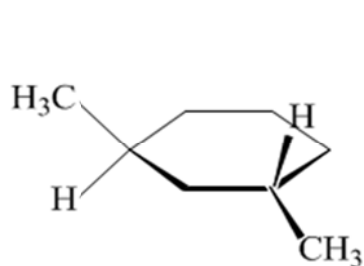
и)



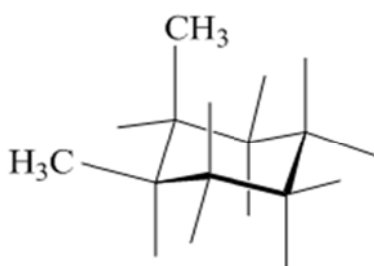
і)



ї)



й)



к)



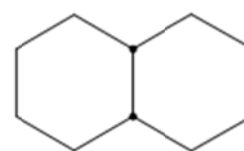
л)



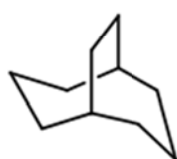
м)



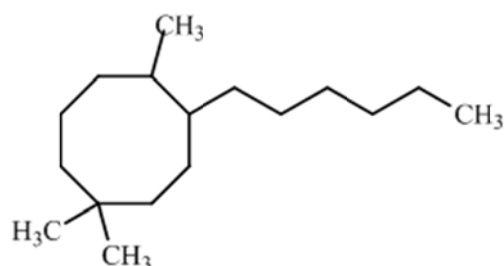
н)



о)

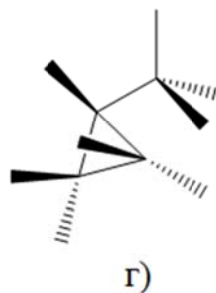
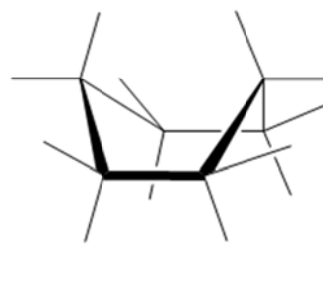
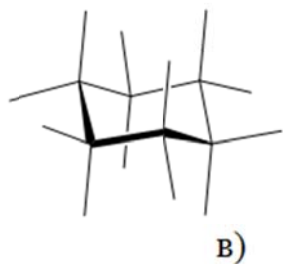
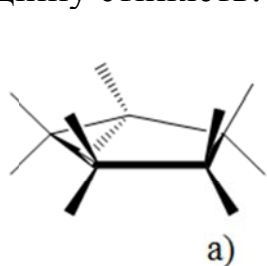


п)

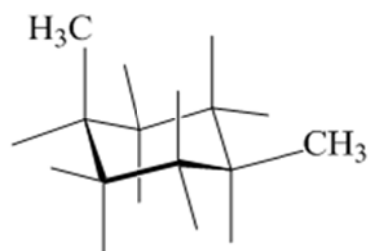


р)

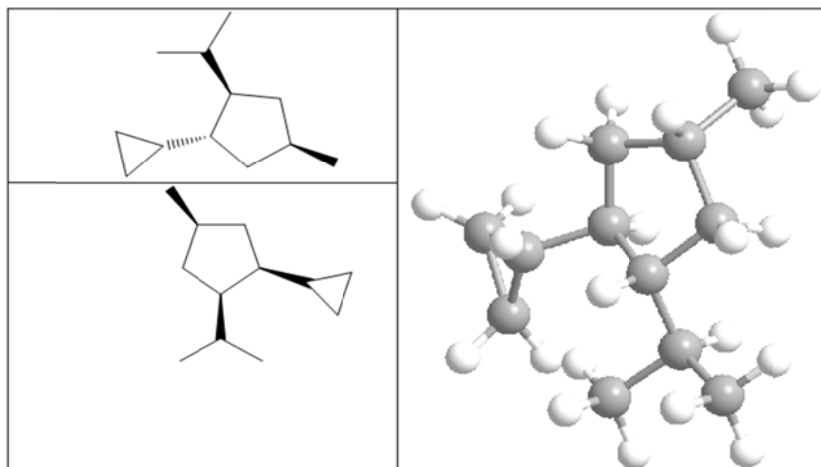
36*. Назвіть нижче вказані сполуки, опишіть їх конформацію, конформаційну стійкість:



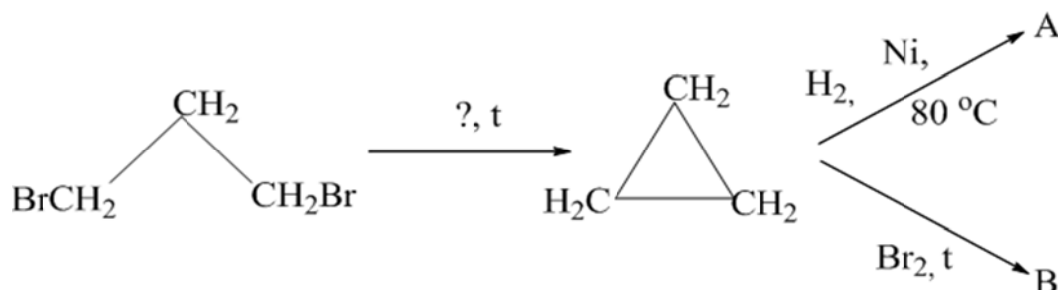
37. Вкажіть, який із конформерів 1,4-диметилциклогексана більш стабільний:



38*. Вказати, якій зі структурних формул відповідає кулестержнева модель молекули:



39. Опишіть хімічні процеси та вкажіть невідомі умови та речовини:

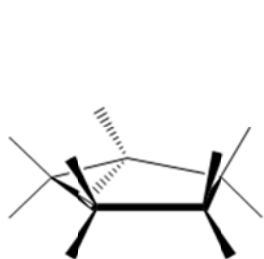


40. Вкажіть відповідність умов проведення реакції гідрування та дегідрування циклоалканів (циклопропану, циклобутану, циклопентану, циклогексану):

- а) H_2 , Ni, 80°C ;
- б) Ni, 300°C ;
- в) H_2 , Pd, 300°C ;
- г) H_2 , Ni, 200°C .

Охарактеризуйте реакції.

41. Назвіть сполуки, структурні формули яких зображені нижче, охарактеризуйте їх з точки зору їх конформаційної стійкості:



а)



б)



в)



г)

42. Вважаючи для простоти, що бензин складається з суміші ізомерних гексанів, розрахувати:

- у якому об'ємному співвідношенні повинні бути змішані його пари з повітрям для його повного згорання в двигуні внутрішнього згорання;
- який об'єм повітря буде потрібно для повного згорання 1 г бензину.

Вважати, що в повітрі міститься 20 % кисню (за об'ємом; об'єми виміряні за н.у.).

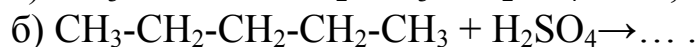
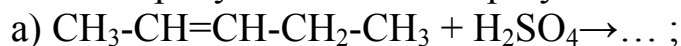
43. В. В. Марковников виділив з бакинської нафти три представника парафінових вуглеводнів, що належать до одного гомологічного ряду та

мають розгалужений вуглеводневий скелет. При нітрування їх за Коноваловим утворюються як головні продукти вторинні нітросполуки з наведеним нижче брутто формулами: з першого $C_6H_{13}NO_2$, з другого $C_7H_{15}NO_2$ та з третього $C_8H_{13}NO_2$. Третинних нітросполук не було виявлено. Напишіть структурні формули виділених В. В. Марковниковим вуглеводнів. Назвіть вуглеводні відповідно до правил номенклатури IUPAC та їх нітропохідні.

44. Що таке октанове та цетанове числа? Яке значення вони мають для характеристики моторного палива. Дайте докладне пояснення.

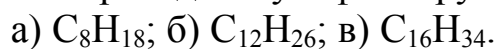
45. Особливості механізмів термічного та каталітичного крекінгу. Напишіть рівняння реакцій.

46. Які продукти виходять в результаті проведення наступних реакцій:



47. Електролізом відповідної карбонової кислоти за методом Кольбе отримайте: а) н-бутан; б) 2,5-диметилбутан. Напишіть рівняння реакцій.

48. Проведіть сульфохлорування наступних вуглеводнів:



49. Дайте докладне пояснення реакцій, що відбуваються в наступному ланцюгу перетворень:



Вкажіть умови проведення та реагенти.

50. Який об'єм метану (за н.у.) буде потрібно для отримання 300 г етанової кислоти, якщо вихід кислоти складає 80 % від теоретичного?

Лабораторне заняття № 6

Тема заняття: ненасичені аліфатичні сполуки

Мета роботи: експериментально вивчити деякі методи синтезу і хімічні властивості алкенів й алкінів.

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

Алкени. Номенклатура, Z,E-(цис-, транс-)-ізомерія. Електронна будова і геометрична ізомерія алкенів. Фізичні властивості і спектральні характеристики алкенів. (Опис подвійного зв'язку, виходячи з уявлень про sp^2 -гібридизацію).

Способи утворення подвійного зв'язку: дегідрування алканів, часткове гідрування алкінів, дегідрогалогенування, дегалогенування галогеналканів, дегідратация спиртів та інші. Правило Зайцева.

Поняття про механізми хімічних перетворень алкенів. Гідрування в присутності каталізаторів, гомогенне гідрування, ізомеризація, алкілювання. Приєднання електрофільних реагентів до зв'язку $C=C$: кислот, гідрогенгалогенідів, води, галогенів. Правило Марковникова та його сучасна інтерпретація. Обернення орієнтації приєднання HBr (за Карашем) як наслідок зміни механізму реакції (пероксидний ефект). Оксо-синтез. Окисні перетворення алкенів: епоксидування (реакція Прилежаєва), цис- і транс-гідроксилування (реакція Вагнера), розщеплення зв'язку, озоноліз.

Полімеризація алкенів, механізми реакцій. Поняття про високомолекулярні сполуки, мономер, карболанцюгові полімери.

Алкадієни. Номенклатура, класифікація та ізомерія. Електронна будова. Найважливіші 1,3-дієни і способи їх одержання.

Хімічні властивості 1,3-дієнів. Природний та синтетичний каучук. Гутаперча. Синтез 1,3-бутадієну з етилового спирту – синтез Лебедева, ізопрену з ацетону й ацетилену – синтез Фаворського. Вулканізація каучуку та гутаперчі. Гума та ебоніт.

Визначення алкенів та дієнів за допомогою якісних реакцій.

Поняття про ізопреноїди. Терпени: монотерпени, сексвітерпени, дитерпени, тритерпени. Характеристика терпенів залежно від вуглецевого скелету: ациклічні, моноциклічні, біциклічні та поліциклічні терпени.

Алкіни. Номенклатура та ізомерія алкінів. Опис потрійного зв'язку, виходячи з уявлень про sp -гібридизацію. Фізичні властивості алкінів. Способи утворення потрійного зв'язку. Карбідний і піролітичний методи одержання ацетилену та ін.

Хімічні властивості алкінів: каталітичне гідрування, реакція Кучерова, приєднання спиртів, карбонових кислот тощо. Кислотні властивості термі-

нальних ацетиленових вуглеводнів, ацетиленіди металів, реактиви Йоцича. Органічний синтез з використанням алкінів.

Визначення алкінів за допомогою якісних реакцій.

Хімічні властивості ненасичених сполук

Реактиви: етанол, сульфатна кислота (концентрована), алюмінію оксид, аміачний розчин аргентум оксиду, аміачний розчин купрум(І) оксиду, водний розчин брому, 0,01- та 1-відсотковий розчини KMnO_4 , кальцію карбід, хлороформ, 1-відсотковий розчин калій йодиду, 1-відсотковий розчин крохмалю, скипидар, стирен, риб'ячий жир.

1. Отримання етилену. Етилен отримують в приладі, який зображений на рис. 37. У пробірку (1), закріплену на штативі, наливають 1 мл етанолу і обережно додають 3 мл концентрованої сірчаної кислоти. Додають

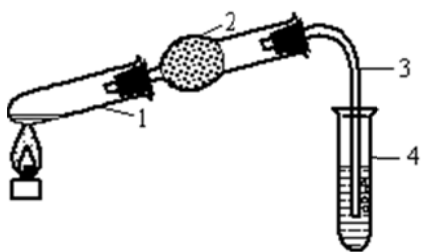


Рис. 37. Прилад для отримання етилену: 1 – пробірка з сумішшю спирту і сульфатної кислоти; 2 – хлоркальцієва трубка; 3 – газовідвідна трубка; 4 – пробірка для водного розчину брому або розчину KMnO_4

невелику кількість алюмінію оксиду, маленький шматочок пемзи (кераміки) для рівномірного кипіння суміші і закривають пробірку пробкою, в яку вставлена вузьким кінцем хлоркальцієва трубка (2), яка містить натронне вапно (для поглинання сульфур(IV) діоксиду та карбон(IV) діоксиду). Широкий кінець хлоркальцієвої трубки закривають пробкою з газовідвідною трубкою (3).

Вміст пробірки обережно нагрівають. Спочатку з пробірки витіснятиметься повітря, а потім виходитиме чистий етилен, який використовують в дослідах 2–4. Для цього етилен пропускають в пробірку з бромною водою, а потім – з водним розчином KMnO_4 .

2. Горіння етилену. Підпалювати газ, який виходить з газовідвідної трубки, або наповнювати і підпалювати в пробірці досить небезпечно, – для цього використовують спеціальні міцні циліндри з додатковим захистом. Етилен безпечно можна підпалювати тільки пропускаючи його через воду, опустивши газовідвідну трубку в кристалізатор, на виході бульбашок газу із поверхні води (гідрозатвор). Замінивши пробірку на склянку або кристалізатор з водою, і опустивши газовідвідну трубку під воду, можна провести дослід із спалюванням етилену. Окремі бульбашки газу підпалюють тліючою скалкою. Етилен згорає світним полум'ям. Напишіть рівняння реакції, поясніть явище.

3. Відношення етилену до бромної води. У пробірку наливають 1–2 мл бромної води і пропускають через неї етилен до повного знебарвлення. Поясніть і опишіть явище. Складіть відповідні схеми хімічних реакцій.

4. Відношення етилену до окисників (реакція Вагнера). Етилен пропускають через розчин калій перманганату (0,01-відсотковий) підкислений сульфатною кислотою, до знебарвлення розчину.

Проведіть аналогічні досліди: а) з 0,01-відсотковим розчином калій перманганату без підкислення; б) з 0,01-відсотковим розчином калій перманганату, додавши до нього декілька крапель 10-відсоткового розчину натрій гідрокарбонату. Як зміняться результати дослідження?

5. Отримання ацетилену. Ацетилен можна отримати, використовуючи прилад, зображений на рис. 37. У пробірку наливають 3–5 мл води, швидко вкидають декілька невеликих шматочків кальцію карбіді і збирають прилад. Ацетилен, який виділяється з газовідвідної трубки, використовують для вивчення його хімічних властивостей (досліди 6–10).

Ацетилен можна також отримати використовуючи колбу Вюрца з вставленою в її горло крапельною лійкою. На боковий відвід колби з допомогою гумової (силіконової) трубки приєднують газовідвідну трубку із звуженим виходом. Газовідвідну трубку опускають в склянку з водою. В колбу поміщають кусочки карбіді кальцію, прилаштовують в горло колби крапельну лійку з водою і прибавляють по краплям воду (зменшити швидкість протікання процесу можна шляхом додаванням не води, а насиченого розчину натрій хлориду).

6. Горіння ацетилену. Горіння ацетилену можна безпечно спостерігати на виході окремих бульбашок газу з води, змінивши в приладі (рис. 37) пробірку 4 на широку склянку з водою, як у досліді 2, або при використанні колби Вюрца, опустивши газовідвідну трубку під воду. Окремі бульбашки газу підпалюють тліючою тріскою. Ацетилен горить полум'ям, що коптить. Поясніть це явище. Порівняйте результати дослідів 2 і 6.

7. Відношення ацетилену до окисників. Ацетилен пропускають через розчин калій перманганату (0,01-відсотковий), підкислений сульфатною кислотою, до знебарвлення розчину. Проведіть такий же досвід, але без підкислення. Порівняйте із дослідом 4. Поясніть явища.

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

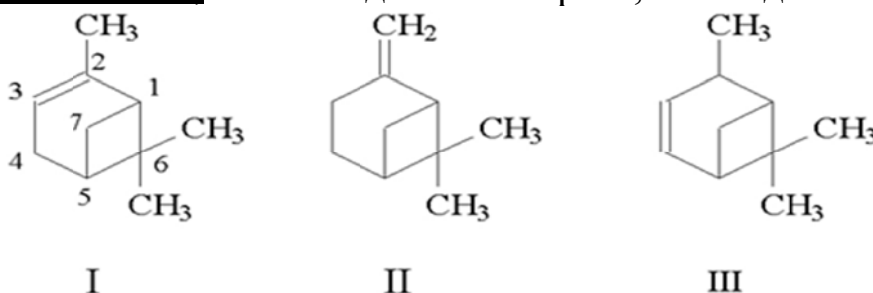
9. Отримання аргентум ацетиленіду. Ацетилен пропускають в пробірку через аміачний розчин аргентум оксиду (1–2 мл). Утворюється коричневий осад аргентум ацетиленіду $\text{Ag}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Ag}$. Ацетиленід в сухому стані вибухонебезпечний, тому, закінчивши дослід, в розчин з осадом необхідно додати розчин хлоридної кислоти. Спостерігайте за ходом розчинення осаду і зробіть висновок про те, бульбашки якого газу виділяються з розчину.

10. Отримання купрум(І) ацетиленіду. У пробірку наливають 1–2 мл аміачного розчину купрум(І) оксиду і пропускають через нього

ацетилен. Червоний осад купрум(I) ацетиленіду $\text{Cu}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{Cu}$, який утворюється в пробірці в сухому стані вибухонебезпечний. Досліджувати осад небезпечно, тому його потрібно розкласти, додаючи розчин сильної кислоти (хлоридної або сульфатної).

Дослід можна провести інакше: на полоску фільтрувального паперу наносять краплю аміачного розчину купрум(I) хлориду і на неї направляють потік газу (ацетилену) з газовідвідної трубки. Місце нанесення краплі набуває червоного кольору. Опишіть хімізм процесів в досліді 9 і 10. Чому відбувається заміщення атомів гідрогену ацетилену?

11. Взаємодія скипидару з бромною водою. Доступне джерело природних ненасичених сполук – скипидар. Основні компоненти скипидару – терпени і терпеноїди – α -пінен, β -пінен, дельта-3-карен, мирцен, каріозілен та ін. Скипидар із сосни *Pinus sylvestris* (найпоширеніше джерело живиці) містить до 78 % піненів, 10–18 % дельта-3-карена, 4–6 % дипентена.



2,6,6-триметилбіцикло[3.1.1]гепт-2-ен (2-пінен, α -пінен) (I)

2-метилен-6,6-диметилбіцикло[3.1.1]гептан (нопінен, β -пінен) (II)

2,6,6-триметилбіцикло[3.1.1]гепт-3-ен (δ -пінен) (III)

У пробірку вносять 1–2 мл скипидару і, струшуючи, додають бромну воду до повного знебарвлення суміші. Поясніть, чому відбувається цей процес. Опишіть хімізм процесу.

12. Взаємодія скипидару з розчином калій перманганату. У пробірку поміщають 1–2 мл скипидару і, струшуючи, додають злегка підкислений 1-відсотковий розчин калій перманганату. Що відбувається під час дослідів і чому?

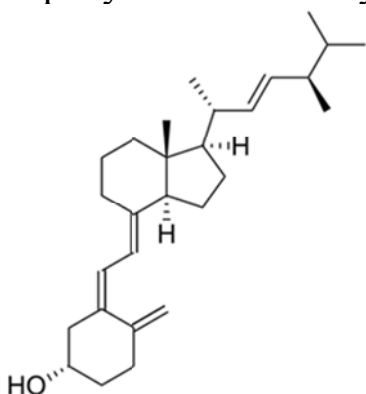
13. Виявлення пероксидних сполук в скипидарі. Під час зберігання скипидар утворює пероксидні сполуки за α -положенням до подвійного зв'язку, які можна виявити з допомогою калій йодиду і крохмалю.

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

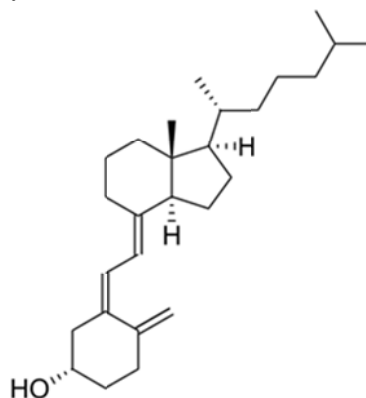
14. Взаємодія стирену з розчином бром. Стирен (3–5 крапель $\approx 0,1$ г) розчиняють в CCl_4 , додають по краплям розчин бром у CCl_4 та спостерігають зникнення забарвлення бром а до повного перетворення стирену в бромпохідне.

15. Взаємодія стирену з розчином калій перманганату. Стирен (3–5 крапель $\approx 0,1$ г) розчиняють в ацетоні, додають кілька крапель розчину лугу та додають 0,1 % розчин KMnO_4 . Спостерігають зникнення фіолетової забарвлення перманганату та поява осаду бурого кольору.

16. Якісна реакція на вітамін D. На чашку Петрі нанести 1–2 краплі риб'ячого жиру, додати 2–3 краплі розчину бром у CHCl_3 і ретельно перемішати. Поява блакитно-зеленого забарвлення реакційної суміші вказує на присутність вітаміну D в продукті.



Ергокальциферол – вітамін D₂



Холекальциферол – вітамін D₃

Хімічні назви:

Ергокальциферол: 5*Z*,7*E*,22*E*)-9,10-секоергоста-5,7, 10-(19),22-тетраєн-3β-ол;

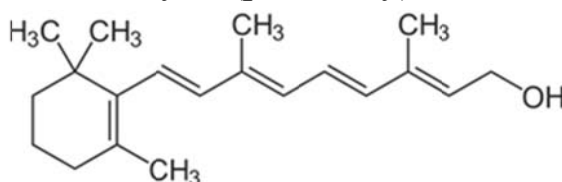
24-метил-9,10-секохолеста-5,7,10(19),22-тетраєн-3b-ол;

Холекальциферол: 3бета,5*Z*,7*E*)-9,10-Секохолеста-5,7,10(19)-триєн-3-ол;

24-метил-9,10-секохолеста-5,7,10-триєн-3β-ол.

Проведіть Internet-дослідження відносно будови вітамінів D₁, D₄, D₅, D₆. Опишіть можливі хімічні властивості вітаміну D_i.

17. Якісна реакція на вітамін А (реакція Друммонда). До сухої пробірки вносять 4–5 крапель розчину риб'ячого жиру в CHCl_3 , додають одну краплю концентрованої сульфатної кислоти й енергійно перемішують. Реакційна суміш забарвлюється в синій колір, а потім забарвлення суміші змінюється на фіолетове і буре. Які процеси можуть відбуватися, враховуючи, що формула вітаміну А (ретинолу)



Проведіть Internet-дослідження відносно синтезу ретинолу із β-каротину, опишіть хімічні властивості вітаміну А.

Опишіть хімічні процеси, які відбуваються в дослідах 1–17, і зверніть увагу на особливості хімічної поведінки ненасичених сполук.

Контрольні питання та індивідуальні завдання

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

2. Запропонуйте схему реакції взаємодії 2-хлорбутану зі спиртовим розчином калій гідроксиду і визначите особливості проведення реакції.

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

4. Якими перетвореннями можна розділити суміш, яка складається з метану, етилену й ацетилену?

5.* Напишіть усі можливі ізомери вуглеводнів складу C_5H_{10} та назвіть їх за номенклатурою IUPAC та раціональною номенклатурою.

Вкажіть на відмінності правил номенклатури IUPAC від номенклатури раціональної для сполук гомологічного ряду етену. Також вкажіть на головні недоліки однієї та іншої номенклатур.

6.* Напишіть структурні формули всіх вуглеводнів складу C_6H_{12} та назвіть їх за правилами IUPAC та раціональної номенклатури.

7.* Напишіть структурні формули вуглеводнів і назвіть їх за правилами альтернативної номенклатури: а) симетричний етил-втор-бутилетен; в) 2-метилпент-2-ен; б) 2,2-диметил-4-етилгекс-3-ен; г) 2,5-диметилгекс-3-ен.

8. Назвіть етиленові вуглеводні за правилами номенклатури IUPAC:

а) $CH_3-CH=CH-CH(CH_3)-CH_3$; б) $(CH_3)_2C=CH-CH_3$;

в) $CH_3-C(CH_3)=C(CH_3)_2$; г) $CH_3-CH=C(CH_3)-CH_2-CH_3$; д) $CH_2=CH_2$.

9.* Назвіть такі вуглеводні за правилами раціональної номенклатури:

а) $(CH_3)_2C=CH-CH_2-CH_3$; б) $CH_3-CH=CH-CH_3$;

в) $(CH_3)_2CH-(CH_2)_3-CH=CH_2-CH_3$; $CH_3-CH=CH-CH_3$.

10. Назвіть такі вуглеводні за правилами номенклатури IUPAC:

а) $CH_3-C(CH_3)_2-CH_2-CH=CH_2$; б) $CH_3-CH=CH-CH=CH-CH_3$;

в) $(CH_3)_3C-CH=CH_2$; г) $CH_2=CH-CH(CH_3)_2$.

11. Напишіть структурні формули за вказаними нижче назвами та перевірте їх точність: а) 2,5-диметил-3-втор.пропілгептен; б) етен; в) 3-метил-4-(2-метилбутил)-2-гексен; г) 2-метил-3-пентен.

12. Напишіть структурні формули таких сполук:

1) 3-метилпент-1-ен; 2) 3,4,4-триметилпент-2-ен; 3) 4-метилпент-1-ен; 4) 2,6-диметилгепт-3-ен; 5) 2,4-диметилпент-1-ен; 6) 2, 2,5-триметил-гекс-1-ен; 7) 3-етилпент-2-ен; 8) 3,3-диметилнон-1-ен; 9) 2,3-диметил-гекс-1-ен; 10) 2, 2,5-триметилгекс-1-ен; 11) 3-етилпент-2-ен; 12) 3,3-диметилнон-1-ен; 13) 2,3-диметилгекс-2-ен; 14) 2,2,3,4-тетраметилпент-3-ен; 15) 2,2,3,4-тетраметилпент-3-ен; 16) 3-метилпент-1ен; 17) 3,4,4-триметилпентен-2; 18) 4-метилпентен-1; 19) 2,6-диметилгептен-3; 20) 2,4-диметилпент-1-ен;

21) 2-метилпент-1-ен; 22) 3,3,4-триметилпент-2-ен; 23) 4-метилпент-2-ен; 24) 3,6-диметилгепт-3-ен; 25) 2,3-диметилпент-1-ен; 26) 2,6-диметилокт-3-ен; 27) 3-етилокт-3-ен; 28) 3-метилнон-3-ен; 29) 2,5-диметилгепт-3-ен; 30) 3-етилгекс-3-ен; 31) 3-метил-4-ізопропілнон-3-ен.

13.* Вуглеводні брутто формули C_5H_{10} називають:

а) 3-метилбут-1-ен; б) 2-метилбут-1-ен; в) ізоамілен; г) 2-метилбут-2-ен; д) ізопропілетилетилен; е) диметилвінілметан; ж) триметил-етилетилен; з) 2-метилбут-3-ен; и) несимм-метилетиленетилен. Проведіть аналіз і виявіть, які з цих назв відповідають одній структурі?

14.* Напишіть структурні формули за назвами:

а) метилетиленетилен; б) *втор*-бутилпропілетилетилен; в) *сим*-диметилетилен; г) *сим*-метилнеопентилетилен; д) *несим. трет*-бутил-н-бутилетилен.

15. Який вуглеводень утворюється під час дії спиртового розчину калій гідроксиду на 2-бром-2-метилбутан?

16. За допомогою якої реакції можна експериментально розрізнити бут-1-ин і бут-2-ин?

17. Напишіть рівняння реакцій окислення 2,3,3-триметилбут-2-ену.

18. Чому знебарвлення розчину калій перманганату етиленом відбувається швидше ніж ацетиленом?

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

20. Напишіть схему полімеризації 1,3-бутадієну, ізопрену, хлоропрену та стирену.

21. Отримайте алкен: а) 2-метилбут-2-ен, б) 3-метилпент-2-ен, в) 2-метилпропен, г) бут-1-ен, г) бут-2-ен, д) гекс-1-ен, е) 3-етилпент-1-ен. Опишіть хімічні властивості алкенів.

22. Складіть рівняння реакцій 2-метилпент-2-ена з хлором, гідрогенхлоридною кислотою, водою (H^+), калій перманганатом, озоном.

23. Як хімічним шляхом можна розрізнити пари речовин: н-гексан і гекс-2-ен; гекс-1-ен і гекс-3-ен; 2-метилпент-2-ен і 3-метилпент-2-ен? Напишіть рівняння хімічних реакцій.

24. Напишіть рівняння реакцій окиснення 1,1-диметилетена і назвіть продукти реакції. Чи правильно названа вихідна речовина?

25. 2-Метилпропан-2-ол спочатку дегідратували, а потім продукт дегідратації окиснювали: а) калій перманганатом; б) озоном. Напишіть рівняння реакцій і назвіть продукти реакції.

26. Складіть схему перетворення етанолу в ацетилен, напишіть рівняння реакцій його взаємодії з $NaNH_2/(NH_3 - \text{зріджений})$ і $[Ag(NH_3)_2]OH$. Дайте назви отриманим продуктам.

27. Напишіть рівняння реакцій, які показують шляхи промислового використання ацетилену.

28. 2-Бром-2-хлорпропан обробили спиртовим розчином гідроксиду калію, продукт реакції ввели у взаємодію з наступними речовинами: NaNH_2 ; HCN ; HCl , H_2O (за Кучеровим). Напишіть рівняння реакцій.

29. Наведіть схему отримання бут-1-ину з метану, опишіть його хімічні властивості. Наведіть відповідні рівняння.

30. Виконайте перетворення: етин – пропін – пропен, напишіть рівняння, які характеризують їх хімічні властивості. Дайте назви продуктам реакції. У чому схожість і відмінність хімічних властивостей пропену і пропіну? Напишіть рівняння реакцій.

31. Назвіть речовини, що утворюються за повного каталітичного гідрування (нікелевий каталізатор, $160\text{--}180^\circ$) подвійних зв'язків наступних ненасичених сполук: а) *сим*-диізопропілетен; б) 2,3,5-три-метилгекс-2,4-дієн; в) 2,4-диметилпент-2-єн; г) *несимм*-диметилетилєн; г) ізопрєн $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$; д) *трет*-бутилєтєлєн; є) 2,2,3,5-тетраметилгекс-3-єн; є) 2-метилбут-3-єн; ж) 3-єтилокт-3-єн; з) 3-метил-нон-3-єн.

32. Складіть схему реакції взаємодії 2-бромбутану зі спиртовим розчином калій гідроксиду та вкажіть на особливості проведення реакції?

33. Напишіть структурні формули вуглеводнів і назвіть їх за правилами альтернативної номенклатури: а) симетричний *втор*-бутил етилєтєлєн; в) 2-метилпент-2-єн; б) 2,2-диметил-4-єтилгекс-3-єн; г) 2,5-диметилгекс-3-єн.

34. Напишіть рівняння реакцій отримання пропілену всіма відомими Вам способами.

35. Напишіть структурні формули та назвіть ізомери наступних ненасичених вуглеводнів: а) C_4H_8 ; б) C_5H_{10} ; в) C_6H_{12} . Скільки ізомерів вуглеводнів молекулярної формули C_6H_{12} мають третинні атоми Карбону?

36. Напишіть формули геометричних ізомерів наступних ненасичених вуглеводнів: а) 2,4-диметилпент-2-єну; б) *несимм*-диметилєтєлєну; в) ізопрєну $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$; г) *трет*-бутилєтєлєну; г) 2,2,3,5-тетраметилгекс-3-єну; д) 2-метилбут-3-єну.

Який із цих вуглеводнів слід назвати цис-, а який – транс-ізомером?

37. Яку сполуку можна отримати при дегідратації н-бутилового спирту $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--CH}_2\text{--OH}$? Яка проміжна речовина утворюється, якщо використовувати як дегідратуючий засіб сульфатну кислоту?

38. Назвіть п'ять способів виявлення подвійного зв'язку за допомогою якісних реакцій. Напишіть рівняння відповідних реакцій. Напишіть рівняння реакцій.

39. У схемі перетворень, що наведена нижче, вкажіть реагенти та умови проходження реакцій:



40. Запропонуйте метод очищення н-гексану (як розчинника для УФ спектральних вимірювань) від ненасичених сполук. Напишіть рівняння відповідних реакцій.

41. Проведіть озонування та розкладання озонідів водою таких сполук:

а) $\text{CH}_3\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{CH-CH}_2\text{-CH}_3$; б) тетраметилетилен;

в) $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH=CH-CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_3$.

42. За яких умов відбувається приєднання гідрогенброміду за правилом Марковнікова? Як змінюється механізм реакції у випадку приєднання за Карашем? Напишіть рівняння відповідних реакцій.

43. Яку речовину можна отримати при дегідrataції н-пентанолу $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$? Чи можливо при цьому утворення ізомерних речовин? Яка проміжна сполука утворюється, якщо для дегідратування використовувати сульфатну кислоту?

44. Які вуглеводні як основний продукт реакції утворюються при дегідrataції наступних спиртів: а) ізоамілового $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$; б) втор-бутилового $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$; в) трет-бутилового $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$; г) 2-метилпентан-3-ола $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_3$. Вкажіть, які каталізатори використовуються для дегідrataції та для спиртів якої будови легше проходить цей процес.

45. Отримайте 2,4-диметилпентен-2 дегідrataцією двох відповідних спиртів.

46. При нагріванні 3-бром-2-метилпентану зі спиртовим лугом утворюється ненасичений вуглеводень. Напишіть рівняння реакції та назвіть отриманий вуглеводень. Поясніть механізм цієї реакції. Який вуглеводень утвориться за цих умов виходячи із: а) йодистого ізобутилу; б) 3-бром-2,2-диметилпентану; в) 2-бромпентану; г) 4-бром-2,2-диметилпентану; д) 3-хлорпентану; е) 2-бром-2-метилбутану?

47. З яких галогеналканів при дії спиртового розчину лугу можна отримати 3,5-диметилгептен-3? Напишіть відповідні рівняння реакції.

48. Який алкен утворюється при дії спиртового розчину лугу на 3-бром-2,3-диметилпентан. Сформулюйте правило Зайцева.

49. Які реагенти потрібно використовувати, щоб синтезувати 2,2-диметилгексен-3 з наступних речовин: а) 3,4-дихлор-3,4-диметилгексану; б) $\text{CH}_3(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}(\text{OH})\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}_2\text{H}_5$, в) 3-бром-3,4-диметилгексану.

50. Які галоїдні алкіли або одноатомні спирти потрібно взяти як вихідні речовини для отримання наступних вуглеводнів (шляхом відщеплення HNaI або води): а) несимм-диметилетилен; б) триметилетилен; в) 3-метилгексен-1?

Лабораторне заняття № 7

Тема заняття: Ароматичні сполуки

Мета роботи: експериментально вивчити деякі методи синтезу і хімічні властивості ароматичних сполук.

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

Ароматичні вуглеводні (арени). Бензен і його гомологи: толуен, ксилени, кумен та інші. Номенклатура та ізомерія. Фізичні властивості і основні спектральні характеристики бензену.

Електронна будова бензольного кільця і хімічні властивості бензену: відносна стійкість до окиснення, схильність до реакцій заміщення. Уявлення про ароматичність, правило Хюккеля. Реакції ароматичного електрофільного заміщення: сульфування, нітрування, галогенування, алкілування, ацилювання. Уявлення про їх механізм електрофільного заміщення. Правила орієнтації (орієнтанти I і II роду, погоджена і неузгоджена орієнтація) та їх теоретичне обґрунтування.

Алкілбензени. Способи отримання з використанням алкілування і ацилювання, реакція Вюрца–Фіттига. Хімічні властивості алкілбензенів. Окиснення бічного ланцюга. Стирен, фенилацетилен.

Дифеніл- і трифенілметан. Дифеніл- і трифенілметанові барвники.

Дифеніл, способи його отримання, будова. Уявлення про вплив заступників на легкість взаємного обертання і міру копланарності системи. Терфеніл, кватерфеніл.

Нафтален. Номенклатура та ізомерія похідних нафталену, його електронна будова. Хімічні властивості нафталену. Тетралін, декалін.

Багоядерні лінійні і ангулярні сполуки. Антрацен, його будова та хімічні властивості. Фенантрен. Ізомерія і номенклатура похідних. Електронна будова й ароматичність. Поняття про природні сполуки з ядром фенантрени.

Полібензоли: пірен, перилен, коронен, гелицен, бензантрацен та бенз/а/пірен: поняття про канцерогенні сполуки.

Нітросполуки ароматичного ряду. Тротил.

Визначення аренів за допомогою якісних реакцій.

Досліди з ароматичними сполуками

Реактиви: бензен, толуен, нафтален, 0,1н. і 0,1-відсоткові розчини KMnO_4 , розчин бромів – 10-відсотковий в CCl_4 та свіжовиготовлений водний, тетрахлорметан, натрій карбонат, залізни ошурки, сульфатна кислота (конц.), нітратна кислота (конц.).

1. Отримання бензену. У пробірку вносять заздалегідь розтерту у фарфоровій ступці суміш з сухих (ретельно зневоднених) 0,5 г натрій бензоату (чи кальцій бензоату) і 1 г натронного вапна, додають приблизно 1 г залізних ошурків і, струшуючи, перемішують, закривають гумовою пробкою з газовідвідною трубкою, кінець якої опускають в 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 збирається масляниста рідина. Закінчуючи дослід, треба заздалегідь прибрати пробірку з холодною водою, а потім закінчити нагрівання пробірки з реакційною сумішшю. Опишіть запах рідини, її колір, дослідіть її горючість. Напишіть рівняння реакцій.

2. Горіння бензену. У фарфорову чашку внесіть 1–2 краплі бензену і підпаліть його (дослід проводите під тягою!). Напишіть рівняння горіння бензену. Чому бензен горить полум'ям, що коптить?

3. Дія на бензен бромної води і калій перманганату. У дві пробірки наливають по 0,5 мл бензену: в першу доливають 1 мл бромної води, в іншу – 1 мл 1-відсоткового водного розчину калій перманганату. Вміст пробірок енергійно струшують. Зробіть висновок відносно розчинності бензену у воді. У першій пробірці спостерігається перехід бром у з води у бензен. Чому бром краще розчиняється у бензені? Чи змінюється колір в пробірках? Чи ідуть хімічні реакції?

4. Окиснення толуену в лужному середовищі.

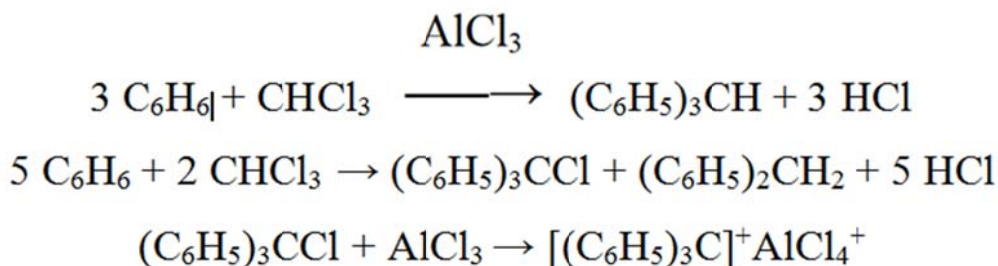
У пробірку поміщають суміш з 0,5 мл толуену і 0,5 мл 0,1-відсоткового розчину калій перманганату з содою. Суміш, постійно збовтуючи, нагрівають на водяній бані. Рожеве забарвлення розчину поступово зникає, перетворюючись на буре. Які продукти утворюються в результаті цієї реакції? Напишіть рівняння реакцій.

5. Окиснення бічних ланцюгів гомологів бензену KMnO_4 в кислому середовищі. У пробірку з 5 краплями води поміщають 1 краплю 0,1 н розчину KMnO_4 і 1 краплю конц. H_2SO_4 . Додають 1 краплю толуену $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ і, енергійно струшуючи, нагрівають над полум'ям пальника. Які зміни спостерігають під час нагрівання? Опишіть хімічний процес.

6. Отримання бромбензену (дослід проводять у витяжній шафі). У пробірку з 1 мл бензену додають 1 мл 10-відсоткового розчину бром у тетраклорметані і вносять на кінчику ножа трохи знежирених залізних ошурків. Суміш нагрівають на киплячій водяній бані впродовж 5 хвилин, а потім вміст пробірки виливають в склянку з водою. Бромбензен збирається на дні склянки у вигляді важкого маслянистого продукту. Наявність у масляного продукту атомів бром у можна встановити за реакцією Бейльштейна. Опишіть хімічний процес.

7. Отримання бензенсульфокислоти. У пробірку поміщають 0,5 мл бензену і 0,5 мл концентрованої сульфатної кислоти. Вміст пробірки нагрівають на водяній бані до отримання однорідного розчину, який потім виливають в пробірку з водою. Якщо сульфування закінчене, утворюється прозорий розчин. Напишіть відповідні хімічні рівняння.

8. Алкілювання бензену хлороформом у присутності алюміній (III) хлориду. Взаємодія супроводжується утворенням забарвлених продуктів: безбарвного трифенілметану і забарвленої комплексної солі трифенілметану. В процесі реакції іде зміна кольорів аж до коричневого. Реакція використовується для виявлення ароматичних сполук.



В пробірку до 1–2 мл зневодненого хлороформу додають 50–100 мг ароматичної речовини (якщо арен – рідка речовина то 3–4 краплі). Вміст пробірки ретельно перемішують досягаючи утворення розчину. Далі обережно вносять 0.5 г зневодненого хлористого алюмінію так, щоб частина його залишилася на стінках пробірки, змочених розчином аренау. В результаті реакції алкілювання з'являється забарвлення розчину і навколо кристалів AlCl_3 на стінках пробірки різних відтінків, що вказує на наявність арена. Через деякий час уся реакційна суміш забарвлюється у коричневий колір.

9. Нітрування толуену. У пробірку поміщають 3 краплі концентрованої сульфатної кислоти і 2 краплі концентрованої нітратної кислоти, додають 2 краплі толуену, обережно перемішують, струшуючи пробірку, впродовж 2–3 хвилин обережно нагрівають в полум'ї газового пальника або на електроплиті (із закритим нагрівальним елементом). Через деякий час вміст пробірки охолоджують, а потім виливають в пробірку, яка містить приблизно 10 крапель води. Струсивши вміст пробірки, обережно визначають запах продукту реакції – нітротолуен має запах, що нагадує запах гіркокого мигдалю. (Аналогічну реакцію можна провести з бенzenом, але треба мати на увазі, що реакція протікає повільніше, а синтезований нітробензен токсичніший за нітротолуен. Синтез **динітробензену** протікає в інших умовах (див. *лабораторну роботу № 11, дослід 2*).

10. Сублімація нафталену. У суху пробірку поміщають 0,5–1 г нафталену й обережно нагрівають нижню частину пробірки, доводячи нафтален до плавлення. На холодних стінках верхньої частини пробірки утворюються кристали нафталену. Поясніть явище. Воно фізичне чи хімічне?

11. Нітрування нафталену.

а) до 0,3–0,5 г нафталену, 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 в склянку з холодною водою. Продукт реакції – нітронафтален виділяється у вигляді жовтої маслянистої речовини, яка твердне при охолодженні;

б) в суху пробірку поміщають 2–3 кристалика нафталену, 5–6 крапель нітратної кислоти, 4–5 крапель сульфатної кислоти. Реакційну суміш нагрівають протягом 2–3 хвилин водяній бані. Гарячу реакційну суміш виливають у пробірку з холодною водою. Продукт реакції опускається на дно у вигляді оранжевої маслянистої рідини, яка твердне при збовтуванні.

Які ізомерні сполуки можуть утворитися у цих дослідах? Чому не варто мати надлишок нітратної кислоти? Напишіть рівняння реакцій.

12. Бромовання нафталену. У суху пробірку поміщають 0,1–0,2 г нафталену, додають 2 мл розчину броду в тетрахлорметані і енергійно струшують вміст пробірки. Нафтален поступово розчиняється в тетрахлорметані і бродується без нагрівання. Спостерігається зміна забарвлення розчину. У промитого масляного продукту наявність атомів броду встановити за реакцією Бейльштейна.

Аналогічну реакцію проводять в другій пробірці, але вміст пробірки нагрівають до кипіння. Бромовання нафталіну при нагріванні йде значно швидше. Які ізомерні сполуки можуть утворитися у цих дослідах?

Опишіть хімічні процеси, які протікають у вище наведених дослідах 1–12, визначте відмінності в хімічній поведінці аренів і раніше досліджених ненасичених сполук.

Контрольні питання та індивідуальні завдання

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

2. Напишіть структурні формули ізомерних вуглеводнів ряду бензену, що мають елементарний склад: а) C_8H_{10} , б) C_9H_{12} . Назвіть їх за правилами номенклатури IUPAC і раціональної номенклатури.

3*. Напишіть структурні формули наступних сполук:

1) м-ксилол; 2) аміббензол; 3) о-бутилтолуол; 4) п-метилстирол; 5) п-диізопропілбензол; 6) трифенілметан; 7) 1,2,3-триметилбензол; 8) етенілбензол; 9) м-хлорстирол; 10) α , β -дифенілетан; 11) пропенілбензол; 12) 1,3,4-трибромбензол; 13) мезителен; 14) кумол; 15) α -метилнафталін;

16) *симм*-триетилбензол; 17) *о*-нітро-толуол; 18) 1,5-диметилнафталін; 19) *втор*-бутилбензол; 20) 2-метилантрацен; 21) *о*-толуолсульфо кислоти; 22) 1,8-динітронафталін; 23) *п*-бромстирол; 24) β -метилнафталін; 25) *сим*-триетилбензол; 26) *п*-нітроетилбензол; 27) бензол-сульфохлорид; 28) етиловий естер бензолсульфо кислоти; 29) бензальбромід; 30) 1-нітро-2,4-дибромбензол; 31) 1,4-дигідрокси-нафтален; 32) 9,10-дибромантрацен.

4. Напишіть формули речовин: феніламіну, бензенкарбонової кислоти, 4-нітротолуену, 4-оксибензенкарбонової кислоти, вінілбензену (стирену), 1,2-диметилбензену, 1,4-дибромбензену, бензенсульфонової кислоти, нітробензену.

5. Напишіть структурні формули всіх ізомерів метилетилпохідних бензену. Назвіть їх за правилами номенклатури IUPAC і раціональної номенклатури.

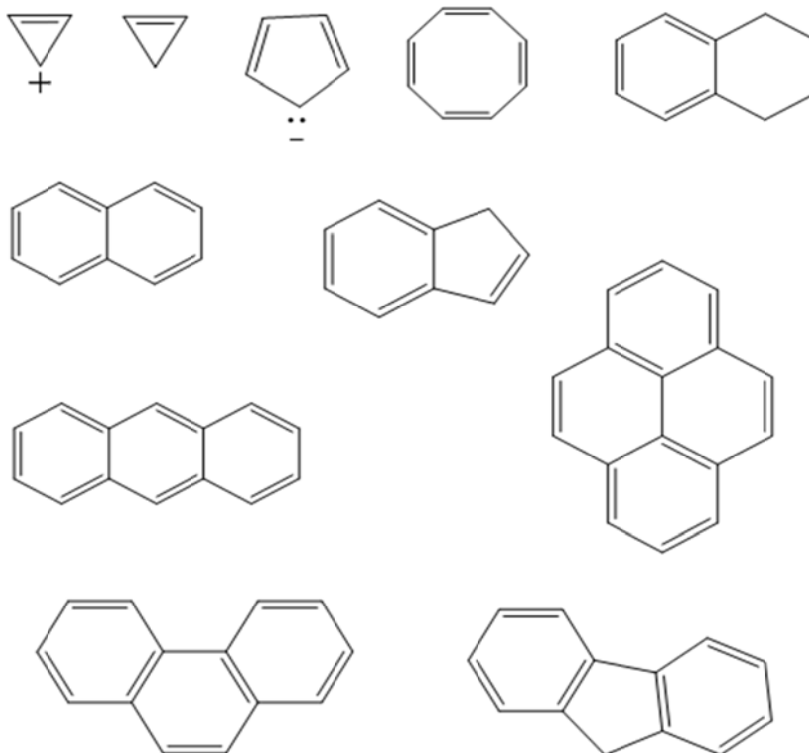
6. Напишіть структурні формули всіх можливих ізомерних: а) дибромбензену; б) трибромбензенів; в) тетрабромбензенів.

Дайте їм назви за правилами номенклатури IUPAC і раціональної номенклатури.

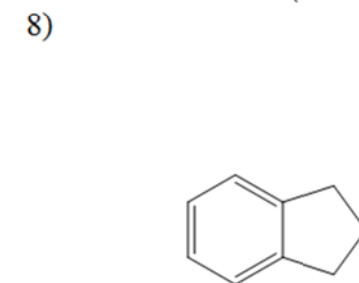
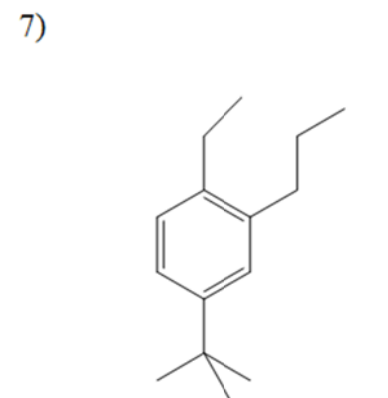
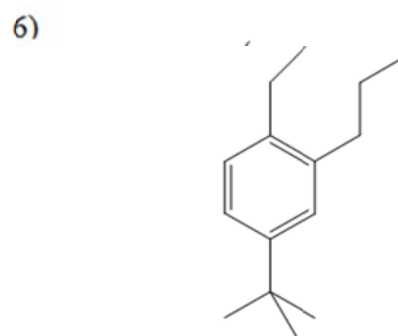
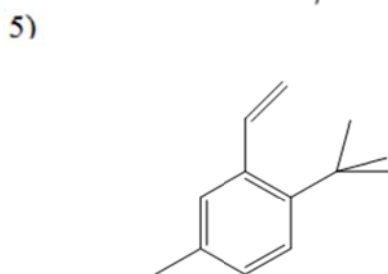
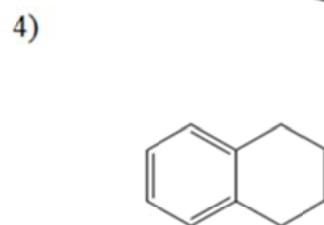
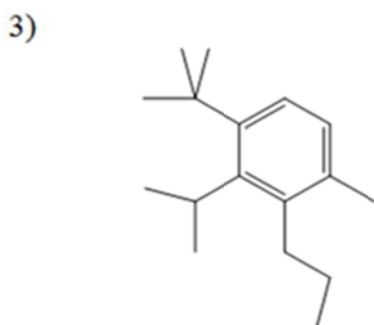
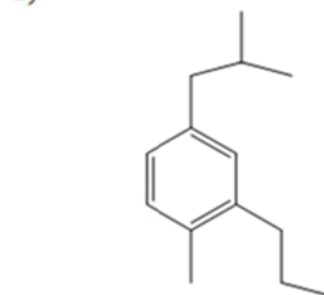
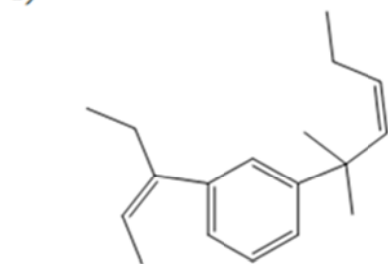
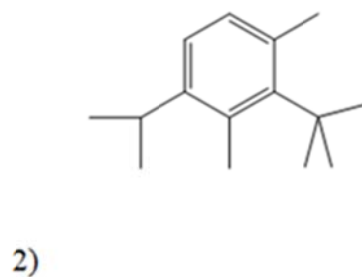
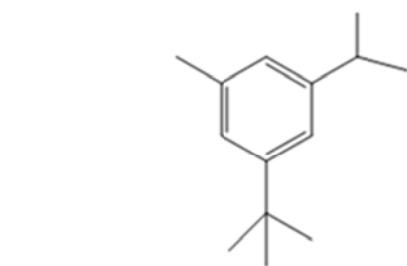
7. Якими якісними реакціями можна розрізнити бензен і толуен?

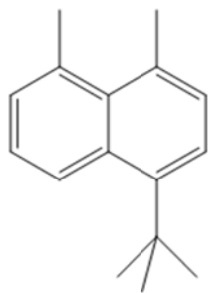
8. Чи можна в результаті дегідрування (ароматизації) *н*-гептана одержати сполуку, що проявляє ароматичні властивості? Описати процес дегідрування, вказати умови дегідрування та пояснити, які хімічні властивості ця сполука проявляє. Які вуглеводні можуть утворитися під час дегідрування (ароматизації) наступних сполук: а) циклогексану; б) 1-циклогексилциклогексену-1; г) *н*-октан.

9*. Які з наведених систем є ароматичними:

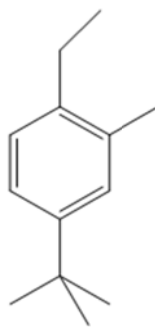


10*. Назвіть ароматичні сполуки за правилами номенклатури IUPAC і раціональної номенклатури, карбоновий скелет яких зображено нижче:

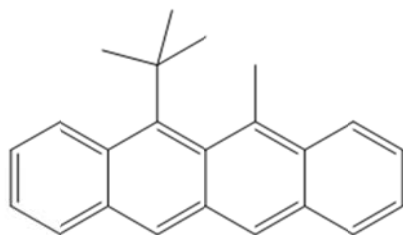




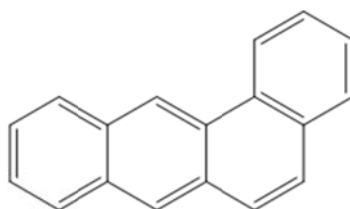
11)



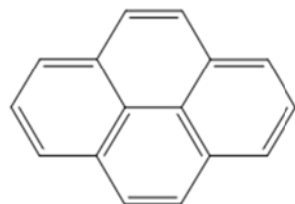
12)



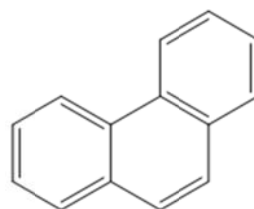
13)



14)



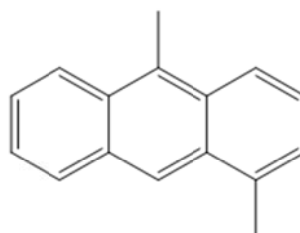
15)



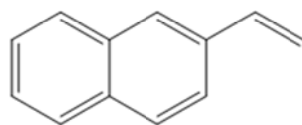
16)



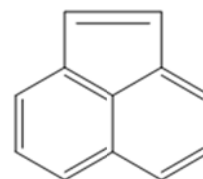
17)



18)

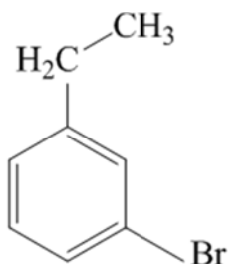


19)

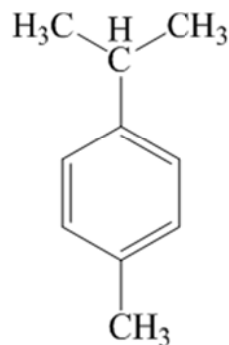


20)

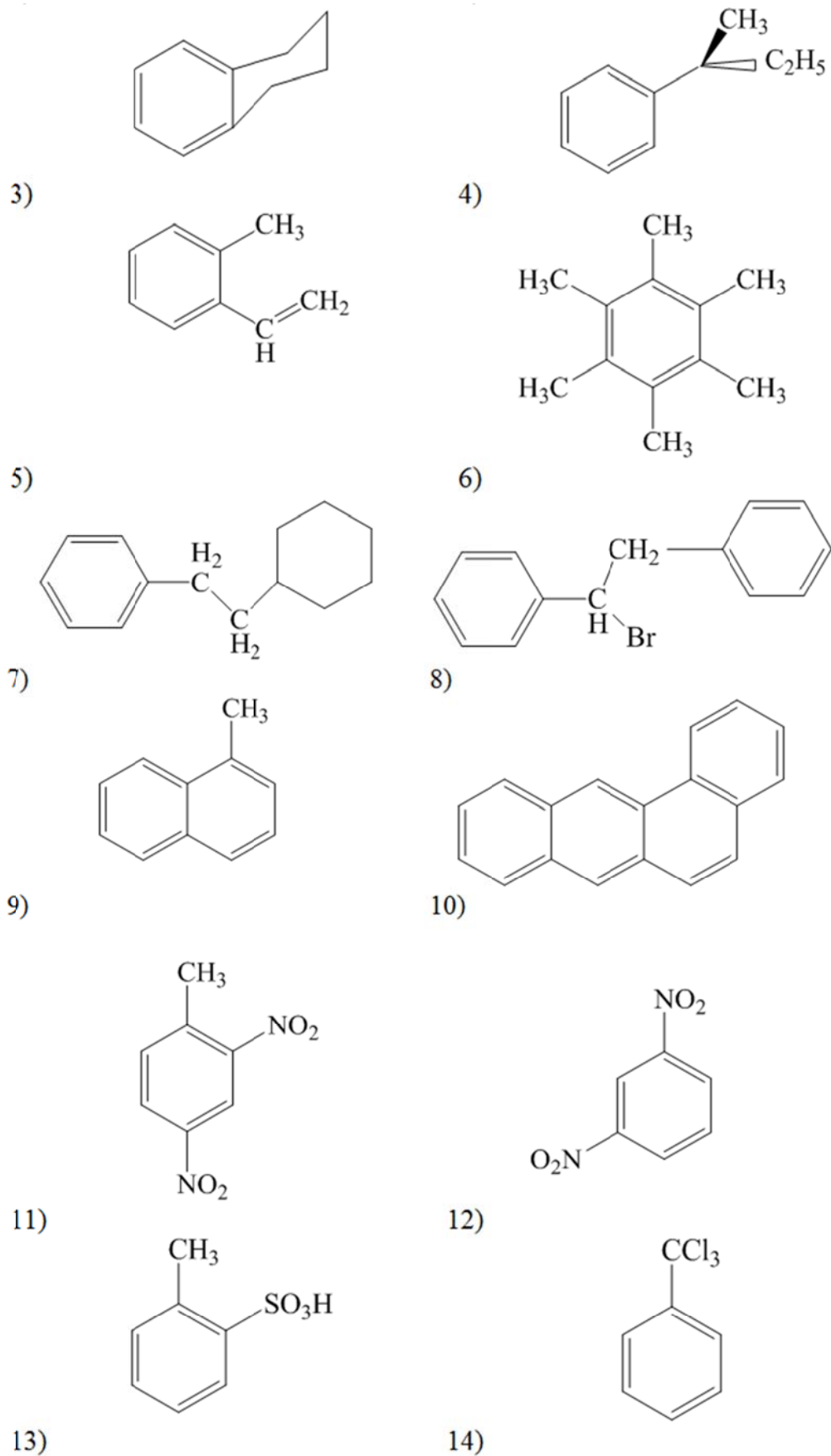
11*. Назвіть ароматичні сполуки за правилами номенклатури ІUPAC і раціональної номенклатури, структурні формули яких зображено нижче:



1)



2)



12. На прикладі реакції алкілювання бензену покажіть механізм електрофільного заміщення у ряді аренів.

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

14. Напишіть рівняння реакції нітрування етилбензену, хлорбензену, бензойної кислоти і фенолу.

15. Запропонуйте структурну формулу сполуки, що має брутто-формулу C_8H_8 , яка знебарвлює бромну воду, а також слабкий розчин калій перманганату, окиснюється до бензойної кислоти і легко полімеризується? Напишіть рівняння відповідних реакцій.

16. З якою метою додають концентровану сульфатну кислоту під час нітрування ароматичних сполук? За яким механізмом проходить реакція нітрування бензену? Напишіть рівняння реакцій, звернувши увагу на утворення проміжних частинок.

17. Порівняйте відношення бензену, бензенсульфокислоти й етилбензену до електрофільних реагентів. На прикладі реакції сульфування етилбензену покажіть механізм електрофільного заміщення у ряді аренів.

18. Поясніть причини орієнтації електрофільних реагентів у похідних бензену.

19*. Порівняйте відношення ряду ароматичних сполук до електрофільних агентів (назви сполук наведені за правилами раціональної номенклатури), **вказіть ряд їх активності** до вказаних електрофільних реагентів. Дайте назви вихідних сполук і продуктів реакції за правилами номенклатури IUPAC:

- а) бензол, нітробензол, бензойна кислота, анізол, фенол;
- б) хлорбензол, нітробензол, фенол;
- в) бензальдегід, бензол, нітробензол, толуол;
- г) бензол, етилбензол, бензойна кислота, анізол;
- ґ) хлорбензол, бензолсульфокислота, етилбензол;
- д) бромбензол, нітробензол, фенол, N, N-диметиланілін;
- е) нітробензол, бензойна кислота, ізопропілбензол;
- є) бензол, бензолсульфокислота, ізопропілбензол;
- ж) хлорбензол, бензолсульфокислота та етилбензол;
- з) бензол, хлорбензол, нітробензол, толуол;
- к) нітробензол, бензойна кислота, анізол;
- л) бензол, нітробензол, метилбензол, анізол, фенол;
- м) бензол, нітробензол, бензойна кислота, анізол;
- н) бензол, нітробензол, етилбензол, фенол, кумол;
- о) хлорбензол, нітробензол, фенол, фенетол, кумол.

20. Які вуглеводні утворюються при дії металевого натрію на суміш хлористого бензилу та бромистого етилу (назви наведені за правилами раціональної номенклатури)?

Наведіть рівняння та механізм реакції.

21. Яку будову має сполука загальної формули C_8H_6 , якщо вона знебарвлює бромну воду, утворює осад з аміачним розчином оксиду срібла, а при окисненні дає бензойну кислоту? Опишіть вказані хімічні процеси.

22. За яких умов можлива взаємодія аренів з нуклеофільними реагентами?

23. Опишіть способи отримання бромбензену і бромистого бензилу? Поясніть відмінність у рухливості галогену, який знаходиться у ароматичному ядрі та в бічному ланцюзі. Обґрунтуйте механізми реакцій цих сполук.

24. При нагріванні ацетону з концентрованою сульфатною кислотою утворюється мезитилен (1,3,5-триметилбензен). Які ароматичні вуглеводні можуть утворитися при аналогічному перетворенні з: а) метилетилкетон; б) диетилкетон. Напишіть схеми реакції.

25. Природа впливу замісників I та II роду на швидкість реакцій електрофільного заміщення з точки зору електронної теорії.

26. Напишіть рівняння реакції нітрування етилбензену, хлорбензену, бензенкарбонової кислоти та гідроксибензену.

27. Запропонуйте формулу сполуки загальної формули C_8H_8 , яка знебарвлює бромну воду, слабкий розчин марганцевокислого калію, окиснюється до бензойної кислоти та легко полімеризується?

28. Яким чином отримують моно-, ди- та тринітропохідні аренів? За яким механізмом відбувається реакція нітрування бензену? Які умови отримання динітробензенів, тринітротолуолу?

29. Порівняйте відношення бензену, бензенсульфо кислоти та етилбензену до електрофільних реагентів. На прикладі реакції сульфування етилбензену покажіть механізм електрофільного заміщення в ряді аренів.

30. Які хімічні властивості має хлорбензен? Навести відповідні хімічні рівняння. Яким способом можна добути хлорбензен та бромистий бензил? Поясніть відмінність у рухливості галогену, що знаходиться в ядрі бензену і в бічному ланцюзі. Зазначте механізм реакцій.

31. На прикладі реакції алкілювання бензену покажіть механізм електрофільного заміщення в ряді аренів. Які речовини використовуються для алкілювання? У чому відмінність механізму реакції для них?

32. За яких умов можлива взаємодія аренів з нуклеофільними реагентами? Навести приклади таких реакцій. Показати механізм такої взаємодії.

33. Складіть схему перетворення циклогексану в дифеніл, а потім в кватерфеніл.

34. При окисненні толуену (5-відсотковим розчином $KMnO_4$) утворюється бензенкарбонова кислота. Опишіть схему цього процесу. Які ароматичні кислоти утворюються при окисненні наступних речовин: а) п-нітро-метилбензену; б) 4-хлорстирену; в) о-ксилену; г) пропіл-бензену.

35. Яка будову може мати ароматичний вуглеводень $C_{10}H_{14}$, якщо під час його окислення утворюється кислота: а) C_6H_5COOH ; б) $1,2-C_6H_4(COOH)_2$. Напишіть можливі структури.

36. Порівняйте відношення бензолу, циклогексану, циклогексену та циклогексадієну до дії бромоводню та до дії окиснювачів.

37. Які сполуки утворюються під час алкілювання брометаном таких сполук: а) толуол; б) стирен; в) п-ксилен; г) м-ксилен; д) етилбензен.

38. Опишіть процеси електрофільного монобромовування (при заміщенні одного атома водню, пов'язаного з ароматичним ядром), наведених нижче речовин:

а) 1,4-діетилбензену; б) мета-ксилену; в) нітробензену; г) анізолу; д) бромбензену; е) ацетофенону.

39. За допомогою реакції Вюрца–Фіттіга отримаєте наступні вуглеводні:

- а) 4-етилтолуен;
- б) кумен;
- в) ізобутилбензен;
- г) 1,3-діетилбензен.

40. Отримайте ізобутилбензен із бензилмагнійброміду.

41. При нагріванні хлористого ізоаміла з бенzenом і алюмінієм (III) хлоридом утворюється переважно *трет*-амілбензен, а 1-хлорпропан в тих же умовах утворює ізопропілбензен. Які сполуки утворюються при нагріванні з хлористим алюмінієм таких сумішей:

- а) 1-хлорбутан з толуеном;
- б) хлорметилбензен з бенzenом;
- в) 1-пропанол з бенzenом;
- г) пропен з толуеном;
- д) бутен-1 з етилбенzenом;
- е) трихлорметан з бенzenом;
- ж) тетрахлорметан з бенzenом?

42. За високої температури під час проходження над каталізаторами етин утворює бензен.

Напишіть схему реакції. Яка речовина в цих умовах може утворитися із пропіну?

43. Якщо нагрівати ацетон в присутності концентрованої сульфатної кислоти, то утворюється 1,3,5-триметилбензен (мезитилен).

Напишіть схему реакції. Який арен повинен утворитися в цих умовах із метилетилкетону?

44. Запропонувати по два методи синтезу наступних ароматичних вуглеводнів (назви за раціональною номенклатурою):

а) м-ксилу; б) п-метилізопропілбензолу; в) алілбензолу; г) дибензилу; г) α, α -дифенілетану; д) ди(α -нафтил)метану.

45*). Покажіть механізм електрофільного заміщення аренів (назви за раціональною номенклатурою) на прикладі реакції:

- алкілювання бензолу;
- алкілювання анізолу;
- алкілювання етилбензолу;
- нітрування бензойної кислоти;
- алкілювання орто-ксилолу;
- галогенування толуолу;
- бромовання фенолу;
- сульфування бензойної кислоти;
- сульфування етилбензолу;
- алкілювання ізопропілбензолу;
- ацилювання анізолу;
- сульфування бензойної кислоти;
- ацилювання кумолу;
- ацилювання хлорбензолу;
- сульфування хлорбензолу;
- сульфування бензойної кислоти;
- ацилювання бензолу;
- нітрування бензальдегіду;
- формілювання та ацилювання диметиламінобензолу;
- формілювання анізолу;
- хлорування та формілювання анізолу;
- формілювання фенолу;
- ацилювання кумолу.

Опишіть та обґрунтуйте умови перебігу реакцій (розчинник, оптимальна температура, умови виділення ізомерів тощо).

Напишіть назви вихідних і отриманих сполук за правилами номенклатури IUPAC і раціональної номенклатури.

46. Які вуглеводні утворюються при дії металевого натрію (під час нагрівання) на суміш таких речовин (назви за раціональною номенклатурою):

- а) йодбензол і бромистий ізоаміл;
- б) хлористий бензил і іодистий пропіл;
- в) бромбензол і бромистий бензил.

47. Взаємодією з якими реагентами можна отримати із бензену такі сполуки:

- | | |
|---------------------------|-----------------------------|
| а) 2,5-дібромнітробензен; | е) 3-етилтолуен; |
| б) 3-бромнітробензен; | ж) бензенсульфо кислота; |
| в) 3-хлорнітробензен; | з) 1,3-дихлорбензен; |
| г) 2-хлорнітробензен; | и) 1-хлор-2,4-динітробензен |
| д) 4-хлорнітробензен; | |

48. За яких умов можливі такі багатостадійні перетворення:

а) хлорбензен $\rightarrow \dots \rightarrow$ пікринова кислота;

б) толуол $\rightarrow \dots \rightarrow$ 1,3,5-тринітробензен.

49. У яких умовах із толуолу можна отримати такі сполуки:

а) п-хлортолуол; в) хлористий бензилиден; б) бромистий бензил.

Опишіть процеси, вкажіть механізми реакцій.

50. Отримайте із бензену: а) о-, м- та п-бромнітробензоли; б) м-бромбензойну кислоту; в) 3,4-дихлорбензойну кислоту.

51. Проведіть реакцію озонування бензену, а потім озонід обробіть водою. Що утвориться в результаті реакції? Напишіть рівняння цих хімічних реакцій.

52. Сполука C_7H_7Cl , що утворюється із толуолу при опроміненні УФ світлом, легко гідролізується з утворенням C_7H_8O і при подальшому окисненні дає бензенкарбонову кислоту. Опишіть ці перетворення хімічними рівняннями та наведіть механізми цих процесів.

53. Напишіть рівняння реакції нітрування етилбензолу:

а) концентрованою нітратною кислотою на холоді;

б) розведеною нітратною кислотою під час нагрівання.

Вкажіть можливі ізомери мононітросполук. Розгляньте механізм реакції.

54. Які мононітропохідні утворюються під час електрофільного нітрування таких сполук: а) ізопропілбензолу; б) м-етилтолуолу; в) бензойної кислоти; г) бензолсульфо кислоти; ґ) анізолу; д) м-дихлорбензолу; е) бензолу? Вкажіть основний продукт реакції. Розташуйте вихідні сполуки у ряд за легкістю нітрування.

55. Встановіть будову речовини з молекулярною формулою C_7H_8 , якщо воно мононітрується концентрованою нітратною кислотою з утворенням нітросполуки $C_7H_7NO_2$ та окиснюється перманганатом калію до сполуки $C_7H_5NO_4$, легко розчинної у лугах.

56. Визначте будову речовини $C_7H_7NO_2$, хлорування якої надлишком хлору при нагріванні призводить до утворення сполуки $C_7H_4NO_2Cl_3$, яка при гідролізі утворює п-нітробензойну кислоту.

57. Які речовини утворюються при моноссульфуванні наступних сполук: а) пропілбензену; б) нітробензену; в) бензенсульфо кислоти; г) хлорбензену; ґ) 1-хлор-2-нітробензену; д) п-ксилену; е) фенолу; є) нафталену?

58*. Складіть схеми та напишіть відповідні хімічні рівняння перетворення бензену в:

а) ізомерні хлорбензенсульфо кислоти;

б) 3-бром-5-нітробензенсульфо кислоту;

в) 3-хлор-5-нітрофенол;

г) 4-хлор-3-нітробензенсульфо кислоту;

ґ) 2-бром-5-нітробензенсульфо кислоту.

59. Складіть схему та напишіть відповідні хімічні рівняння перетворення толуену у:

- а) всі можливі сульфобензойні кислоти;
- б) 3-бром-4-толуолсульфо кислоту;
- в) 4-нітро-2-сульфобензойну кислоту;
- г) 4-хлор-3-сульфобензойну кислоту;
- г) 5-бром-2-толуолсульфо кислоту;
- д) 4-сульфо-2-хлорбензойну кислоту;
- е) тозилхлорид.

60. Встановіть будову сполуки $C_7H_8SO_3$, якщо при окисненні перманганатом калію дає сульфобензойну кислоту, а при сплавленні з лугом – о-крезол? Складіть схему та напишіть відповідні хімічні рівняння перетворення бензенсульфо кислоти у такі речовини:

- а) бензен;
- в) бензенсульфохлорид;
- б) фенол;
- г) бензенкарбонову кислоту.

Лабораторне заняття № 8

Тема заняття: Гетероциклічні сполуки

Мета роботи: експериментально ознайомитися з деякими методами синтезу і хімічними властивостями п'яти- і шестичленних гетероциклів.

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

Гетероциклічні сполуки. Тричленні та чотиричленні гетероцикли. Азиридин. Оксирани (α -оксиди, епоксиди), їх одержання, хімічні властивості: ізомеризація, взаємодія з гідрогенгалогенідами, водою, спиртами, амоніаком і амінами. Використання епоксидів для утворення полімерних матеріалів, поверхневоактивних сполук.

П'ятичленні гетероцикли з одним гетероатомом (фуран, тіофен, пірол). Загальні методи синтезу і взаємоперетворень (Юр'єв). Залежність ступеня ароматичності від природи гетероатома і його вплив на особливості взаємодії гетероциклу з електрофілами. Порівняльна характеристика хімічних властивостей фурану, тіофену, піролу та бензолу. Реакції гідрування. Реакції електрофільного заміщення в ряду п'ятичленних гетероциклів: нітрування, сульфування, галогенування, ацилювання, формілювання.

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. Алкалоїди, що містять п'ятичленні гетероцикли.

П'ятичленні гетероцикли з атомами Нітрогену, Оксигену і Сульфуру. Піразол, імідазол, тріазолі, тетразол, оксазол, тіазол.

Шестичленні гетероцикли з одним гетероатомом. Піридин та його гомологи (номенклатура та ізомерія похідних). Ароматичність і основність піридинового циклу. Хімічні властивості. Реакції нуклеофільного заміщення водню [реакція Чичибабіна – α -амінування (у відношенні до піридинового атома Нітрогену) азаароматичних сполук (піридин, бензімідазол, та інші) дією амідів лужних металів у рідкому амоніаку або в ароматичних діалкіламінах] і атомів галогену.

Хінолін, ізохінолін.

Шестичленні азотні гетероцикли з двома гетероатомами. Піримідин, урацил, цитозин, тимін. Пурін як конденсована система імідазолу і піримідину. Кофеїн, сечова кислота, похідні сечової кислоти.

Оксигенвмісні гетероцикли. α -Пірон, γ -пірон та конденсовані оксигенвмісні гетероцикли: кумарин, хромон, флавіон

Визначення гетероциклічних сполук за допомогою якісних реакцій.

Хімічні властивості гетероциклічних сполук

Реактиви: піридин, водний розчин натрій карбонату, 1-відсотковий водний розчин калій перманганату, водний розчин 0,1 н розчин ферум(III) хлориду, амоніак (концентрований розчин), слизова кислота, амонійна сіль слизової кислоти, тіофен, хінолін, ізатин, фталевий ангідрид, резорцин, флуоресцеїн, бромна вода, концентровані сульфатна, нітратна та хлоридна кислоти, 10-відсотковий розчин натрій гідроксиду, калій (чи амоній) роданід, 10-відсотковий купрум(II) сульфату, розчину ферум(III) хлорида, 0,1-відсотковий спиртовий розчин токоферолу, пентозанвмісна сировина, індикаторний папір (лакмусовий, бромтимоловий синій), фільтрувальний папір, клаптики шовку, чашка Петрі (чи годинникове скло).

1. Отримання фурану і якісна реакція його виявлення. У суху пробірку вносять 0,5–1 г слизової кислоти і нагрівають її до розкладання. Органолептично виявляють і запам'ятовують запах фурану, який виділяється. Якісно фуран можна визначити за допомогою соснової тріски, змоченої концентрованою хлоридною кислотою, піднесеною до отвору пробірки у момент нагрівання. Вона забарвлюється в зелений колір.

Опишіть хімічні процеси.

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, приготуваного шляхом нанесення на нього суміші аніліну та льодяної оцтової кислоти (у співвідношенні 1:1). Напишіть рівняння гідролізу пентозанвмісної сировини і перетворення пентоз у фурфурол. Яким чином можна отримати чистий фурфурол?

3. Якісні реакції на фурфурол:

а) на чашці Петрі (годинниковому склі) змішують краплю щойно очищеного аніліну (найкраще очищення досягається перегонкою з водяною парою; чистий фурфурол – масляниста рідина світло-солом'яного кольору) з однією краплею концентрованої оцтової кислоти (1:1). Отриманим розчином змочують смужку фільтрувального паперу і на цей папір наносять краплю фурфуролу. Поява рожево-червоного кольору на папері пов'язана з утворенням продукту конденсації. Які речовини утворюються в результаті реакції?

Напишіть відповідні хімічні рівняння;

б) на чашці Петрі (годинниковому склі) поміщають 4–5 крапель свіжовиготовленої фуксинсульфітної кислоти, додають 1 краплю розчину

фурфуролу і реакційну суміш ретельно перемішують скляною паличкою. Через деякий час з'являється рожеве забарвлення суміші.

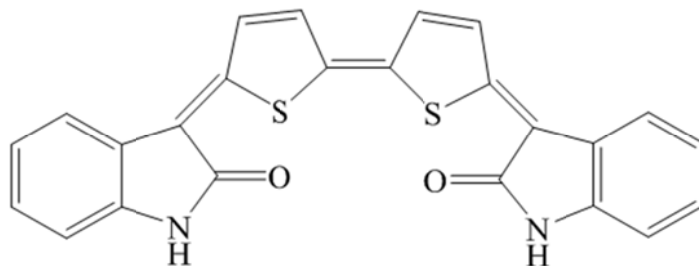
Поясніть явища, напишіть відповідні хімічні рівняння.

4. Окиснення фурфуролу. На чашці Петрі змішують 1 краплю щойно очищеного фурфуролу з 1 краплею аміачного розчину аргентум оксиду. З'являється чорна пляма як результат виділення вільного срібла. Опишіть хімічний процес.

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-помаранчеві кристали 2,4-динітрофенілгідразону.

Напишіть рівняння реакції.

6. Якісна реакція на тіофен (індофенова реакція). Краплю тіофену вносять в суху пробірку, додають 2 краплі концентрованої сульфатної кислоти і краплю (чи кристал) ізатину. З'являється інтенсивне темно-синє забарвлення суміші у зв'язку з утворенням специфічного барвника.



7. Отримання піролу і його виявлення. У суху пробірку вносять близько 0,5 г амонійної солі слизової кислоти. При її відсутності в пробірці змішують відповідну кількість слизової кислоти і концентрованого розчину аміаку (приблизне співвідношення 3:5), нагрівають до повного випарування, додатково вносять 1 мл розчину амоніаку і випаровують досуха. Внесену сіль або залишок від вказаної вище процедури нагрівають до розкладання, яке супроводжується спінюванням і виділенням піролу.

Органолептично виявляють і запам'ятовують запах піролу, який виділяється. Якісно пірол можна виявити за допомогою соснової тріски, змоченої концентрованою хлоридною кислотою, піднесеної до отвору пробірки у момент нагрівання. Тріска забарвлюється в яскраво-червоний колір. Напишіть відповідні рівняння реакції.

8. Якісна реакція на піридин. У пробірку вносять 10 мл 1-відсоткового розчину піридину, додають 1 краплю 10-відсоткового купрум(II) сульфату, перемішують і додають 1 краплю 20-відсоткового розчину амоній (чи калій) роданіду.

Випадає зелений осад комплексної сполуки – $[\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})(\text{SCN})_2]$. Напишіть рівняння реакції та структурну формулу комплексної сполуки.

9. Основний характер піридину.

а) в пробірку вносять 1 краплю піридину і 5 крапель води. Утворюється прозорий розчин, рН якого визначають індикаторним папером (червоним лакмусовим – перехід при рН 5,0–8,0, бромтимоловим синім – перехід при рН 6,0–7,6).

Поясніть спостережувані явища, напишіть рівняння відповідних реакцій;

б) в пробірку вносять 2 краплі розчину піридину з попереднього досліду і додають краплю розчину ферум(III) хлориду. Поясніть причину випадання осаду ферум(III) гідроксиду. Напишіть рівняння хімічних реакцій.

10. Стійкість піридину до дії окисників У чисту пробірку (заздалегідь очищену хромовою сумішшю або нагріванням з розчином калій перманганату від сорбованих склом органічних речовин) вносять 1 краплю розчину піридину, 1-відсоткового розчину калій перманганату і 1-відсоткового розчину натрій карбонату. Вміст пробірки перемішують і нагрівають. Колір реакційної суміші не змінюється.

Поясніть операції досліду.

11. Основні властивості хіноліну. У пробірку вносять 2 краплі хіноліну і по краплях, до повного розчинення хіноліну, додають концентровану хлоридну кислоту (близько 3–4 крапель). До розчину гідрохлориду хіноліну додають 3–4 краплі 10-відсоткового натрій гідроксиду. Виділяється важка крапля вільного хіноліну.

Поясніть хід досліду.

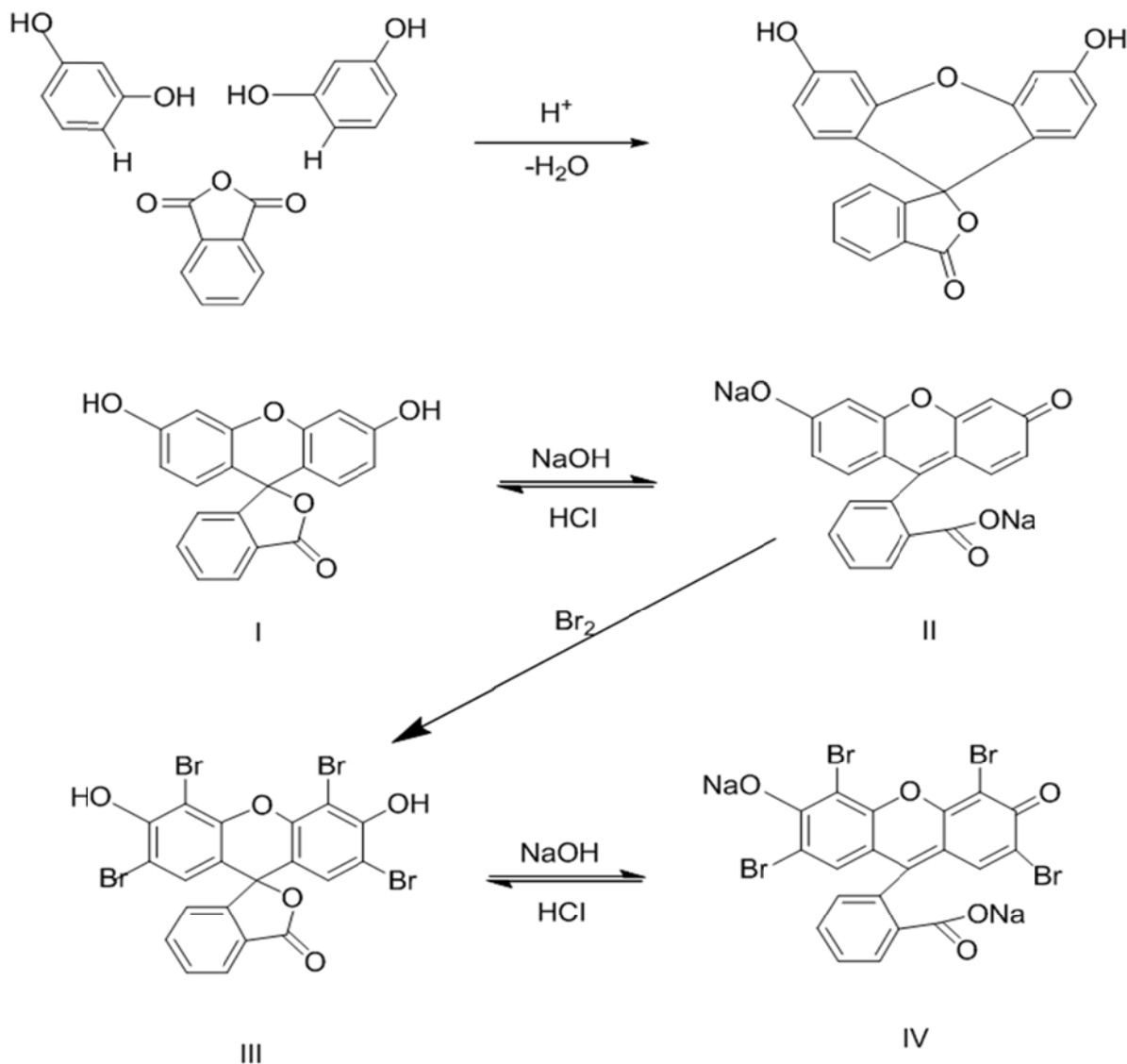
12. Дія окисників на хінолін. У пробірку вносять 1 краплю водного розчину хіноліну і додають по 1 краплі розчину калій перманганату і розчину натрій карбонату. Вміст пробірки нагрівають в полум'ї газового пальника. Фіолетове забарвлення розчину зникає. Поясніть хід процесу, зважаючи, що при цьому утворюється 2,3-піридиндикарбонова кислота.

13. Отримання флуоресцеїну та еозину.

У суху пробірку вносять ретельно розтерту і перемішану суміш фталевого ангідриду (0,05–0,1 г) і подвійної кількості 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, в пробірку додають 5–10 крапель води до утворення оранжево-червоного розчину флуоресцеїну (I). У іншу пробірку відбирають 1–2 краплі розчину, додають воду і з частинами цього розчину проводять досліди, додаючи кислоту і луг. Поясніть, чому в лужному середовищі розчин флуоресцеїну (II) має інтенсивну флуоресценцію.

У пробірку вносять 2–3 краплі початкового оранжево-червоного розчину флуоресцеїну, додають 3–5 крапель насиченого водного розчину бром. Випадає жовтий осад тетрабромфлуоресцеїну. Через деякий час вміст пробірки нагрівають до розчинення осаду еозину, після охолодження додають

2–3 краплі розчину натрій гідроксиду, 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. Визначають відношення барвника до рН середовища.



14. Синтез флуоресцеїну (мікросинтез). У тигель (фарфоровий або металевий) поміщують суміш розтертих в порошок 0,15 г фталевого ангідриду і 0,2–0,25 г резорцину, тигель нагрівають на піщаній бані (контроль температури бані – 180 °С). До розплавленої суміші додають порціями впродовж 5 хвилин 0,1 г безводного цинк хлориду, після чого температуру бані піднімають до 210 °С і витримують близько 1 години. Темно-червоний твердий розплав, який утворився в тиглі, дістають з тигля, переносять у пробірку, залишки продукту змивають 2,0–2,5 мл теплою 3–4-відсотковою розчином хлоридної кислоти, змив додають до плаву, на пробірку встановлюють високий повітряний холодильник і суміш кип'ячать впродовж 10–15 хвилин. Нерозчинний в цих умовах осад флуоресцеїну фільтрують, ретельно промивають на скляному фільтрі водою і сушать.

Флуоресцеїн – аморфний порошок жовтого кольору ($T_{пл} = 315\text{ }^{\circ}\text{C}$), розчинний в гарячій мурашиній (чи оцтовій) кислоті, метанолі і нерозчинний у воді. У лужному середовищі розчин флуоресцеїну має інтенсивну флуоресценцію.

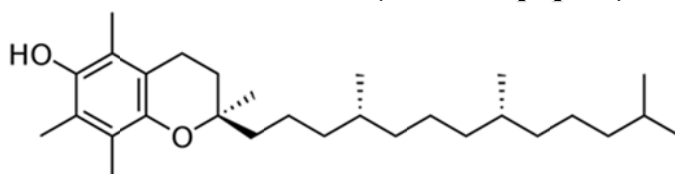
15. Бромовання флуоресцеїну – мікросинтез еозину (тетрабром-флуоресцеїну). У колбу Ерленмейера (місткістю 50 мл) до суспензії 0,2 г флуоресцеїну в 1,0 мл етилового спирту, що перемішується на магнітній мішалці, обережно по краплям (впродовж 20–30 хвилин) додають 0,18 мл бромової води (використати мікропіпетку; ТБ – тяга!!!). Флуоресцеїн розчиняється, але згодом починає випадати осад менш розчинного еозину. Перемішування зупиняють і реакційну суміш залишають на 1,5–2 години. Надлишок бромової води слід нейтралізувати, для чого при перемішуванні додають (по краплям) концентрований розчин тіосульфату натрію.

Осад еозину фільтрують за зниженого тиску з використанням хімічної воронки і «цвяха», промивають етиловим спиртом 1–2 рази порціями по 0,5–1 мл, водою і сушать – спочатку на повітрі, а потім – в сушарці за температури 100–110 °С.

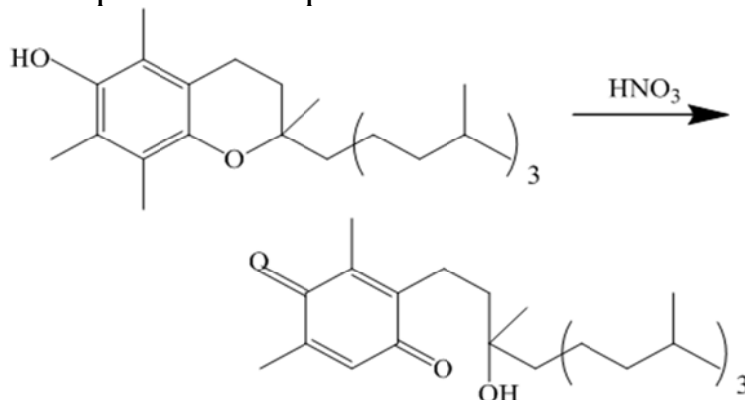
Вихід сирого цільового продукту близько 0,3 г.

Еозин (2,4,5,7-тетрабромфлуоресцеїн – кристалічна речовина червоного кольору, розчинна в етанолі, оцтовій кислоті, нерозчинна у воді. При нагріванні розкладається ($T_{пл.}$ 295–296 °С – з розкл.). Розчин еозину інтенсивно-рожевого кольору з жовто-зеленою флуоресценцією. Еозин відноситься до групи ксантенових барвників. Може служити індикатором рН.

16. Якісна реакція на вітамін Е (α-токоферол).



При дії нітратної кислоти на токоферол відбувається його окиснення до сполуки хіноїдної будови – α -токоферилхінона, розчини якого характеризуються червоним забарвленням

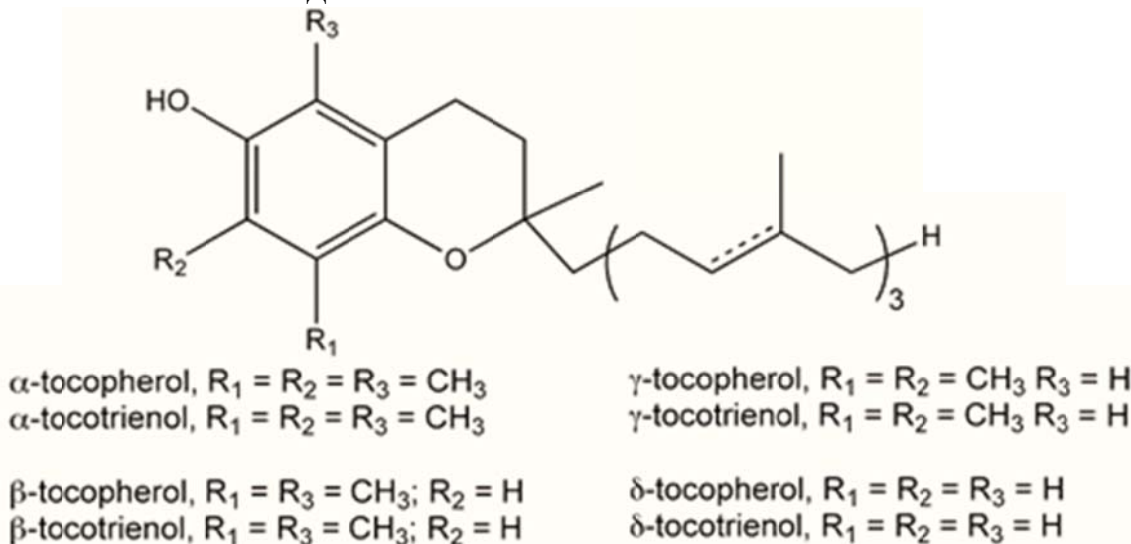


У суху пробірку вносять 0,1 мл (приблизно 4 краплі) спиртового розчину вітаміну Е з масовою часткою 0,1 %, додають подвійну кількість

концентрованої нітратної кислоти і енергійно перемішують. При перемішуванні утворюється емульсія, яка через деякий час стає червоною, а після розшарування забарвлення залишається у верхньому шарі.

17. Якісні реакції на вітамін Е.

Вітамін Е – група жиророзчинних біологічно активних речовин (токоферолі та токотрієнолі), що проявляють в організмі тварин та людини свої антиоксидантні властивості:

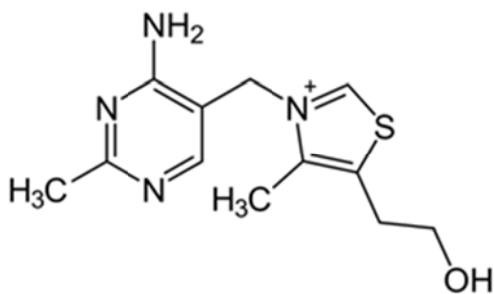


а) реакція з нітратною кислотою. Під час взаємодії з HNO_3 токоферол окислюється до хіноїдної сполуки, що має червоний колір. До 4–5 крапель 0,1 % спиртового розчину токоферолу додати подвійну кількість крапель концентрованої нітратної кислоти. При струшуванні реакційна суміш поступово забарвлюється в червоний колір. При стоянні забарвлення переходить у верхній шар;

б) реакція з ферум(III) хлоридом. У суху пробірку до 4–5 крап. 0,1 % спиртового розчину токоферолу додати 0,5 мл розчину ферум(III) хлориду та перемішати. Під час нагрівання реакційна суміш забарвлюється в червоний колір.

18. Якісні реакції на вітаміни групи В.

Тіамін (вітамін В₁, аневрин) – водорозчинний вітамін, який впливає на енергетичний метаболізм; передавання нервових імпульсів у мозок; метаболізм нейромедіаторів (ацетилхоліну та серотоніну); синтез колагену та інших білків:

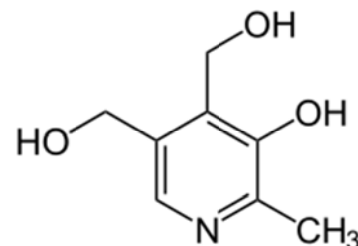


а) реакція з діазореактивом. Підготовка реактиву: до 5 крапель лужного розчину сульфанілової кислоти додають таку ж кількість 5 % розчину нітриту натрію.

До розчину діазореактиву додають невелику кількість тіамін хлориду і 5–7 крапель 10 % карбонату натрію. Рідина забарвлюється в рожевий колір.

Якісна реакція на вітамін В₆.

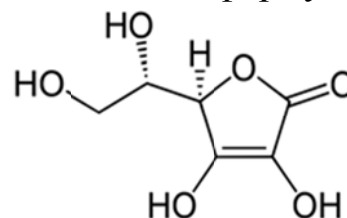
Піридоксин є формою вітаміну В₆, який зазвичай міститься в їжі та використовується як харчова добавка для лікування та профілактики дефіциту піридоксину, сидеробластичної анемії, піридоксиназалежної епілепсії, певних метаболічних розладів, побічних ефектів або ускладнень застосування ізоніазиду та деяких видів отруєнь грибами.



Рівні об'єми 1 % розчину вітаміну В₆ та 1 % розчину Феруму(III) хлориду вносять в пробірку та перемішують. Реакційна суміш має червоне забарвлення.

19. Якісні реакції на вітамін С.

Аскорбінова кислота – гамма-лактон 2,3-дегідро-L-гулонової кислоти, **вітамін С** відносять до водорозчинних вітамінів. Хімічна формула C₆H₈O₆. Міститься в свіжих фруктах (яблука, сливи, персики тощо) та овочах.



Підготовка соку для аналізу: картоплину або листя капусти розтерти у ступці, додати 10 мл води та профільтрувати.

а) для порівняння для реакції потрібно: у дві пробірки внести по 1 мл дистильованої води і 2 краплі 0,1-відсоткового розчину йоду в йодиді калію. В одну пробірку додати 1 мл дистильованої води, а в другу – 1 мл фільтрату. У другій пробірці реакційна суміш втрачає забарвлення внаслідок окиснення аскорбінової кислоти до дегідроаскорбінової кислоти і відновлення йоду до ІІ;

б) для порівняння для реакції потрібно: в одну пробірку налити 1 мл води, а в другу – фільтрат. В кожен пробірку додати по 1 краплі насиченого розчину K₃[Fe(CN)₆], потім по 1 краплі 1 % розчину ферум(III) хлориду і підкислити 5 краплями хлоридної кислоти. При наявності дегідроаскорбінової кислоти K₃[Fe(CN)₆] відновлюється до K₄[Fe(CN)₆], який з йонами Феруму(III) утворює блакитний колір берлінської лазури. В контрольній пробірці спостерігається буре забарвлення.

Оформіть звіт про виконання дослідів лабораторної роботи № 8, опишіть хімічні перетворення п.п. 1–19 і проведіть аналіз отриманого досліду з вивчення хімічних властивостей п'яти- і 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. Напишіть структурні формули таких гетероциклічних сполук:
а) 3-бромфурану; б) 2,5-диметилпіролу; в) 2-хлортіофену; г) 3-метилпіролу.
6. Напишіть структурні формули таких гетероциклів:
а) β, β' -диметилфурану; б) 3,5-диметилфуран-2-карбонової кислоти.
7. Напишіть структурні формули гетероциклічних сполук:
а) 1-метил- α , β -діетилпіролу; б) бензотіофену.
8. Напишіть структурні формули всіх можливих ізомерів:
а) метилфурану; б) диметилтіофену; в) метилпіролу. Назвіть запропоновані вами ізомери.
9. Напишіть структурні формули таких гетероциклів:
а) 2-амінофурану; б) 3-нітропіролу; в) 2,4-дибромпіролу; г) 3(5)-метилпіразолу; д) 3-меркапто-1,2,4-триазолу.
10. Напишіть структурні формули таких сполук:
а) фурфуролу; б) піразолу; в) α -метилпіролу; г) бензпіролу; д) α , β -дигідрофурану.
11. Опишіть взаємодію піридину, хіноліну та їх гомологів з окисниками.
12. Наведіть рівняння хімічних процесів, які демонструють основні методи синтезу, дають уявлення про електронну будову, ароматичні та хімічні властивості: а) тіофену; б) піридину; в) піролу; г) індолу; д) хіноліну.
13. Які спільні риси мають нафталін і хінолін?
14. Чим пояснюється основний характер піролу, піридину і хіноліну?
15. Які кольорові реакції для гетероциклічних сполук Вам відомі? Наведіть відповідні рівняння хімічних процесів для п'ятичленних гетероциклів?
16. Напишіть схему отримання фурану з сировини природного походження. Опишіть умови, в яких відбувається ця реакція.
17. Напишіть рівняння реакцій гідратування:
а) фурану; б) 2-етилфурану; в) тіофену; г) 2, 5-диметилтіофену; д) 3-диметилпіролу.
Назвіть продукти, що утворюються.

18. Наведіть реакції, які відрізняють бензен від піролу та піридину. Напишіть рівняння реакцій піролу з такими речовинами:

а) хлоридна кислота; б) металевий натрій; в) амід натрію.

19. Покажіть особливості реакційної здатності 2-метилпіридину. Запропонуйте схему утворення 1-(2-піридил)-2-фенілетану.

20. Запропонуйте схему перетворення фурану на феніловий естер 5-бромфуранкарбонової кислоти.

21. Наведіть реакції, які відрізняють бензен від піролу. Запропонуйте схему перетворення піролу в 4-нітробензоїлпірол.

22. Які природні сполуки, що містять ядра бензену і піролу, Вам відомі?

23. Порівняйте відношення бензену, нітробензену, фенолу та піридину до електрофільних реагентів.

24. Запропонуйте схему синтезу 5-нітрофурфуролу та опишіть його хімічні властивості.

25. Описати реакції Дільса–Альдера за участю фурану та фурфуролу. В якості дієнофілів використати акролеїн, малодинітрил, малеїновий ангідрид та бензохінон.

26. Запропонуйте ланцюг перетворень α -піколіну в ізонікотинову кислоту. Які хімічні реагенти використовуються при цьому? Деталізуйте умови протікання процесів.

27. Напишіть рівняння реакцій взаємодії фурфуролу із а) Ag_2O ($\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$); б) NH_2OH ; в) HCN ; г) H_2 (Ni) д) NH_3 ; е) семікарбазидом, є) фенілгідрaziном, ж) бісульфітом натрію. Чи може цей альдегід зазнавати альдолізації? Що являє собою реакція Канніццаро?

28. Наведіть реакції, які відрізняють фуран від піролу та піридину.

29. Запропонуйте схему перетворення фурану у 2-фенілфуран. На цьому прикладі покажіть механізм реакції арилювання гетероциклів.

30. Запропонуйте схему синтезу 5-нітротіофену і опишіть його хімічні властивості.

31. Порівняйте основні властивості піперидину і піридину.

32. Покажіть особливості реакційної здатності 2-метилхіноліну.

33. Запропонуйте схему перетворення піролу в 4-нітробензоїлпірол.

34. Запропонуйте схему перетворення фурфуролу в 2-фуроїлфуран.

35. Запропонуйте схему перетворення фурфуролу в фурфуриловий спирт.

36. Запропонуйте схему синтезу 5-нітрофурфуролу та опишіть його хімічні властивості.

37. Запропонуйте схему синтезу 2-бензоїлпіролу.

38. Наведіть реакції, які відрізняють бензен від піридину. Запропонуйте схему утворення 1-(2-піридил)-2-фенілетану.

39. Порівняйте відношення бензену, нітробензену, анізолу та фурану до електрофільних реагентів. На прикладі реакції ацилювання бензену та

фурану покажіть механізм електрофільного заміщення в ряді аренів та гетаренів.

40. Порівняйте відношення бензену, нітробензену, анізолу, фенолу, фурану, піролу та тіофену до електрофільних реагентів. На прикладі реакції формілювання покажіть механізм електрофільного заміщення в ряді вказаних сполук.

41. Якими хімічними властивостями можна відрізнити бензиловий спирт та 2-гідроксиметилфуран. На прикладі реакції формілювання 2-гідроксиметилфурану покажіть механізм електрофільного заміщення. Як значно простіше одержати 5-гідроксиметилфурфурол, використовуючи природні продукти?

42. На прикладі реакції бромовання порівняйте відношення бензену, нітробензену, бензойної кислоти, анізолу, фенолу, фурану та піридину до електрофільних реагентів.

43. У якому валентному стані знаходяться гетероатоми та атоми Карбону в молекулах піролу, фурану, тіофену? Чому ці системи виявляють ароматичні властивості? Для яких із них характерні властивості дієнів?

44. Які дикарбонільні сполуки потрібно взяти, щоб при дегідратації (або спільній дегідратації з амоніаком або аміном) отримати такі речовини: а) 2,5-диметилфуран; б) 3,4-диметилпірол; в) 1,2,5-триметилпірол; г) 3,5-диметилтіофен; д) 2,3,5-трифенілтіофен?

45. Запропонуйте схему перетворення метилбурштинової кислоти в 3-метилпірол.

46. Які гетероциклічні сполуки можна отримати при нагріванні:

а) цукрової кислоти; б) її амонійної солі?

47. Запропонуйте приклад синтезу похідного піролу реакцією Кнорра.

48. Які із нижче вказаних гетероциклів найбільш легко вступають в реакцію з електрофільними реагентами:

а) пірол; в) α -метилпірол; б) 2-нітропірол; г) 2-піролкарбонова кислота?

49. Як за допомогою реакції Юр'єва отримати 2-метилтіофен, 2-метилпірол, 1-феніл-2-метилпірол?

Напишіть рівняння реакцій, що відбуваються при пропусканні над нагрітим алюміній оксидом, таких речовин:

а) α -метилфурану з метиламіном; б) тіофену з етиламіном; в) α -метилпіролу із гідрогенсульфуром.

50. Які речовини утворюються при взаємодії за умов реакції Юр'єва:

а) α -метилтіофену та метиламіну; б) α -метилпіролу та води; в) β -метилфурану й етиламіну; г) 2,5-диметилпіролу та гідрогенсульфуру?

Напишіть відповідні рівняння реакції.

51. Напишіть рівняння реакцій одержання гетероциклів, що утворюються при дії на діацетилен ($\text{HC}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$):

а) амоніаку (у присутності CuCl);

б) гідрогенсульфуру (у присутності етилату натрію).

Назвіть отримані гетероцикли.

52. Перерахуйте реакції, що характеризують ароматичні властивості тіофену. Як впливають електронодонорні та електроноакцепторні замісники на реакційну здатність п'ятичленних гетероциклів у реакціях з електрофільними реагентами?

53. Порівняйте реакційну здатність фурану, 2-метилфурана та фурфуролу.

54. Чому для сульфування фурану використовується піридинсульфотріоксид? Яка будова цього реагенту? Напишіть рівняння реакції сульфування 2-метилфурану. Розгляньте механізм дії електрофільних агентів на сполуки типу фурану.

55*. Описати синтез та хімічні властивості кумарину. Що Вам відомо про природні та синтетичні похідні кумарину? Що Вам відомо про таку речовину, як зоокумарин, та яким чином вона та подібні до неї речовини використовуються?

56*. Описати синтез та хімічні властивості хромону. Які із природних сполук хромонового ряду Вам відомі? Чи є серед них фармацевтичні препарати?

57*. Описати синтез та хімічні властивості флавону. Які із природних сполук похідних флавону Вам відомі? Що Вам відомо про природні барвники, що містять структуру флавонона?

Лабораторні заняття № 9–10

Тема заняття: *Галогензамещені сполуки аліфатичних, аліциклічних і ароматичних вуглеводнів. Спирти і феноли*

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

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

Гомофункціональні сполуки. Галогенпохідні аліфатичних, аліциклічних, ароматичних і гетероциклічних вуглеводнів. Моногалогенпохідні аліфатичних вуглеводнів, їх номенклатура та ізомерія. Будова молекул. Способи утворення зв'язку C-Hal: заміщення атомів Гідрогену, реакції приєднання реагентів до кратного зв'язку, заміщення гідроксигрупи. Фізичні властивості. 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 і елімінування. Комплексоутворення галогеналканів з кислотами Льюїса на прикладі реакції Фріделя–Крафтса – як спосіб збільшення їхньої електрофільної активності.

Полігалогенпохідні найпростіших вуглеводнів. Способи одержання: хлорування метану, галоформна реакція. Фреони, гексахлорциклогексан, інсектициди.

Одержання гемінальних дигалогенпохідних з карбонільних сполук.

Хлорвініл і хлоропрен, полімери на їх основі. Тефлон.

Ароматичні галогенпохідні. Способи отримання: галогенування вуглеводнів, синтез з солей діазонію. Реакції за зв'язком C-Hal.

Гідроксипохідні вуглеводнів. Одноатомні насичені спирти. Номенклатура, ізомерія, класифікація. Способи утворення спиртової гідроксигрупи: приєднання води до зв'язку C=C, гідроліз зв'язку C-Hal, синтези з використанням металорганічних сполук. Електронна природа і 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 при дії сульфатної кислоти, гідрогенгалогенів і галогенангідридів мінеральних кислот, дегідратація. Утворення етерів, взаємодія з карбонільними сполуками, карбоновими кислотами та їх похідними. Найважливіші етери. Окиснення і дегідрування спиртів. Основні шляхи застосування спиртів.

Синтез, властивості, синтетичне використання алкілових естерів кислот. Диметилсульфат як метилуючий реагент.

Визначення одноатомних насичених спиртів за допомогою якісних реакцій.

Багатоатомні спирти. Гліколі, способи їх одержання, хімічні властивості. Етиленгліколь, ді- та поліетиленгліколі. Гліцерин: методи синтезу. Застосування гліцерину та його похідних. Пропіленгліколь. Пентаеритрит. Ксиліт, сорбіт. Нітрогеновмісні естери багатоатомних спиртів: вибухові, лікарські та інші речовини.

Якісні реакції на багатоатомні насичені спирти.

Ненасичені та ароматичні спирти. Вініловий спирт та його похідні. Вінілацетат і полімери на його основі.

Гідроксипохідні ароматичних вуглеводнів. Номенклатура фенолів і нафтолів. 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 фенолів. Причини підвищеної кислотності фенолів порівняно з аліфатичними спиртами. Реакції електрофільного заміщення фенолів: галогенування, сульфування, нітрування, алкілування. Конденсація фенолів з формальдегідом, фенолформальдегідні смоли. Реакції електрофільного заміщення, характерні для фенолів. Основні шляхи застосування заміщених фенолів.

Визначення фенолів за допомогою якісних реакцій.

Етери (прості ефіри). Циклічні етери: тетрагідрофуран, 1,4-діоксан, краун-етери.

Багатоатомні феноли. Пірокатехін і гідрохінон: способи отримання, відновні властивості, утворення моно- і діетерів, циклічні етери пірокатехіну. Гідрохінон та інші феноли як проявники фотографічних матеріалів. Резорцин, флороглюцин, пірогалол та інші багатоатомні феноли. Природні фенольні сполуки.

Якісні реакції на багатоатомні феноли. Визначення класу гідрокси- похідних за допомогою якісних реакцій на одно- та багатоатомні насичені спирти і феноли. Алгоритм аналізу.

Пізнавальні досліді з синтезу та дослідження хімічних властивостей галоген- і гідроксизамещених сполук

Реактиви: етанол, бутан-1-ол, пентан-1-ол, пентан-2-ол, 2-метилпропанол (ізобутиловий), 3-метилбутан-1-ол (ізоаміловий) та *трет*-бутиловий спирти, гліцерин, фенол, галогензамещені сполуки, металевий натрій, розчин цинк хлориду в концентрованій хлоридній кислоті, водний розчин йоду в калій йодиді, 1-відсотковий розчин бром у хлороформі, ангідриди кислот – етанової, пропанової та ін., – водний розчин купрум(II) сульфату, водний розчин натрій гідроксиду, натрій карбонат, ацетилсаліцилова кислота,

саліцилова кислота, риб'ячий жир, хромові суміші різних концентрацій, розчин фуксинсульфітної кислоти, мідна спіраль, 0,5 н розчин калію двохромовоокислого, 2 н розчин сульфатної кислоти, концентрована сульфатна кислота, меркурій(II) сульфат, 10 % розчину аніліну в хлороформі, розчини ферум(III) хлориду, гідрохінону, пірокатехіну, холестерин.

Техніка безпеки: більшість дослідів цього заняття проводиться у витяжній шафі та з використанням засобів захисту обличчя та шкіри рук.

1. Проба Бейльштейна. Проведіть реакцію Бейльштейна (с. 52), використовуючи різні рідкі та тверді галогеновмісні речовини: хлороформ, йодоформ, 2,4,6-трибромфенол та ін.

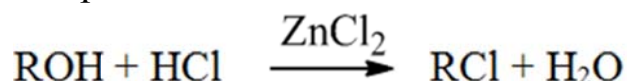
2.Отримання етилхлориду. У пробірку поміщають 2–3 г натрій хлориду (висота шару близько 1 см) і додають 5–6 крапель 96-відсоткового етанолу (найкраще зневодненого). Потім додають 2–4 краплі концентрованої H_2SO_4 і на слабкому полум'ї газового пальника нагрівають, не допускаючи занадто швидкого виділення HCl , закриваємо пробкою з газовідвідною трубкою. Етилхлорид утворюється через деякий час від початку реакції і повинен витіснити шар повітря з пробірки. Час від часу до отвору газовідвідної трубки необхідно підносити полум'я пальника. Етилхлорид загоряється, утворюючи кільце зеленого кольору. Чому спостерігаємо саме таке явище під час горіння продукту реакції? Опишіть хід процесу утворення хлоретану і його горіння.

3. Утворення хлорзаміщених вуглеводнів (Проба Лукаса).

а) У пробірку вносять 1–2 мл бутан-1-олу, таку ж кількість розчину цинк хлориду в концентрованій хлоридній кислоті і нагрівають впродовж 1–3 хвилин. Вміст пробірки охолоджують і спостерігають виділення з реакційної суміші важкої рідини.

Поясніть явище, опишіть хімічні процеси. Чому в цьому досліді не пропонується реакція з етиловим спиртом?

б) **Проба Лукаса** дозволяє відрізнити первинні, вторинні та третинні спирти за різною реакційною здатністю гідроксигрупи в реакції спиртів з розчином ZnCl_2 у середовищі концентрованої соляної кислоти. Цей реактив здатний замінювати гідроксильну групу на хлор – з утворенням нерозчинних у воді хлоралканів:

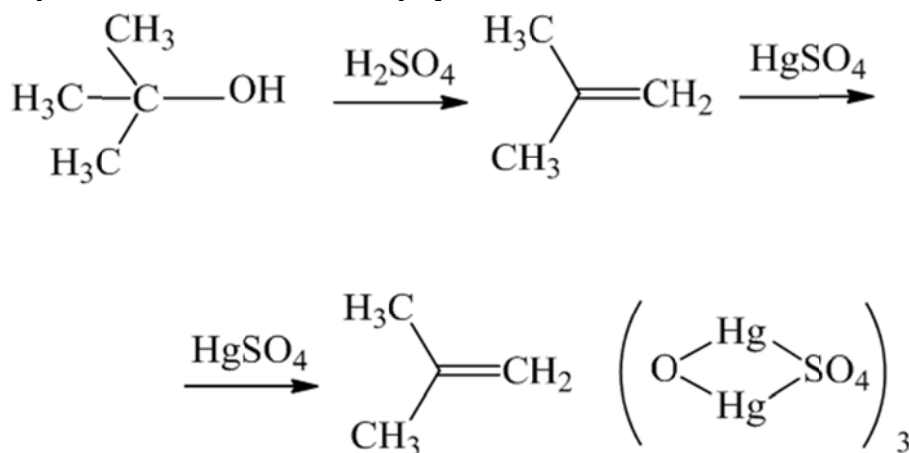


Залежно від будови спирту ця реакція протікає з різною швидкістю. Третинні спирти взаємодіють з цим реактивом з найбільшою швидкістю; первинні спирти реагують лише при тривалому нагріванні або стоянні, вторинні займають проміжне положення.

До 1 мл гідроксиалкану додають 6 мл реактиву Лукаса (16 г безводного ZnCl_2 10 мл конц. HCl), суміш збовтують і залишають на 1–2 хвилини. Якщо спирт первинний, то реакційна суміш залишається прозорою, але може змінити колір, якщо вторинний – спостерігається помутніння, а якщо третинний – на дні утворюється маслянистий шар галогеналкану. Іноді для збільшення швидкості протікання реакції суміш необхідно погріти на водяній бані.

4. Реакція дегідратації третинних спиртів (Реакція Деніже).

Третинні спирти легко дегідратуються концентрованою сульфатною кислотою. Ненасичені сполуки, що утворюються за цією реакцією, дають жовті або червоні осадки з іонами ртуті.



В пробірку вносять 2–3 мл реактиву Деніже (розчин 5 г HgSO_4 в розбавленій сульфатній кислоті – 20 мл конц. H_2SO_4 в 100 мл води) додають кілька крапель досліджуваного спирту і суміш кип'ятять до 3 хвилин. Третинні спирти дають жовті чи червоні осадки. Для первинних та вторинних спиртів спостерігається утворення каламутних розчинів, в яких згодом утворюються кристали.

5. Якісні реакції на галогенпохідні вуглеводні:

а) Відщеплення атомів галогенів під дією аргентум нітрату в спиртовому розчині. У суху пробірку вносять 1–2 мл спиртового розчину досліджуваної речовини і 1–2 краплі розчину аргентум нітрату. Якщо впродовж 1–2 хвилин в пробірці не відбувається змін, вміст пробірки нагрівають до кипіння, охолоджують, і якщо в речовині є атоми галогену, то випадає відповідний осад. Для визначеності додають декілька крапель розбавленої нітратної кислоти – аргентум галогеніди при цьому не розчиняються. Опади мають забарвлення: AgCl – білий сироподібний, AgBr – блідо-жовтий, AgI – інтенсивно жовтий;

б) відщеплення атомів галогену під дією натрію в спиртовому розчині (метод Степанова). Галогензаміщені сполуки (2–4 краплі) розчиняють в 2–3 мл етанолу (ректифікату), додають в розчин шматочок металевого натрію розміром з горошину (добре очищеного від сторонніх

речовин). Через деякий час починається досить бурхлива реакція (потрібно зовнішнє охолодження). Якщо газ, який виділяється з пробірки, підпалити, то відбувається швидко, з характерним різким звуком, згорання водню. Поступово з'являється і досить швидко збільшується осад натрій галогеніду так як він погано розчиняється в спирті. Коли металевий натрій повністю прореагує то до суміші додають 3–4 мл дистильованої води і розбавлену нітратну кислоту до кислої реакції. Подальше додавання декількох крапель розчину аргентум нітрату приводить до утворення великого осаду аргентум галогеніду.

6. Розчинність спиртів у воді. У пробірки наливають 1–2 мл етанолу, бутан-1-олу, пентан-1-олу та ізомерних спиртів. До спиртів додають 5 мл води. Пробірки збовтують і спостерігають розчинність спиртів у воді: добре розчиняється етанол, обмежено розчиняється бутан-1-ол та ізомерні спирти. Поясніть, чому з підвищенням відносної молекулярної маси і збільшенням вуглеводневого радикала розчинність спиртів зменшується.

7. Горіння етилового спирту. У фарфорову чашку поміщають декілька крапель етанолу і підпалюють. Спостерігають характер горіння спирту і порівнюють з раніше проведеними дослідями по горінню органічних речовин.

8. Дегідратація етанолу. Зверніться до лабораторної роботи № 6 і згадайте хід досліду 1.

9. Взаємодія гідроксилзаміщених сполук – спиртів і фенолу з металевим натрієм. Для досліду візьміть етанол, бутан-1-ол, ізомерні бутилові та амілові спирти, гліцерин і кристалічний фенол:

а) у кожену із семи пробірок поміщають шматочок натрію і додають вибраний спирт (1 мл). Порівнюють швидкість реакції. Слід зазначити, що етанол вступає в реакцію з металевим натрієм з більшою швидкістю, ніж бутан-1-ол або ізомерні амілові спирти.

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

До натрій етилату додають декілька крапель води і 1–2 краплі фенолфталеїну. З'явиться рожеве забарвлення. Чому? Напишіть рівняння реакцій;

б) у пробірку вносять 1 мл гліцерину, нагрівають пробірку і ставлять її в склянку (захист від термічного опіку і розтріскування пробірки). Потім в пробірку додають шматочок металевого натрію (не тримайте склянку в руках і близько до 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

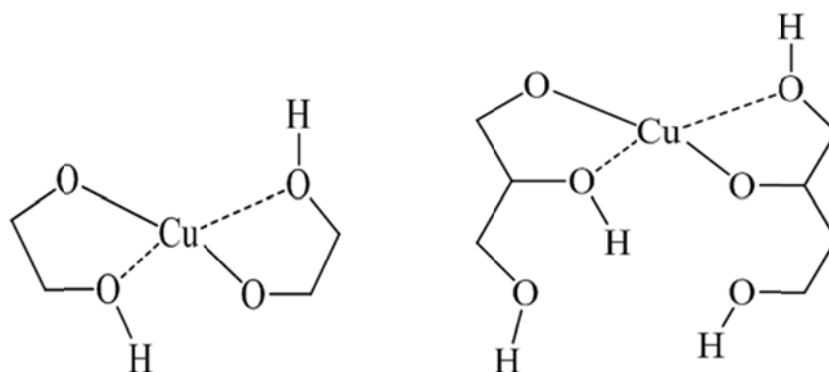
гідроксильні групи. Чому реакція відбувається надзвичайно бурхливо і з де-струкцією гліцерину? Зверніть увагу на запах газоподібних продуктів, які виділяються з пробірки. Напишіть рівняння процесів, які відбуваються;

в) у пробірку вносять близько 1 г кристалічного фенолу, розплавляють його. Пробірку ставлять в склянку (ТБ: надівають захисні окуляри). Потім в неї вносять шматочок натрію, висушеного фільтрувальним папером і очищеного від оксидної плівки. Відбувається бурхлива реакція між фенолом і натрієм. Водень, який виділяється в цій реакції, підпалюють. Ця реакція доводить подібність фенолу до одноатомних спиртів. Чому процес відбувається бурхливо? Опишіть процес.

10. Отримання діетилового етеру. У суху пробірку вносять рівні кількості (2–3 краплі) абсолютного етилового спирту (можна ректифікату) і концентрованої сульфатної кислоти та обережно нагрівають до початку кипіння. (У цьому досліді краще використати електричний нагрівач. Чому?) Прибравши пробірку від джерела нагрівання, до гарячої суміші додають 2–3 краплі етилового спирту і відчують характерний запах діетилового етеру, який з'являється без додаткового нагрівання. Чому етиловий спирт додають двома порціями, рознесеними в часі? Опишіть усі стадії процесу.

11. Утворення етиленгліколем і гліцерином комплексу з купрум(II) гідроксидом. У три пробірки наливають по 1 мл розчину CuSO_4 і 1 мл розчину натрій гідроксиду (5-відсоткового) з деяким надлишком. До драглистого осаду купрум(II) гідроксиду блакитного кольору, який утворився в результаті реакції, додають в першу пробірку декілька крапель етиленгліколю, в другу – декілька крапель гліцерину, а в третю – етилового спирту, і спостерігають утворення розчинів синього кольору тільки в перших двох пробірках.

Комплексні сполуки етиленгліколю та гліцерину:



Поясніть побачене і напишіть рівняння реакцій.

12. Утворення акролеїну. У суху пробірку вносять декілька великих кристалів зневодненого калій гідросульфату і 3–5 крапель гліцерину. Реакційну суміш обережно нагрівають, вміст пробірки швидко темніє і з'являється різкий і неприємний (у великих дозах – сльозогінний газ – пари

акролеїну). Акролеїн на виході з пробірки також можна визначити смужкою фільтрувального паперу, змоченого розчином свіжоприготовленої фуксин-сульфитної кислоти.

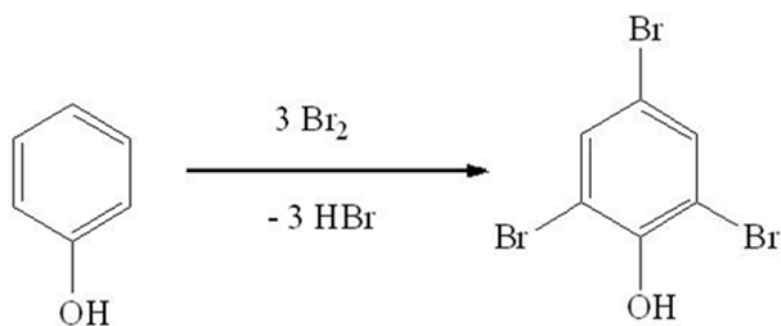
(ТБ! Гранично допустима концентрація акролеїну – $0,2 \text{ мг/м}^3$; Десятихвилинне перебування в атмосфері, яка містить $0,014 \%$ акролеїну, для людини смертельне; чутливість індикації за запахом (межа сприйняття запаху $0,00007 \text{ мг/л}$, а за рефлексною дією – $0,00005 \text{ мг/л}$)).

Опишіть хімічні процеси і спостереження.

13. Взаємодія фенолу з лугом. У пробірку поміщають невелику кількість кристалів фенолу, підливають 1 мл води і збовтують. До суміші по краплях додають, постійно струшуючи пробірку, розчин натрій гідроксиду аж до повного розчинення суспендованого фенолу. При дії на утворений розчин сульфатної кислоти (розбавленою) знову з'являється біла емульсія фенолу. Прояв фенолом кислотних властивостей пояснюється взаємним впливом атомів в молекулі. Поясніть процес, написавши відповідні рівняння.

Техніка безпеки. Феноли токсичні. У разі дії на шкіру викликають важкі опіки, пари подразнюють слизову оболонку дихальних шляхів. ГДК (в повітрі) = 5 мг/м^3 .

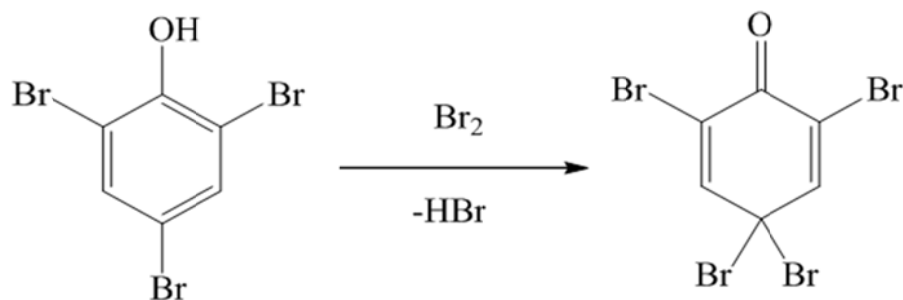
14. Взаємодія фенолу з бромною водою. У пробірку наливають 1 мл дуже слабкого водного розчину фенолу і додають порціями бромну



воду до утворення білої суспензії. В результаті взаємного впливу атомів в молекулах фенолу відбувається заміщення не одного, а трьох атомів Гідрогену бромом. Через деякий час фор-

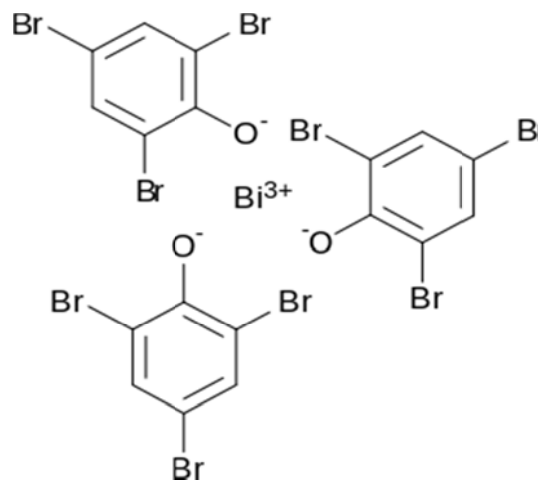
мується і випадає осад 2,4,6-трибромфенолу (I) – жовтуватого кристалічного продукту з $T_{\text{пл}} = 95 - 96^\circ \text{C}$, розчинного в спирті, діетиловому етері, хлороформі і нерозчинного у воді.

При дії надлишку бромної води трибромфенол перетворюється далі до забарвленого в жовтий колір продукту – 2,4,4,6-тетрабромциклогексادیєнону:



Вісмутова сіль 2,4,6-трибромфенолу (КСЕРОФОРМ)

(C₆H₂Br₃O)₃Bi (II) – жовтий порошок зі слабким своєрідним запахом, нерозчинний у воді та спирті. Ксероформ у складі присипок та мазей як підсушуюча та антисептична речовина застосовується в медицині. Входить до складу мазі Вишневського. За своєю будовою є основною вісмутовою сіллю трибромфенолу.



(II)

В'яжуча дія вісмуту трибромфеноляту полягає у взаємодії з білками тканинного ексудату, а також із білковими структурами мікроорганізмів. У результаті їх взаємодії утворюються альбумінати – стійкі плівкові

структури з коагульованого білка, які оберігають ранову поверхню від пошкодження та пригнічують життєдіяльність патогенних мікроорганізмів. Через утворення альбумінатної плівки звужуються прилеглі до ранової поверхні капіляри та знижується їх проникність.

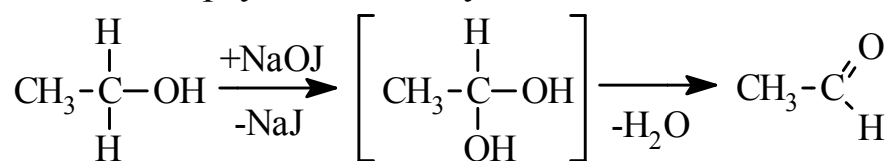
15. Утворення йодоформу з етилового спирту. У пробірку наливають 1 мл води, 0,5 мл етилового спирту і 3–4 мл водного розчину йоду і калій йодиду (співвідношення йод – калій йодид – вода – 4:8:15).

До отриманої суміші по краплях додають 10-відсотковий розчин натрій гідроксиду до зникнення бурого забарвлення. Через деякий час з'являється жовтий осад йодоформу, який легко розпізнати за характерним запахом. Реакція протікає відповідно до такої схеми:

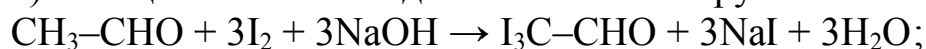
а) взаємодія йоду з лугом:



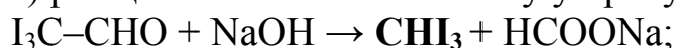
б) окиснення спирту до альдегіду:



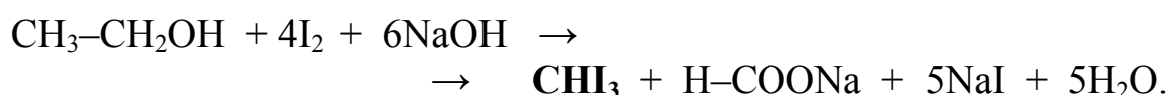
в) заміщення атомів водню в метильній групі етанолу на галоген:



г) розщеплювання С–С зв'язку у присутності луку:



Сумарне рівняння реакції має вигляд:



Йодоформ застосовують як антисептик, наприклад, для полоскання горла.

16. Окиснення спиртів:

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

Напишіть схему реакції окиснення спирту, назвіть отриманий продукт і поясніть, якими процесами викликана поява запаху і зміна кольору реакційної суміші з помаранчевого на зелений;

б) у пробірку поміщають 1–2 мл етилового спирту. Мідну спіраль (зроблена з дроту товщиною 1–2 мм, заздалегідь очищеного від ізоляційних покриттів) нагрівають в полум'ї газового пальника до зникнення забарвлення полум'я і в розжареному стані опускають в пробірку зі спиртом. Повторяють цей процес кілька разів. Визначте запах газу, який виділяється з пробірки. Чи знайомий цей запах? Що відбувається із спіраллю?

Наявність альдегіду, що утворився, доведіть реакцією з фуксинсульфітною кислотою.

Опишіть процес, поясніть усі його стадії;

в) **порівняльне дослідження первинних, вторинних та третинних спиртів окисненням хромовою сумішшю.** До 1–2 мл досліджуваного спирту (наприклад, етанолу, пропанолу та *трет*-бутилового спирту) додають 5 мл суміші Бекмана (50 г $K_2Cr_2O_7$ у 300 мл води та 28 г конц. H_2SO_4). Розчини з первинними та вторинними спиртами дають зелене забарвлення в результаті їх окиснення відповідно до альдегіду чи кетону, а реакційна суміш, що містить третинний спирт, забарвлюється у винно-червоний колір;

г) **органолептичне дослідження продуктів окиснення спиртів.**

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

Проведіть такі ж досліди з пропан-2-олом; бутан-2-олом; 3-метилбутан-1-олом; пентан-2-олом; бензиловим спиртом і запам'ятаєте своєрідні запахи пропанону, бутан-2-ону, 3-метилбутаналу, пентан-2-ону і бензальдегіду.

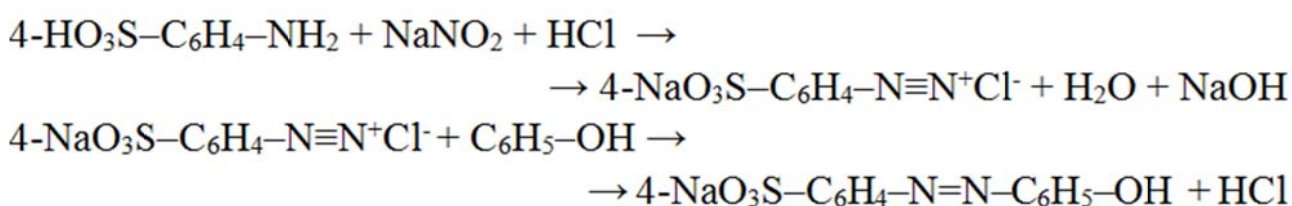
7. Взаємодія спирту з карбоною кислотою і солями кислот.

а) В пробірку наливають 0,5 мл концентрованої етанової (крижаної оцтової кислоти), 0,5 мл ізоамілового (чи іншого) спирту і додають 5 крапель концентрованої сульфатної кислоти. Суміш обережно нагрівають і виливають в склянку з водою. Складний ефір (естер) спливає на поверхню води. Чому відбувається це явище? Запам'ятайте запах естеру.

Запишіть рівняння реакції естерифікації:

б) в сухі пронумеровані пробірки вносять по декілька крапель спирту (етилового, бутилового, амілового або ізоамілового), близько 2 г знегодненого натрій ацетату, 2 краплі концентрованої сульфатної кислоти й обережно нагрівають. Через декілька секунд з'являється характерний фруктовий запах алкілових естерів етанової кислоти.

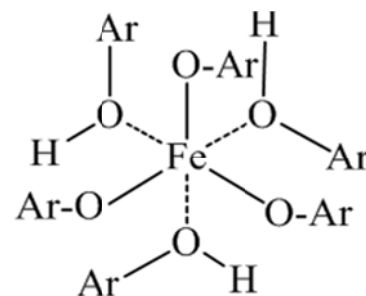
17. Утворення азобарвника. У пробірку поміщають 5–6 крапель емульсії фенолу у воді, додають 2–3 краплі суміші 0,1-відсоткового розчину сульфанілової кислоти і 1-відсоткового натрій нітриту (1:1), потім 1 краплю 10-відсоткового розчину хлоридної кислоти і через 1–2 хвилини – декілька крапель 10-відсоткового розчину аміаку. Які зміни відбувалися в пробірці впродовж досліду? Процес спрощено описується рівняннями:



Проведіть ІНТЕРНЕТ-дослідження відносно реакції азосполучення і використання азобарвників.

18. Кольорова реакція на фенол. У пробірку з розчином фенолу додають 2–3 краплі 1-відсоткового розчину ферум(III) хлориду. З'являється червоно-фіолетове забарвлення.

Одноатомні феноли, як правило, дають забарвлення синє або синьо-фіолетове. Фенол утворює суміш комплексних сполук фіолетового кольору. Двохатомні феноли, залежно від положення гідроксилів, утворюють: в *о*-положенні – зелений колір (пірокатехін, адреналін); *м*-положенні – синій (резорцин) або інтенсивно фіолетовий; *п*-положенні – зелений, який переходить у жовтий. Трьохатомні феноли дають червоне забарвлення (пірогалол) і темно-фіолетове (флороглюцин). Заміщенні феноли: саліцилова кислота – фіолетове забарвлення, 4-гідроксибензен-карбонова кислота – жовте або червоне забарвлення, якщо в *орто*-положенні знаходиться OCH_3 -група (гваякол), то з FeCl_3 маємо синє забарвлення. Кольорове забарвлення розчину виникає за рахунок збудження координатційних зв'язків $\text{Fe} \cdots \text{O}$.



α -Нафтол в реакції з ферум(III) хлоридом дає забарвлення фіолетового кольору. Для реакції потрібно взяти розбавлений спиртовий розчин, оскільки у воді α -нафтол практично нерозчинний. Оптимальна процедура виконання досліду: у пробірку поміщають декілька кристалів α -нафтолу, додають 1 мл етанолу та 1–2 краплі 1-відсоткового розчину хлориду заліза

(III). Реакційна суміш, що містить α -нафтол, має фіолетове забарвлення, а при достатній концентрації потім випадають темно-фіолетові пластівці. В той же час у пробірці з β -нафтолом маємо жовто-зелене забарвлення, але осад, що випадає, білий.

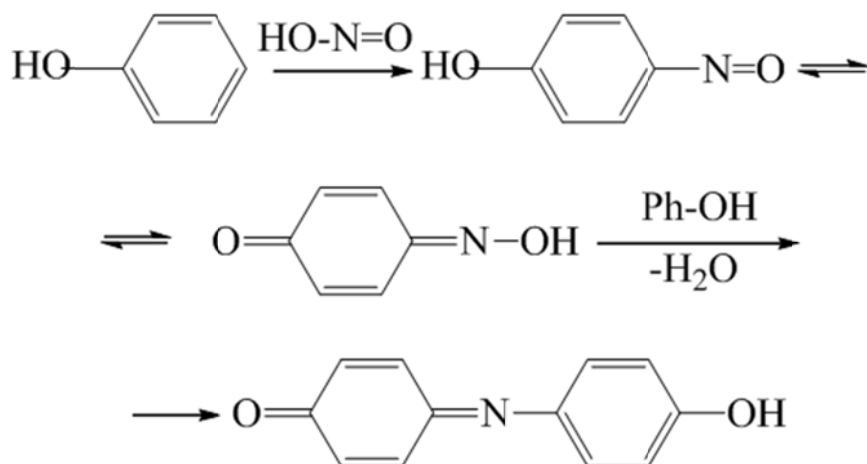
19. Реакція саліцилової кислоти з ферум(III) хлоридом. У пробірку наливають 2 мл води і додають декілька кристалів саліцилової кислоти. До отриманого розчину додають 2–3 краплі 1-відсоткового розчину ферум(III) хлориду.

Напишіть рівняння реакції. Поясніть зміну забарвлення. Розчин зберігають 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 ферум(III) хлориду. Поясніть зміну забарвлення. Порівняйте колір вмісту пробірок з дослідів 18 і 19. Які процеси відбулися? Напишіть рівняння хімічних процесів для дослідів 18–20.

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 12 утворюється емульсія? Реакційну суміш нагрівають впродовж 3–5 хвилин на киплячій водяній бані, а потім охолоджують. Охолоджений вміст пробірки обережно виливають в склянку з 12–15 мл холодної води. При цьому утворюється гомогенний розчин, майже позбавлений запаху фенолу. В умовах досвіду фенол утворює, головним чином, 4-гідроксибензенсульфоїкислоту. Напишіть відповідне рівняння.

22. Індифенова проба. Реакція з нітритною кислотою. Більшість фенолів, які не мають замісників у пара-положенні, взаємодіють з нітритною кислотою з утворенням п-нітрософенолів, які в присутності концентрованої сульфатної кислоти конденсуються з надлишком фенолу та утворюють яскраво забарвлені продукти реакції. Фенол конденсується з нітрософенолом і дає індифенол, забарвлення якого змінюється від рН середовища.



У пробірку вносять 0,5 мл концентрованої сульфатної кислоти, додають при перемішуванні кілька (2–3) крапель розчину фенолу. Суміш охолоджують у склянці із крижаною водою. До отриманого розчину додають краплю розчину нітриту натрію. З'являється інтенсивне рожеве забарвлення реакційної суміші, яке при додаванні лугу до лужної реакції переходить у синьо-зелене.

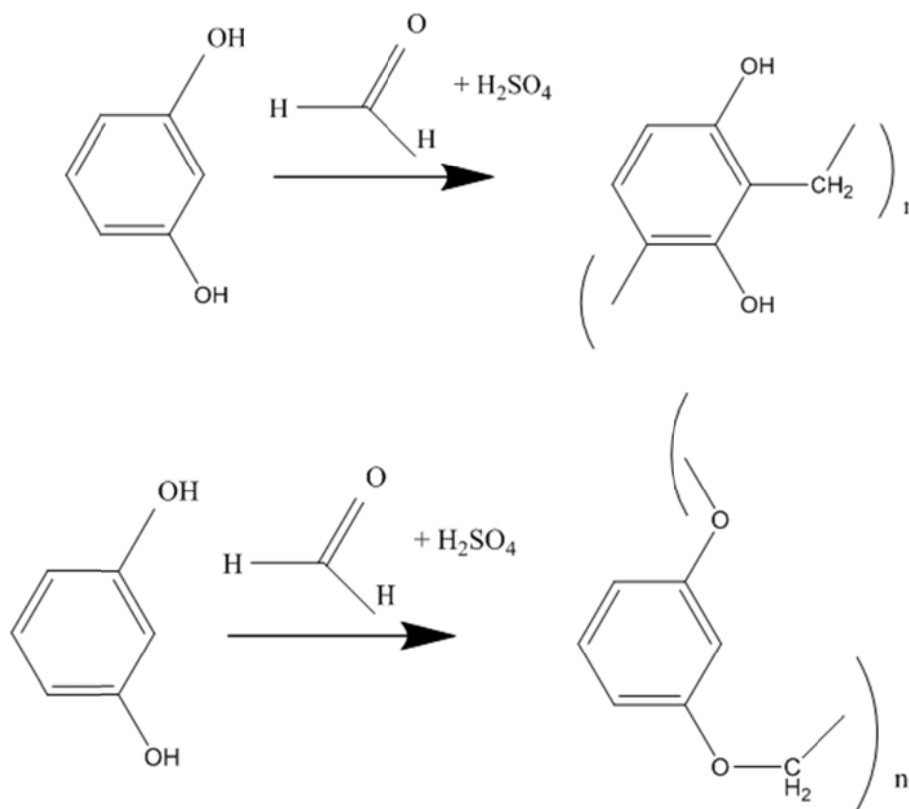
23. Взаємодія фенолів з реактивом Марки. Декілька кристалів резорцину поміщають на предметне скло, змочують їх 2–3 краплями свіжоприготовленого реактиву Марки – суміші концентрованої сульфатної кислоти і формаліну (у співвідношенні 1 крапля формаліну на 1 мл кислоти).

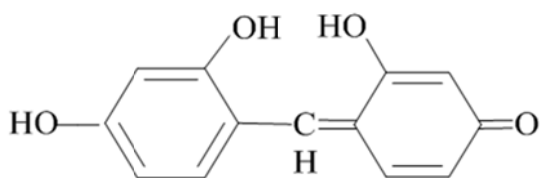
Для коректного виявлення реактив має бути свіжоприготовленим. Реактив Марки застосовується як проявник при виявленні алкалоїдів, лікарських засобів та наркотичних речовин у крові, сечі та трупному матеріалі методом тонкошарової хроматографії, а також при виявленні МДА, МДМА, МДЕА та МБДБ при аналізі порошків та таблеток методами краплинного хімічного аналізу та тонкошарової хром. Також реактив Марки використовується як речовина, що дозволяє виявити психоактивні компоненти курільних сумішей.

Результати дослідження спостерігають через 5–7 хвилин.

Гіпотетичне утворення осаду 1,3-метилендіоксибензену (як це вказується іноді в літературі) можливе, але надто мало ймовірне через стеричні умови.

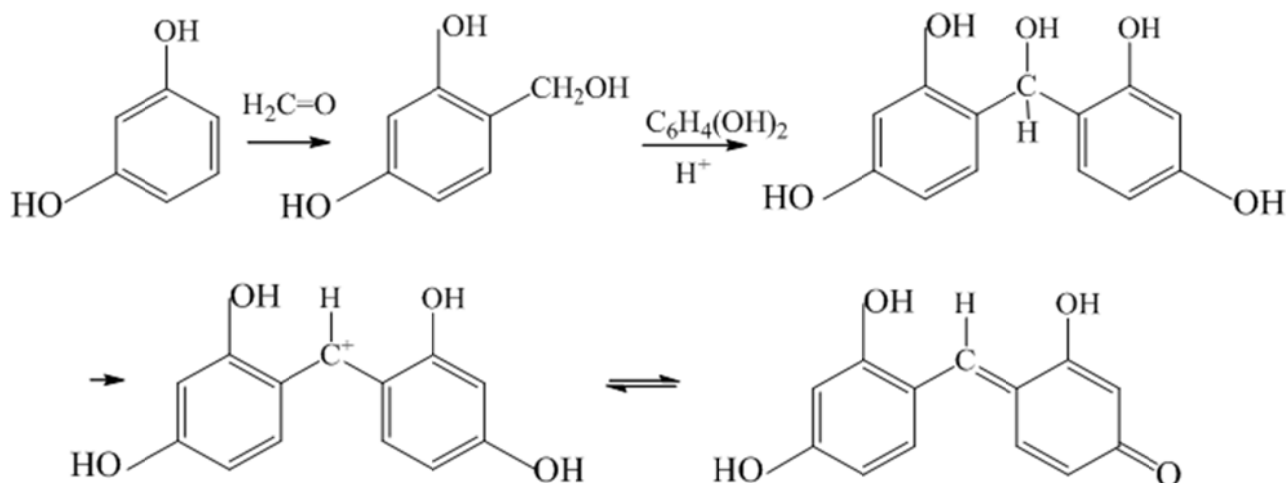
Поясніть можливість процесів утворення осаду олігомерних сполук:





і побічних процесів (один із можливих продуктів – ауриновий барвник показаний нижче), що дає рожеве забарвлення реакційної суміші:

Механізм утворення ауринового барвника:



Проведіть аналогічний процес з флороглюцином.

24. Отримання фенолформальдегідних смол:

а) синтез новолачної смоли. У пробірку поміщають 10–12 крапель розплавленого фенолу, 8–9 крапель формаліну (40-відсоткового розчину формальдегіду), перемішують і нагрівають на гарячій водяній бані до утворення однорідного розчину. До злегка охолодженого розчину (на повітрі впродовж 2–3 хвилин) додають 5 крапель концентрованої хлоридної кислоти і продовжують нагрівати до утворення двох шарів: водного (верхнього) і новолачної смоли (нижнього). Пробірку з реакційною сумішшю охолоджують, обережно зливають водний розчин, а смолу виливають на кахельну плитку або скло. Далі досліджують розчинність смоли у воді, етиловому спирті, ацетоні, бензені і тому подібне, а також проводять дослід із затвердіння смоли при нагріванні її з уротропіном (можна провести декілька дослідів з різним співвідношенням «смола – уротропін»). Опишіть процеси поліконденсації, утворення резольної смоли і резиту;

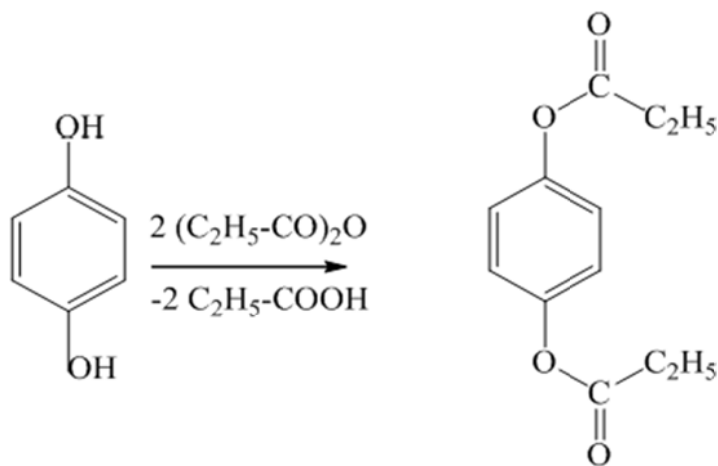
б) отримання резольної смоли. У пробірку поміщають 10–12 крапель розплавленого фенолу, 10–12 крапель формаліну (40-відсоткового формальдегіду) і нагрівають на гарячій водяній бані до утворення однорідного розчину. До злегка охолодженого розчину (на повітрі впродовж 2–3 хвилин) додають 5–6 крапель 3,5-відсоткового розчину аміаку і пробірку поміщають на 30–40 хвилин в киплячу водяну баню. Після утворення двох шарів (водного і полімерного) пробірку охолоджують, водний шар зливають, а до полімерного додають етиловий спирт, вміст пробірки нагрівають до розчинення смоли. Спиртовий розчин виливають на кахель-

ну плитку або скло і спостерігають утворення міцної глянсової плівки на твердій поверхні. Далі досліджують полімер.

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

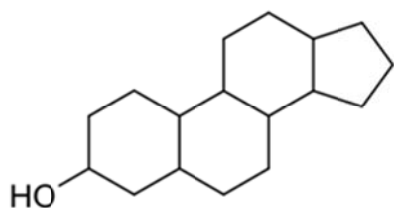
25. Мікросинтез дипропіонату гідрокінону.

У широкий пробірці з повітряним холодильником кип'я-
тять суміш 0,5 г гідрокінону,
1,5 мл пропіонового ангідриду
та 1 краплю концентрованої
сульфатної кислоти протягом
1–2 хвилини, а потім виливають
в 10 мл води. Безбарвний осад,
що випав, фільтрують, про-
мивають водою, висушують та
визначають $T_{пл}$.

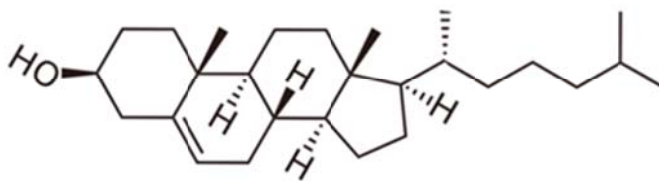


Дослід можна провести також з ангідридом етанової кислоти при наявності дозволу на роботу з прекурсорами.

26. Визначення холестерину. Холестерол (холестерин; англ. *cholesterol*) – речовина з групи стеролів.



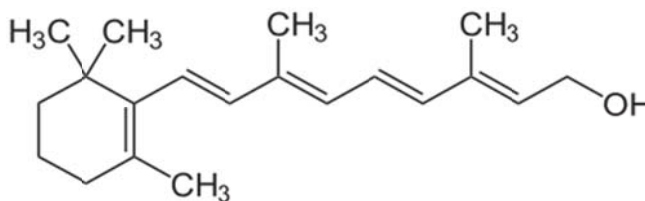
Стерин (стерол)



Холістерол (холістерин)

У пробірку помістити 1–2 мл хлороформного розчину холестерину, додати такий же об'єм концентрованої сульфатної кислоти і обережно перемішати. Після відстоювання реакційна суміш розшаровується: верхній шар забарвлюється у червоний колір, а нижній – в жовто-червоний з зеленою флуоресценцією.

27. Реакція на вітамін А. Вітамін А – група близьких за хімічною будовою речовин, яка включає ретиноїди: ретинол (вітамін A_1 , аксерофтол), його похідні: вітамін A_2 – дегідроретинол, ретинен альдегід вітаміну A_1 – ретиналь, ретиноєву кислоту і декілька каратеноїдів, серед яких найважливішим є β -каротин.

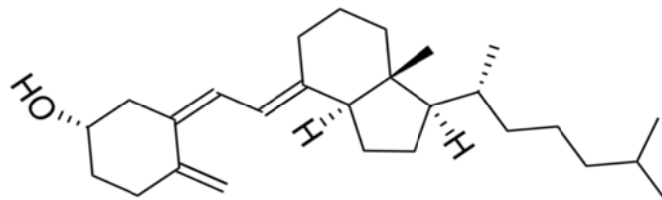


У суху пробірку до 4–5 крапель розчину риб'ячого жиру в хлороформі додати 1 краплю концентрованої сульфатної кислоти. Реакційна суміш за рахунок неконтрольованих процесів окиснення та полімеризації забарвлю-

ється в синій колір, який досить швидко змінюється на фіолетовий, а потім переходить у бурий.

28. Якісна реакція на вітамін D. Кальциферолі (альфа-кальцидол, дигідротахистерол, ергокальциферол, кальцитріол, холекальциферол, парикальцитол) представлені переважно у вигляді двох речовин: вітаміну D₂ – ергокальциферолу, та вітаміну D₃ – холекальциферолу.

Кальциферол:



а) у суху пробірку до 4–5 крапель розчину риб'ячого жиру в хлороформі додати 1 краплю 10 % розчину аніліну в хлороформі. При нагріванні реакційна суміш набуває червоного забарвлення;

б) на суху пластинку (скляну, тефлонову або фаянсову) нанести 1–2 краплі риб'ячого жиру, додати 2–3 краплі 1 % розчину бром у хлороформі (виконувати правила ТБ) та ретельно перемішати. В результаті реакції окиснення з'являється блакитно-зелене забарвлення.

За результатами дослідів 1–28 підготуйте звіт, супроводжуючи його рівняннями реакцій, поясненнями спостережуваного.

Контрольні питання та індивідуальні завдання

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

2. Які галогензаміщені ароматичних вуглеводнів і з якої причини легше вступають в реакцію електрофільного заміщення?

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

4. Написати рівняння реакцій взаємодії: а) 2-пропанолу з розчином калій перманганату, підкисленого сульфатною кислотою; б) 2-бром-пропану з водним розчином лугу; в) бутан-2-олу з хромовою сумішшю.

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

6. Поясніть, чому одноатомні спирти не дають кольорової реакції з лужним розчином купрум(II) сульфату. Який структурний фрагмент мають органічні речовини, які розчиняють купрум(II) сульфат, утворюючи кольорову водорозчинну комплексну сполуку?

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

8. Поясніть, чому відрізняється кислотність фенолу і 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 і фенолів проявляється під час їх взаємодії з металевим натрієм?

10. Чому сліди води перешкоджають утворенню чистого натрій етилату?

11. Порівняйте кислотність: а) етанолу й етиленгліколю; б) етанолу і 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-бром-бутану; в) 2-бром-2-метилпропану.

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

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

16. Опишіть механізм окиснення спиртів і як відрізняються результати окиснення первинних, вторинних і третинних спиртів?

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

18. Складіть рівняння реакцій взаємодії етиленгліколю і гліцерину з нітратною кислотою, перерахуйте найбільш важливі хімічні властивості продуктів цих реакцій і доведіть, що вони є бризантиними вибуховими речовинами. Які речовини потенційно утворюються в результаті їх вибуху? Опишіть гіпотетичні рівняння хімічних перетворень, що відбуваються під час вибуху.

19. Напишіть рівняння реакцій взаємодії етиленгліколя і гліцерину з такими речовинами: а) металевим натрієм; б) HCl ; в) етановою кислотою; г) сульфатною кислотою; д) пентахлоридом фосфору.

20. Напишіть рівняння реакції поліконденсації пара-крезолу з формальдегідом. Чим будуть різнитися продукти поліконденсації фенолу і крезолу?

21. Напишіть структурні формули галогензаміщених вуглеводнів за вказаними нижче назвами: 2,4-диметил-5-хлоргексан; 3,3-дибром-2,4-диетилгексан; 3-етил-2-йодгептан; 2-бром-3-етил-2-метилпентан; 2,3-диметил-1-хлорбутан; 2,5-дихлоргексан; 2,5-дибром-3,3,4,4-тетраметилгептан; 2,2,3,3-тетра-хлорбутан; 4-*трет*-бутил-2-йоднонан; 2,3,3,4,4-гексаметил-2-хлорпентан; 3-метил-1-хлоргексан; 1,4-дихлорбутан.

22. Назвіть за правилами номенклатури IUPAC такі галогенпохідні:

а) $\text{Cl}-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$;

в) $\text{Cl}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$;

б) $\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl}$;

г) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CCl}_3$.

23. Напишіть структурні формули галогензаміщених вуглеводнів за вказаними нижче назвами: а) 1-хлор-3-метилгептан; б) 1,5-дихлор-пентан; в) *втор.*бутил-етил-*втор.*пропілбромметан; г) бромистий гексаметилен. Поясніть недоліки раціональної номенклатури.

24. Напишіть структурні формули всіх можливих ізомерів монобромзаміщених бутану, пентану та гексану. Назвіть їх за правилами номенклатури IUPAC і раціональної номенклатури.

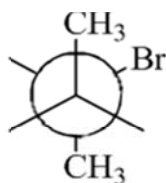
25. Напишіть та назвіть всі можливі ізомери $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}_2$, $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}_2$, $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{Br}_2$.

26. Виявіть та виправіть помилки в назвах вуглеводнів метанового ряду: 3-етил-2,2-диметил-4-хлорбутан; 3-ізобутил-3-хлорпентан; 2-бром-3-етилбутан; 2-н.бутил-5-*втор.*ізобутил-2-хлоргексан; 4-бром-3-ізоаміл-2-метилпентан; 2-бром-2-ізопропіл-пропан; 2-пропіл-3-йодгексан; 2-етил-3-бромгексан; 2,2,4-триетил-5-бромгексан; 4-йод-3-пропілгептан; 3-ізопропіл-2-метил-3-хлорметан; 3-етил-4-йод-1-метилнонан.

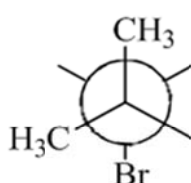
27. Напишіть структурні формули вказаних нижче сполук та дайте назву цих сполук за правилами альтернативної номенклатури: 1,2-дихлорбутан; 1,1,1,5-тетрахлорпентан; *трет.*-хлористий аміл; 3-хлор-2-метилбутан; йодоформ; 3-бром-2,5-диметилгексан; 4-бром-2-метилпентан; 1-хлор-2-метилбутадиєн-1,3; 3-іодпропін-1; 3-хлор-4,4-диметилпентін-1; пропілфторид; 1,2-дихлорбутадиєн-1,3; ізобутилбромід; алілбромід; 1,1,1-трифторетан; хлористий вініл; тетрафторетилен; 3,3-дихлор-4,4-диметилпентен-1; 1-хлор-2-бром-3-метилпентен-1; хлоропрен; пропаргілхлорид; вінілфторид; бромистий метилен; хлористий ізогексил; 3-хлор-3-метилпентадиєн-1,4; 3-хлор-2,6-диметилоктін-4; хлористий етиліден; перфторетилен; тетрахлоретилен; триметиленхлорбромід; *втор.*бутилметил*втор.*пропілхлорметан; трифторметилацетилен; хлористий пентаметилен.

28. Охарактеризуйте залежність фізичних і хімічних властивостей від природи галогену та від будови вуглеводневого радикалу? Як змінюється рухливість галогену залежно від місця розташування в вуглеводневому скелеті: біля первинного, вторинного чи третинного атому Карбону?

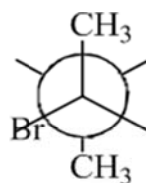
29. Визначте, скільки речовин зображено наведеними нижче формулами та вкажіть відповідність:



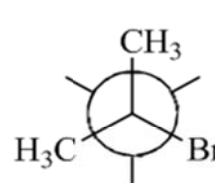
а)



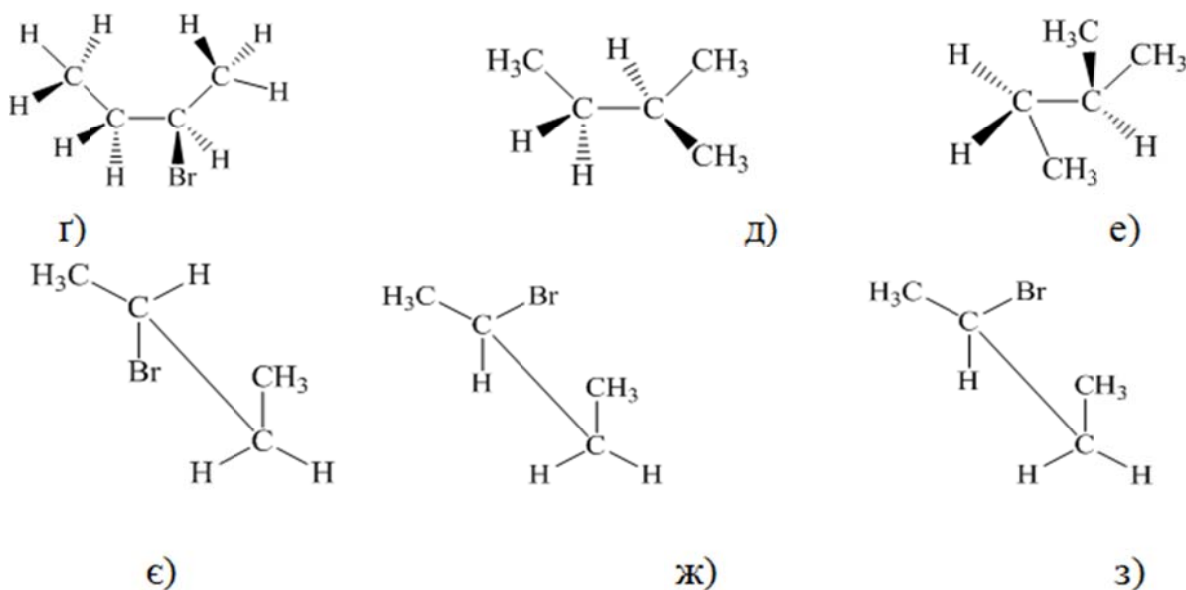
б)



в)



г)



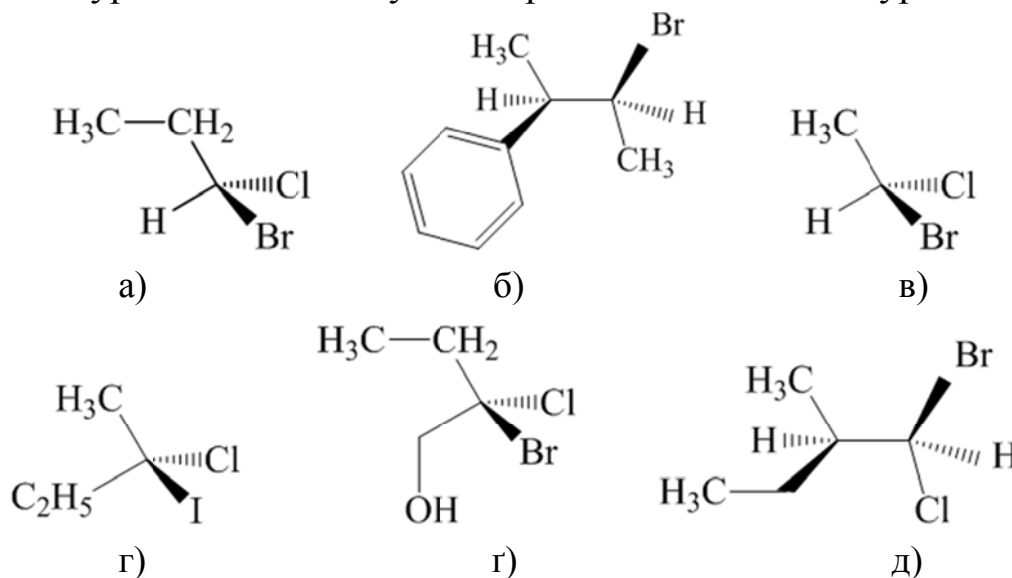
30. У лабораторії є наступні реактиви: а) іодистий метил;

б) хлористий ізопропіл; в) ізоамілбромід; г) бромистий етил;
 д) іодистий ізобутил; е) хлористий аміл.

Запропонуйте схему синтезу таких вуглеводнів: а) н-гексан;
 б) н-декан; в) 2-метилгексан; г) 2,7-диметилоктан; д) 2,6-диметилгептан;
 е) 2,5-диметилгексан.

31. Дайте якісний склад ізомерів, що утворюються під час монобромовування 2,2-диметилбутану. Поясніть будову та опишіть конформаційні перетворення головного ізомера. Визначте конфігурацію стерео центру за правилами R,S-номенклатури.

32. Визначте конфігурацію кожного стерео центру за правилами R-, S-номенклатури. Назвіть сполуки за правилами номенклатури IUPAC:

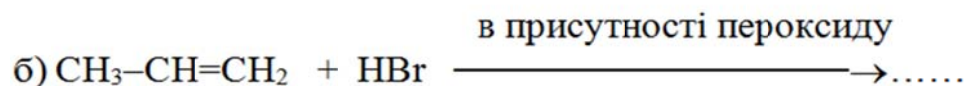
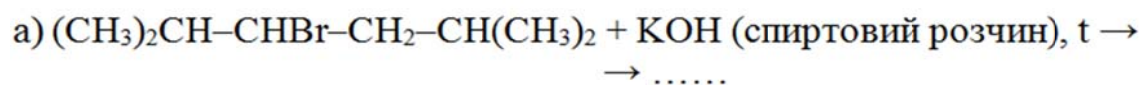


33. Яким чином можна виконати наступні перетворення:

а) 2,3-дихлорбутан $\longrightarrow$ 2,2-дихлорбутан;
 б) бромистий ізоаміл $\longrightarrow$ 2-бром-3-метилбутан;
 в) бромистий бутил $\longrightarrow$ бромистий втор-бутил;

- г) пропіловий спирт $\longrightarrow$ хлористий ізопропіл;
 г) ізобутиловий спирт $\longrightarrow$ йодистий трет-бутил;
 д) 2-метилбутен-1 $\longrightarrow$ 2-хлор-2-метилбутан.

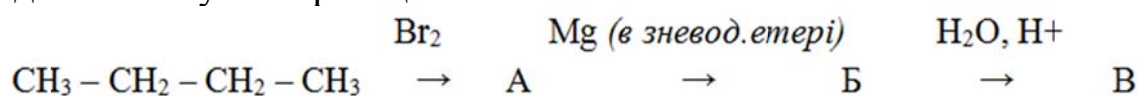
34. Які основні продукти утворюються в реакціях:



35. Які сполуки утворюються, якщо на 1,2-дібромбутан або 1,4-дібромбутан подіяти цинком? Напишіть реакції взаємодії добутих сполук з хлорводнем (за високої температури). Що утворюється, якщо на продукти цих реакцій подіяти аміаком? Напишіть схему реакції, за допомогою якої можна довести наявність аміногрупи.

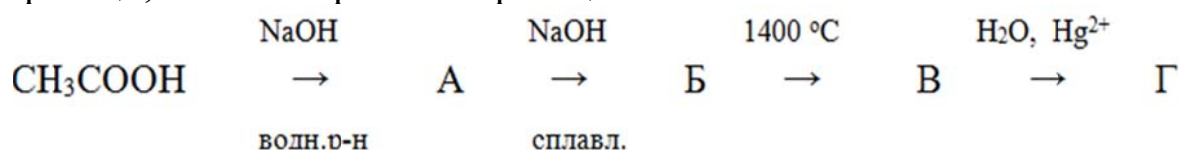
36. Сполука А при взаємодії з ізо-пропілмагнійбромідом утворює третинний спирт. Якщо на сполуку А подіяти PCl_5 , а потім нагрівати з HI , то утворюється 2-метилбутан. Яка структура сполуки А? Опишіть методи синтезу та хімічні властивості сполуки А.

37. Встановіть кінцевий продукт В, що утворюється в результаті проведення наступних реакцій:

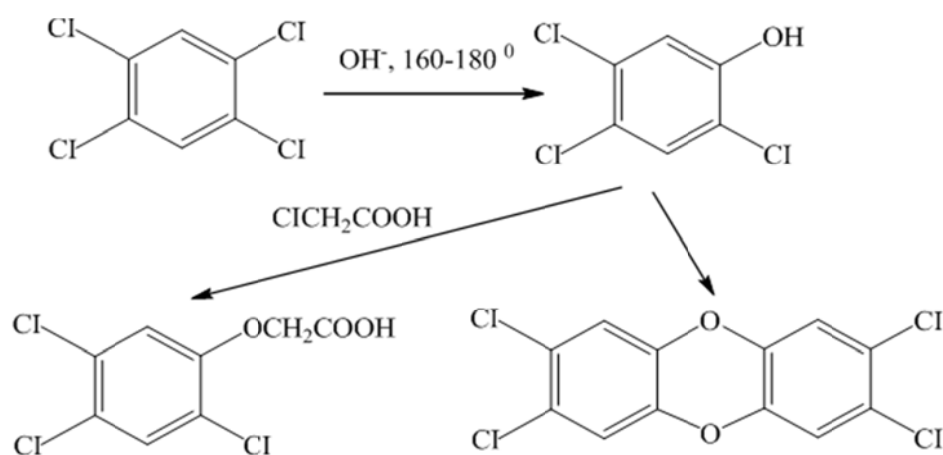


Назвіть всі сполуки за правилами раціональної номенклатури та номенклатури IUPAC.

38. У наступній схемі перетворень дайте детальне пояснення кожної стадії реакції, напишіть рівняння реакції:



39. Назвіть речовини, вказані на схемі перетворення галогензаміщеної сполуки в гербіцид, і похідне діоксину:



Яку небезпеку несе гербіцид і похідне діоксину? Яким чином, на Вашу думку, при спалюванні полівінілхлориду утворюються діоксини. Запропонуйте схему цього термічного перетворення.

40. Напишіть структурні формули речовин за вказаними (застарілими) назвами та назвіть ці сполуки за номенклатурою IUPAC:

1) триетилкарбінол; 2) диметилізопропілкарбінол; 3) диетилметил-карбінол; 4) *втор*-бутилметилкарбінол; 5) н-бутилізопропілкарбінол; 6) метилізобутилкарбінол; 7) діізопропілкарбінол; 8) етилізопропілкарбінол; 9) *трет*-амілкарбінол; 10) метилетилкарбінол; 11) *дипрет*-бутилкарбінол; 12) *трет*-бутиловий спирт; 13) ізопропіловий спирт; 14) аліловий спирт; 15) гептиловий спирт; 16) неооктиловий спирт; 17) ізоаміловий спирт; 18) додециловий спирт; 19) цетиловий спирт; 20) стеариновий спирт; 21) вторинний аміловий спирт; 22) ізобутиловий спирт; 23) бензиловий спирт; 24) фенілетиловий спирт; 25) гераніол; 26) фур-фуриловий спирт; 27) гексанол; 28) кротиловий спирт; 29) ізооктиловий спирт; 30) ундециловий спирт; 31) вторинний бутиловий спирт; 32) иристиловий спирт; 33) пальмітиновий спирт.

41. Дайте назву (за правилами IUPAC) спиртів та напишіть структурні формули сполук за вказаними назвами – як похідних карбінолу (метанолу):

а) метилетилкарбінол; б) метилетилізопропілкарбінол; в) дивінілкарбінол; г) алілвінілкарбінол; ґ) триметилкарбінол, д) метил-*втор*-бутилкарбінол; е) діізопропілкарбінол; є) *трет*-бутилпропіл-карбінол; ж *трет*-бутилкарбінол; з) диетилкарбінол, и) алілкарбінол; і) неопентілпропілкарбінол.

Вкажіть на основні недоліки раціональної номенклатури, що проявляються під час її використання.

42. Напишіть структурні формули наступних гідроксилвмісних сполук та вкажіть, які із них мають структурні ізомери:

1) 2-пропанол; 2) 2-метил-3-пентанол; 3) бутен-3-ол-2; 4) 2,3-диметил-2-бутанол; 5) 2-метилбутандіол-2,3; 6) 4,4-диметилпентен-1-3-ол; 7) пропін-2-ол-1; 8) 3-метил-2-пентанол; 9) 4-метил-3-гексанол; 10) 3-метил-1-метилпентан-1-ол.

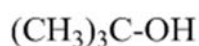
43. Напишіть формули ізомерних сполук складу C_3H_7OBr . Які з них мають оптичну активність? Наведіть формули цих сполук і назвіть їх. Напишіть реакцію їх взаємодії: а) з водним розчином КОН, б) зі спиртовим розчином КОН. Якими хімічними реакціями можна якісно визначити продукти цих взаємодій?

44. Вкажіть відмінність фенолів від спиртів. Наведіть рівняння реакцій. Напишіть формули: п-нітрофенолу, о-оксибензойного альдегіду, м-діоксибензолу, п-оксибензойної кислоти, п-оксибензолсульфонової кислоти.

45. Назвіть гідроксисполуки різних класів, які зображено нижче, за правилами IUPAC, та опишіть їх хімічні властивості:



а)



б)



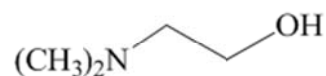
в)



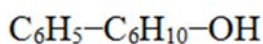
г)



г)



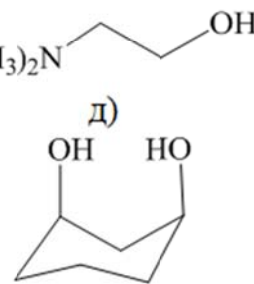
д)



е)



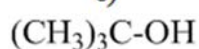
е)



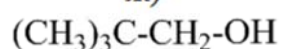
ж)



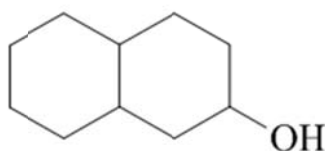
з)



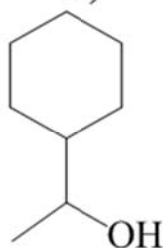
и)



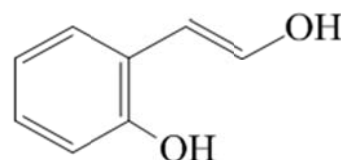
і)



ї)



й)

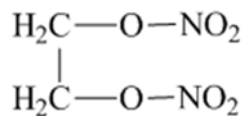


к)

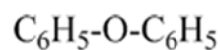
46. Назвіть похідні гідроксисполук, які зображено нижче, за правилами IUPAC та опишіть їх хімічні властивості:



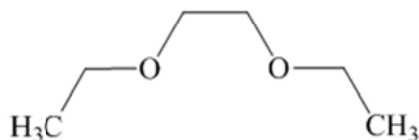
а)



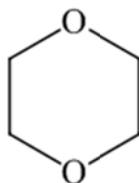
б)



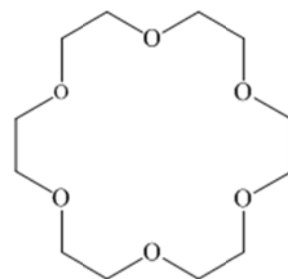
в)



г)

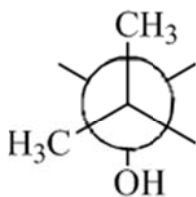


г)

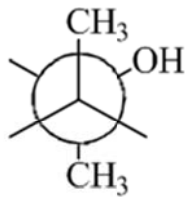


д)

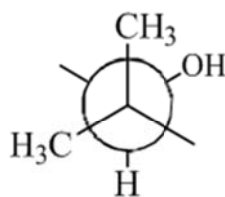
47. Визначте, скільки речовин зображено наведеними нижче формулами:



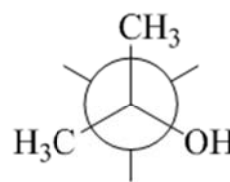
а)



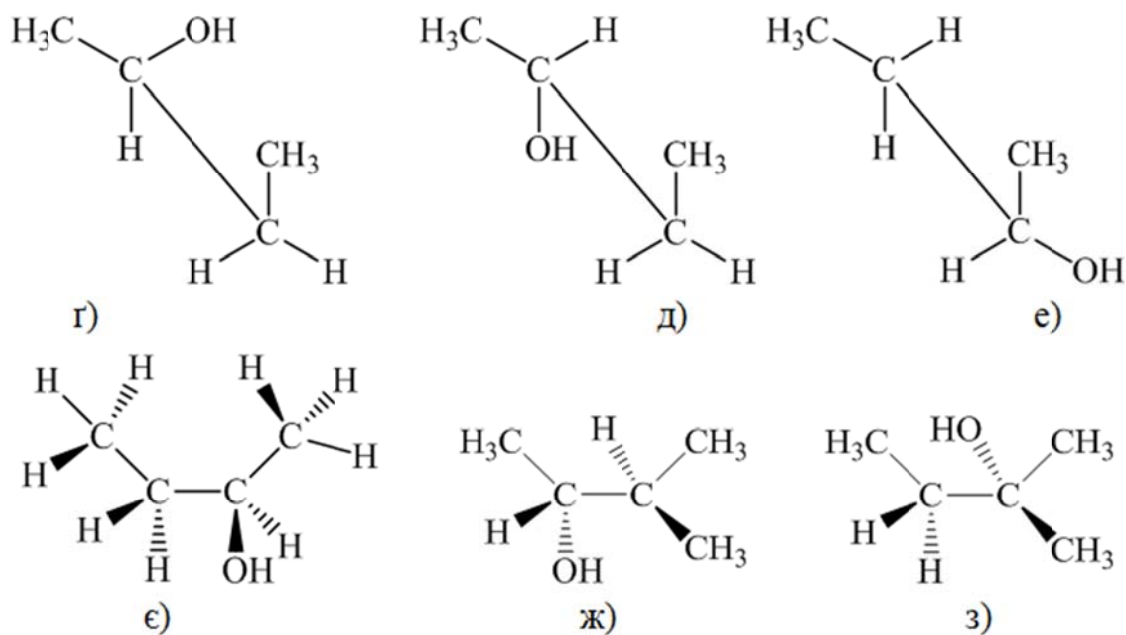
б)



в)



г)



Назвіть їх за правилами номенклатури IUPAC.

48. Одержіть 2-бутанол, виходячи з:

а) 2-бромбутану; б) н-бутану; в) 1-бутену; г) 2-бутену; д) 2-бутанону; е) 1-бутину; ж) 2-бутину; з) 1-бутанолу. Опишіть властивості всіх речовин.

49. Запропонуйте схеми перетворення наведених нижче речовин у 3-пентанол: а) 3-пентанон; б) 3-бромпентан; в) 2-пентен; г) 1-бутин.

50. Напишіть рівняння реакцій п-нітрофенолу з їдким натром, хлором, йодистим метилом, сульфатною кислотою, хлористим ацетилом, азотною кислотою. Дайте назви отриманим продуктам.

Лабораторне заняття № 11

Тема заняття: Нітрогеновмісні сполуки

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

Теоретичний мінімум (програмні питання на самопідготовку і аудиторну роботу студентів з викладачами):

Аміни. Класифікація, номенклатура. Способи синтезу аліфатичних та ароматичних амінів: нуклеофільне заміщення на галоген, відновлення нітросполук (реакція Зініна) та нітрогеновмістних похідних карбонільних сполук і карбонових кислот, перегрупування амідів (реакція Гофмана). Електронна будова аміногрупи, залежність від природи радикалів, зв'язаних з атомом Нітроген. Просторова будова амінів. Хімічні властивості. Взаємодія з ефектрофільними реагентами: алкілювання, гідроксиалкілювання, ацилювання та їх значення в хімії амінів, взаємодія з нітритною кислотою.

Ароматичні аміни. Реакції алкілювання. Ацилювання ароматичних амінів як захисна реакція для наступного проведення реакцій галогенування і нітрування.

Визначення аліфатичних та ароматичних амінів за допомогою якісних реакцій.

Діазо- й азосполуки. Діазотування ароматичних амінів (реакція Грісса). Електронна будова, катіон діазонію як електрофільний реагент. 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- та азоскладові, залежність умов проведення азосполучення від природи азоскладової. Синтез, електронна будова і структурні особливості азобарвників. Метилоранж. Конго червоний. Відновлення солей діазонію і азосполук. Використання цих реакцій для синтезу похідних гідразину й амінів. Солі діазонію як реагенти арилювання ароматичних і гетероциклічних сполук.

Нітрогеновмісні похідні карбонільних сполук. Загальні уявлення про схожість електронної будови і хімічних властивостей карбонільної і азометинової групи. Відновлення оксимів, гідразонів. Оксими: геометрична ізомерія, перетворення, що каталізуються кислотами, перегрупування (Бекмана) оксима циклогексанону і його промислове значення. Розкладання гідразонів, які каталізують основами, як спосіб відновлення карбонільних сполук (реакція Кіжнера–Вольфа). Кислотний гідроліз бісультфитних похідних, оксимів, гідразонів, ацеталів і кеталів як метод виділення і очищення карбонільних сполук.

Хімічні властивості нітрогеновмісних сполук

Реактиви: аліфатичні й ароматичні аміни (метиламін, диметиламін, триметиламін, етиламін, диетиламін, триетиламін, анілін, N-метиланілін, N,N-диметиланілін), нітрометан, цинковий пил, водний розчин натрій гідроксиду (30-відсотковий і 10-відсотковий), амоній нітрат, амоній хлорид, концентрована сульфатна кислота, хлоридна кислота, бензен, нітробензен, 4-нітроацетанлід, 4-нітробензойна кислота, етанол, етаналь, 4-диметиламіно-бензальдегід, бромна вода, солянокислий анілін, йодкрахмальний папір, універсальний індикаторний папір, водна емульсія фенолу, лужний розчин фенолу, розчин натрій нітриту (1-відсотковий і насичений), лужний розчин нафтолу, розчин аміаку (10-відсотковий), карбамід, формалін, хлороформ, розчин ферум(III) хлориду, розчин купрум(II) сульфату (0,02 н), хромово суміш, 0,1-відсотковий водний розчин сульфатної кислоти.

1. Отримання метиламіну. Декілька крапель нітрометану вносять в пробірку, додають близько 0,5 мл 30-відсотковий водного розчину натрій гідроксиду, близько 0,1–0,2 г цинкового пилу і нагрівають. До отвору пробірки підносять зволожений папірець універсального індикатора. Що відбувається? Запам'ятайте характерний запах газу, який виділяється з пробірки. Напишіть рівняння хімічних реакцій.

2. Нітрування бензолу (реакція Степанова). У сухій пробірці готують нітруючу суміш: до 0,1–0,2 г амоній нітрату обережно додають 1 мл концентрованої сульфатної кислоти і отриманий реагент охолоджують. До реагенту додають 5–7 крапель бензену, перемішують струшуванням до розчинення бензену (у разі потреби реакційну суміш злегка підігрівують) і потім розбавляють водою, переливаючи реакційну суміш в іншу пробірку, що містить 3–4 мл холодної води. Випадає осад динітробензену.

3. Відновлення ароматичної нітрогрупи. У пробірку вносять 0,1–0,15 г ароматичної нітросполуки (нітробензолу, 4-нітроацетанліду, 4-нітробензойної кислоти і т. п.), додають 4–5 мл 5-відсотковий водного етанолу, після розчинення – 0,2–0,3 г амоній хлориду і 0,2–0,3 г цинкового пилу. Суміш, постійно збовтуючи, кип'ятять впродовж 2–3 хвилин. Після охолодження фільтрують і визначають наявність аміногрупи характерними реакціями (діазотуванням і гідролізом солі діазонію, взаємодією з аміачним розчином аргентум оксида або іншими реакціями – п. 12–15).

Поясніть умови досліду, опишіть хімічні реакції, які відбуваються в процесі досліду.

4. Основні властивості аліфатичних амінів. У три пробірки води, що містять по 1–2 мл, додають по 0,5 мл аліфатичного аміну: в першу пробірку водний розчин метиламіну, в другу – диметиламіну, а в третю – тримети-

ламіну (ці аміни можна замінити на етиламін, диетиламін, триетиламін). Використовуючи універсальний індикатор, визначають рН розчину.

Зробіть висновки, запишіть відповідні рівняння.

5. Взаємодія амінів з нітритною кислотою. По декілька крапель (3–5) аліфатичних амінів (етиламіну, диетиламіну, триетиламіну) і ароматичних амінів (аніліну, N-метиланіліну, N,N-диметиланіліну) кожного вносять в окрему пробірку, в кожную пробірку додають по 2–3 краплі хлоридної кислоти і по декілька крапель насиченого розчину натрій нітриту. Порівнюють спостережувані явища.

Опишіть процеси, що протікають з первинними, вторинними і третинними амінами, відповідними рівняннями.

6. Основні та комплексоутворюючі властивості метиламіну. У пробірку вносять 2–3 краплі розчину метиламіну, додають 2–3 краплі розчину купрум(II) сульфату. У пробірці випадає осад купрум(II) гідроксиду блакитного кольору. До реакційної суміші по краплях додають надлишок розчину метиламіну, до тих пір, поки осад повністю не розчиниться і не утвориться прозорий розчин інтенсивного фіолетового кольору через утворення легкорозчинного у воді комплексної сполуки купрума(II).

Напишіть відповідні рівняння хімічних реакцій.

7. Основні властивості аніліну. У пробірку наливають 1 мл водної емульсії аніліну і опускають в неї червоний лакмусовий папірець. Лакмусовий папірець не змінює своє забарвлення. Поясніть явище.

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

У пробірки з солями аніліну підливають по 1 мл 10-відсоткового розчину натрій гідроксиду. Відбувається виділення аніліну.

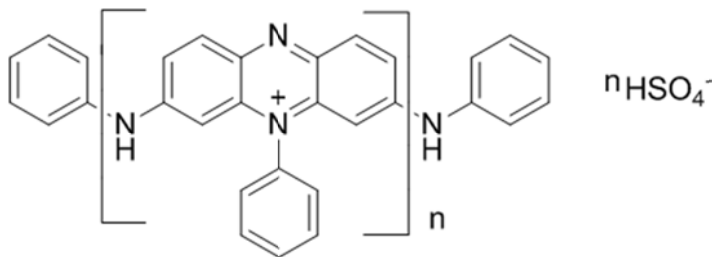
9. Отримання ацетаніліду (дослід проводять у витяжній шафі). У пробірку поміщають 0,5 мл аніліну і по краплях додають рівну кількість свіжоперегнаного оцтового ангідриду. Суміш струшують впродовж декількох хвилин до повного його розчинення, після чого до реакційної суміші підливають рівну кількість водного розчину натрій ацетату, ретельно перемішують і охолоджують льодом. Через декілька хвилин випадає білий кристалічний осад ацетаніліду.

Кристали ацетаніліду фільтрують, промивають невеликою кількістю охолодженої води (0–5 °C), сушать спочатку між листами фільтрувального паперу, а потім – в сушарці.

Ацетанілід (N-фенилацетамід, N-ацетиланілін – $T_{\text{пл}} = 115$ °C) – безбарвна кристалічна речовина, розчинна в органічних розчинниках, важко розчинна в холодній воді.

10. Окиснення аніліну:

а) у пробірку наливають 1 мл водного розчину аніліну, підливають 1 мл хромової суміші. Вміст пробірки швидко темніє. Результатом глибокого окиснення аніліну є утворення



«чорного аніліну» – суміші продуктів, серед яких основним є барвник (пігмент):

б) плитку із дерева покривають водним розчином гідрохлориду аніліну, витримують декілька хвилин і наносять поверх розчин хромової суміші. На поверхні і в глибині плитки утворюється пігмент. Після нейтралізації надлишку кислот і просушування плитки її можна покрити лаком.

11. Взаємодія аніліну з бромною водою:

а) в пробірку поміщають 0,5 мл очищеного аніліну і по краплях додають, постійно струшуючи суміш, водний розчин бромової води до появи рясного осаду білого кольору. Реакційну суміш охолоджують.

Опишіть процес, зробіть висновки про реакційну здатність аніліну;

б) синтез 2, 4, 6-триброманіліну. У склянці місткістю 20–50 мл розчиняють 0,1 мл аніліну в 4 мл води, яка містить 0,1 мл концентрованої хлоридної кислоти (розчин 1). Окремо розчиняють в 2,5 мл води, перемішуючи 0,45 г калій броміду і 0,75 г бромової води (розчин 2).

Отриманий прозорий розчин 2 поступово, по краплях, додають, енергійно помішуючи, до розчину 1, впродовж 5–10 хвилин (швидкість додавання обмежується температурою реакційної суміші – вона не повинна перевищувати 20–25 °С. Після закінчення реакції забарвлення бромової суміші зникає і випадає осад 2,4,6-триброманіліну. Осад фільтрують, промивають на фільтрі 10-відсотковим розчином натрій гідроксиду, а потім – великою кількістю води.

2,4,6-Триброманилін – безбарвна кристалічна речовина ($T_{пл} = 119–120\text{ }^{\circ}\text{C}$), розчинна в ефірі, хлороформі, мало розчинна в етиловому спирті, нерозчинна у воді.

12. Отримання розчину фенілдіазоній хлориду. У широкій коротко обрізаній пробірці (чи високій хімічній склянці місткістю 50–100 мл) готують 5 мл розчину солянокислого аніліну (з більше ніж подвійним вмістом водню хлориду відносно аніліну) і охолоджують до 0–3 °С, поміщаючи пробірку в склянку зі льодом (чи сумішшю лід–сіль). Потім по краплях, ретельно підтримуючи температуру реакційної суміші у вказаних межах, додають 20-відсотковий розчин натрій нітриту. (Контроль надлишку натрій нітриту за йодкрахмальним індикаторним папером. Синє забарвлення індикаторного паперу свідчить про надлишок натрій нітриту і, отже,

про кінець діазотування. Також стежать, щоб рН реакційної суміші був < 7 .) Водний розчин фенілдіазоній хлориду, що утворився, використовують для проведення подальших дослідів 13 і 15 (розділіть його між трьома пробірками).

13. Отримання кислотних азобарвників:

а) до пробірки з 2 мл водного розчину фенілдіазоній хлориду отриманого в досліді 12, додають таку ж кількість лужного розчину свіжо-очищеного фенолу. З'являється інтенсивне червоне забарвлення (розчин має бути увесь час лужним). Результат реакції порівняйте з наступним в досліді 14;

б) проведіть аналогічний досвід зі вмістом другої пробірки, замінивши лужний розчин фенолу на лужний розчин β -нафтолу. Порівняйте забарвлення розчинів.

Опишіть хімізм процесів.

14. Утворення азобарвника. У пробірку поміщають 5–6 крапель емульсії фенолу у воді, додають 2–3 краплі суміші 0,1-відсоткового розчину сульфанілової кислоти і 1-відсоткового натрій нітриту (1:1), потім 1 краплю 10-відсоткового розчину хлоридної кислоти і через 1–2 хвилини декілька крапель 10-відсоткового розчину аміаку. Які зміни відбуваються в пробірці впродовж досліді? Порівняйте колір отриманого азобарвника з кольором барвників, отриманих в досліді 13а і 13б.

Опишіть процеси рівняннями.

15. Розкладання солей діазонію. Водний розчин фенілдіазоній хлориду (третя пробірка з досліді 12) нагрівають 10 хвилин на водяній бані при 50–60 °С. Утворення фенолу виявляють по реакції з FeCl_3 .

Опишіть хімізм процесів.

16. Основні властивості карбаміду.

а) утворення нітрату карбаміду. У пробірку поміщають близько 0,1 г карбаміду і по краплях додають воду до отримання насиченого розчину. Видно, що карбамід – легкорозчинна сполука. Потім додають декілька крапель концентрованої нітратної кислоти, внаслідок чого відразу випадає осад погано розчинної солі – нітрату карбаміду. Кристали можна перенести на предметне скло і 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 важко розчинного оксалата карбаміда.

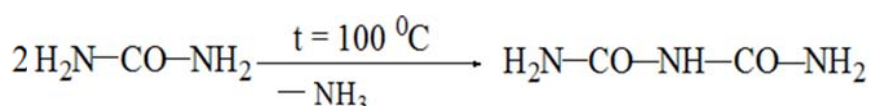
Опишіть хімізм процесів, враховуючи, що карбамід має слабко-основні властивості й утворює солі лише з одним еквівалентом кислоти.

17. Взаємодія карбаміду з нітритною кислотою. У пробірці готують 1 мл водного розчину карбаміду, додають 2 краплі концентрованого розчину хлоридної кислоти і 2 краплі насиченого розчину натрій нітриту. Під час струшування починається бурхливе виділення бульбашок газу – азоту і карбон (IV) оксиду.

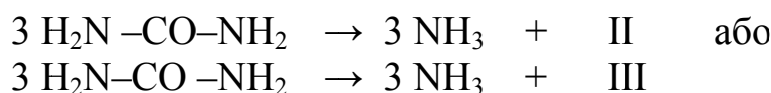
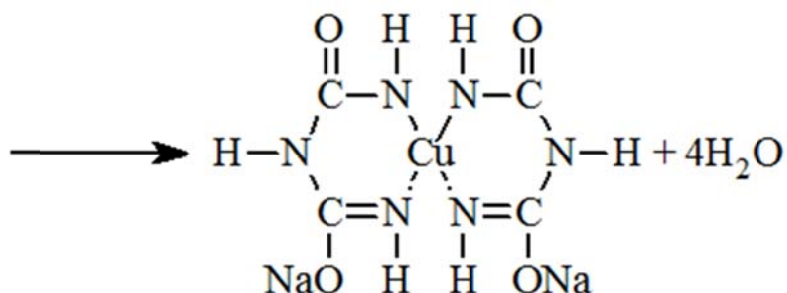
18. Гідроліз карбаміду. До 1 мл розчину карбаміду додають 1 мл 10-відсоткового розчину натрій гідроксиду і нагрівають до кипіння. Червоний лакмусовий папірець, піднесений до отвору пробірки, синіє. Чому? Як це явище слід враховувати під час внесення карбаміду в ґрунт?

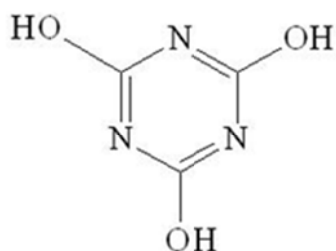
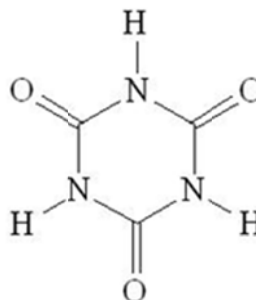
Напишіть відповідні рівняння хімічних реакцій.

19. Утворення біурету і його комплексної солі. Наважку карбаміда (0,3–0,5 г) плавлять в сухій пробірці, нагріваючи в полум'ї спиртівки або на електроплиті. Як тільки карбамід розплавиться, до виходу пробірки підносять вологий червоний лакмусовий папірець і відмічають зміну його забарвлення. Нагрівання пробірки продовжують доти, поки розплав не затвердіє. Частково відбувається сублімація у верхній частині пробірки амоній ціанату, в розплаві міститься біурет (I) і ціанурова кислота (II). Вони відрізняються розчинністю у воді, а тому їх можливо розділити. Біурет, що утворився, розчиняють при легкому нагріванні у воді, додавши 5–6 крапель води, після охолодження і відстоювання осаду ціанурової кислоти розчин декантують і додають до нього декілька крапель купрум(II) сульфату і 2 мл 10-відсоткового розчину натрій гідроксиду. Відмічають рожево-фіолетове забарвлення комплексної мідної солі біурету, що утворилася, і запам'ятовують колір. Надлишок купрум(II) сульфату в цьому досліді небажаний, оскільки він має синій колір, а це спотворює (маскує) характерне забарвлення розчину комплексної солі.



**Біуре
(I)**



ціанурова кислота (II)**ізоціанурова кислота (III)**

Осад, який залишився в пробірці, містить ціанурову кислоту (II) і її таутомерну форму – ізоціанурову кислоту (III). У пробірку додають 2–3 краплі 2 н розчину аміаку, добре перемішують струшуванням і додають 1 краплю 0,2 н розчину купрум(II) сульфата, вміст пробірки набуває бузкового забарвлення через утворення комплексної солі ціанурової кислоти.

Напишіть відповідні рівняння хімічних реакцій.

20. Конденсація карбаміду з формальдегідом. У суху пробірку поміщають 0,5 г карбаміду і додають 20-відсотковий розчин формальдегіду до отримання прозорого розчину. При обережному нагріванні пробірки вміст каламутніє в результаті утворення спочатку лінійного карбамід-формальдегідного полімеру



а потім просторового.

21. Синтез аніліноформальдегідної смоли. У пробірку поміщають 10–12 крапель очищеного аніліну (чи заміщеного аніліну), 10–12 крапель 40-відсоткового формаліну, закривають пробірку гумовою пробкою і, енергійно струшуючи, домагаються утворення білого осаду. Осад в пробірці промивають (декантацією) водою, а потім – метанолом. До вологого осаду додають крижану оцтову кислоту (5–6 крапель) і суміш потім обережно нагрівають на полум'ї пальника. Плав – прозорий полімер жовтого або помаранчевого 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 використання еквімолярного співвідношення реагентів утворюється спочатку шиффова основа, з трьох молекул якої потім утворюється тример, а в кислому середовищі шиффова сполука полімеризується з утворенням смоли $(\text{--NX--CH}_2\text{--})_n$, де X – арил.

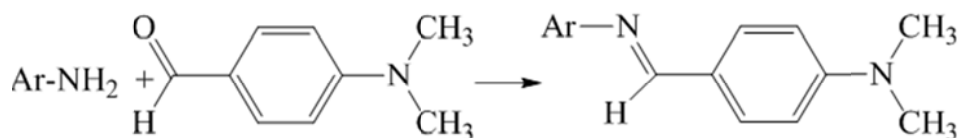
22. Ізонітрильна реакція (слід виконувати тільки у витяжній шафі). Це специфічна реакція для виявлення первинних амінів:

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

б) у пробірку поміщають 1–2 краплі аніліну, подвійна кількість концентрованого розчину лугу, 2–3 краплі хлороформу і 0,5 мл етилового спирту. Реакційну суміш повільно нагрівають до кипіння. Запам'ятайте запах продукту і зробіть висновок, чи схожий він на запах продукту з попереднього досвіду (**ізонітрили надзвичайно токсичні !!!**).

До реакційної суміші додають подвійну кількість 2 н сульфатної кислоти і витримують під витяжною шафою 30–60 хвилин для повного гідролізу токсичного продукту.

23. Реакція первинних ароматичних амінів із п-диметиламіно-бензальдегідом. 1–2 краплі насиченого розчину 4-диметиламіно-бензальдегіду в бензені поміщають на годинникове або предметне скло. Потім на цей розчин наносять таку ж кількість крапель розчину ароматичного аміну в етилацетаті, перемішують і скло переносять в сушильну шафу ($t = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$). Продукт реакції – основу Шиффа жовтого або жовто-помаранчевого кольору промивають декількома краплями спирту і визначають $T_{\text{топл}}$.



Для дослідів 1–23 напишіть відповідні хімічні рівняння, занесіть їх у звіт про виконання лабораторної роботи, зробіть висновки відносно хімічної активності амінів.

Контрольні питання та індивідуальні завдання

1. Які визначення вірні для амінів – це:

- а) органічні речовини, що містять у своєму складі атоми Нітрогену;
- б) органічні речовини, що містять аміногрупу ($-\text{NH}_2$), пов'язану з вуглеводневим замісником;
- в) органічні речовини, що містять групу $-\text{NO}_2$, пов'язану з вуглеводневим замісником;
- г) похідні аміаку, в молекулі яких один, два чи всі три атоми водню заміщені на вуглеводневі замісники.

2. За формулами речовин вказати до якого ряду амінів вони відносяться: а) $\text{C}_3\text{H}_7\text{NH}_2$; б) $\text{C}_4\text{H}_9\text{NH}_2$; в) $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{NH}_2$; г) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$; ґ) $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHC}_6\text{H}_5$.

3. Який варіант відповіді вірний? За правилами номенклатури IUPAC речовина складу $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ називається: а) феніламін; б) амінобензол; в) анілін; г) всі відповіді правильні.

4. Охарактеризуйте схеми складання назв амінів за різними номенклатурними правилами (IUPAC, радикально-функціональна та «азанова» номенклатури).

5. Поясніть, в чому причина більш основного характеру аліфатичних амінів в порівнянні з ароматичними амінами.

6. Якими хімічними реакціями можна відрізнити один від одного первинні, вторинні і третинні аміни?

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

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

9. Які хімічні властивості аніліну властиві його гомологам?

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

11. Як реагує нітритна кислота з первинними, вторинними і третинними амінами ароматичного ряду?

12. Напишіть рівняння реакцій взаємодії ароматичних амінів (на прикладі пара-толуїдину) з такими речовинами: а) сульфатною кислотою; б) оцтовим ангідридом; в) 2-йодпропаном; г) натрій нітритом в кислому середовищі; д) бензальдегідом; е) хлорангідридом бензолсульфоокислоти.

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

14. Назвіть речовини, які використовують для реакції нітрування. Уявлення про нітруючий агент. Який механізм утворення нітроній-катиона?

15. 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 і опишіть їхні хімічні властивості.

16. Напишіть структурні формули таких сполук: а) 4-хлоранілін; в) діетилпропіламін; б) 3-амінопентан; г) ізопропілметиламін. Вкажіть первинний, вторинний та третинний аміни.

17. Напишіть структурні формули аміносполук: а) орто-фенілендіамін; в) триметиламін; б) трибутиламін; г) ізобутиметилламін; д) хлористий етилметиламоній. Вкажіть первинний, вторинний та третинний аміни.

18. Напишіть структурні формули таких сполук: а) 2-амінопропан; б) ізопропілпропіламін; в) 4-аміно-2-метилбутан; г) етилендіамін; г) 3-амінопропен-1; д) N-нітрозодіетиламін; е) *втор*-бутиламін; є) N,N-діетилацетамід; ж) N, N-діетиламінобензен.

19. Напишіть структурні формули названих сполук: а) ацетанлід; б) орто-толуїдин; в) сульфанілова кислота; г) бензидин.

20. Напишіть структурні формули сполук: а) N, N-диметиланілін; б) етилдиметилпропіламоній гідрооксид; в) сульфаніламід; г) мета-хлоранілін.

21. Напишіть структурні формули таких сполук: а) триетиламін; б) етилтриметиламонію хлорид; в) акриламід; г) 1,2 – діаміноетан.

22. Покажіть використання ацилювання ароматичних амінів як захисну реакцію для подальшого проведення реакцій галогенування та нітрування.

23. Напишіть рівняння реакцій діазотування пара-нітроаніліну і подальшої взаємодії отриманого продукту з фенолом, аніліном, дифеніламіном, N, N-диметиланіліном.

24. Які характерні хімічні реакції можна використати для ідентифікації ароматичних амінів?

25. Напишіть структурні формули таких сполук: а) азобензол; б) фенілгідразин; в) гідразобензол; г) діазоамінобензол.

26. Напишіть структурні формули вказаних сполук: а) фенілдіазонію бромід; б) діазоізопентан; в) фенілдіазоній гідросульфат; г) пара-толуїлдіазонію хлорид.

27. Напишіть структурні формули таких сполук: а) діазометан; б) фенілдіазогідрат; в) пропільдіазоній гідросульфат; г) діазопропанон.

28. Напишіть рівняння реакції:

- отримання діазометану з гідразину та трихлорметану;
- діазометану з водою, що протікає в кислому середовищі;
- діазометану з оцтовою кислотою;
- діазометану з масляною кислотою;
- отримання йодбензолу з фенілдіазоній хлориду.

29. Складіть ланцюжки перетворень:

- з бензолу отримайте п-метоксианілін (пара-анізидин), застосовуючи реакцію діазотування;
- з бензолу отримайте орто-броманілін.

Як із солі фенілдіазонію можна отримати фенол? Напишіть рівняння відповідної реакції.

Отримайте фторбензен з фенілдіазоній тетрафторбората реакцією Шимана. Який катіон утворюється під час перебігу цієї реакції?

30. Напишіть рівняння діазотування п-метиланіліну (пара-толуїдину) у присутності HCl. Опишіть механізм цієї реакції. Наведіть рівняння реакцій отриманої діазосполуки з: а) етиловим спиртом; б) KCN (CuCN – каталізатор); в) п-метилфенолом.

31. Напишіть реакцію фенілдіазоній гідросульфату з етиловим спиртом.

32. Напишіть рівняння реакцій одержання 3-метилбіфенілу з метатолуїдину.

33. Напишіть наступні ланцюжки перетворень:

а) синтез хлорбензену реакцією Зандмейєра, яка полягає у взаємодії солі бензендіазонію з відповідною сіллю міді;

б) синтез бромбензену реакцією Зандмейєра, яка полягає у взаємодії солі бензендіазонію з відповідною сіллю міді;

в) синтез ціанобензену реакцією Зандмейєра, яка полягає у взаємодії солі бензендіазонію з відповідною сіллю міді.

34. Напишіть реакцію дезамінування фенілдіазонію хлориду.

35. Напишіть рівняння таких реакцій:

– отримання фенілгідазину з фенілдіазоній хлориду;

– отримання п-нітрофенілгідазину з пара-нітрофенілдіазоній хлориду;

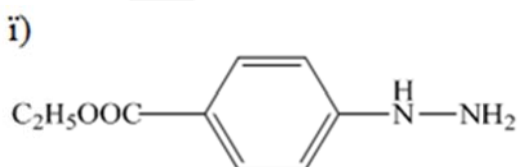
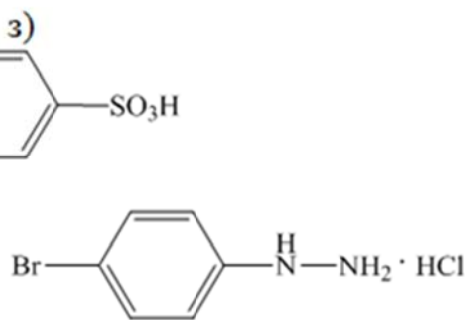
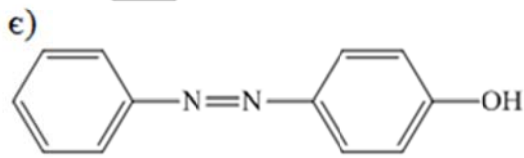
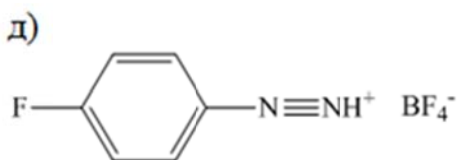
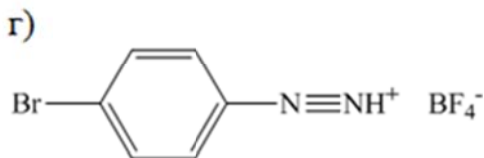
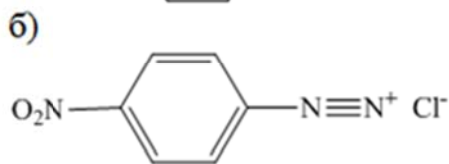
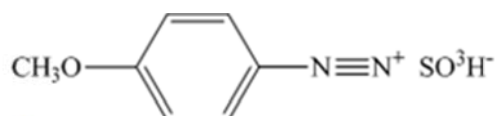
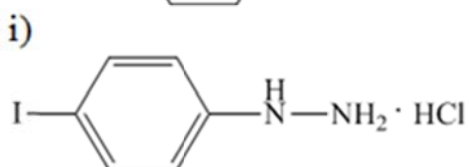
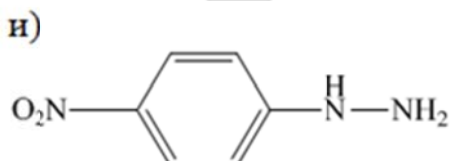
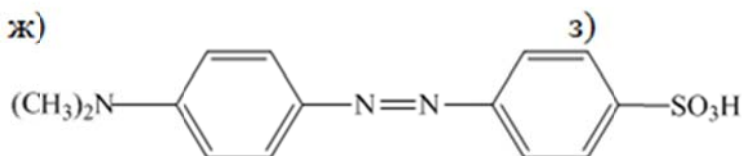
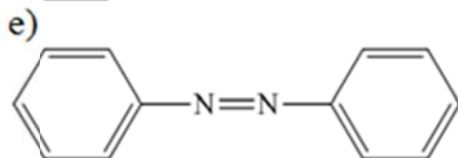
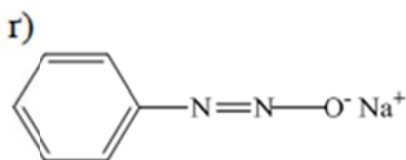
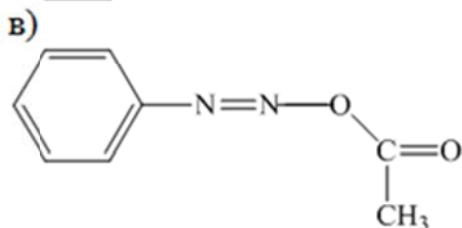
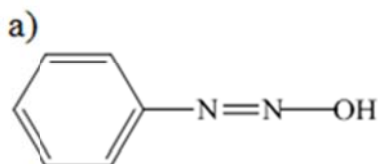
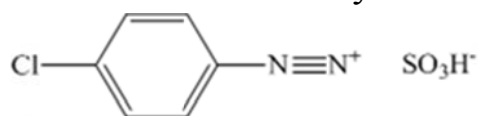
– отримання п-карбоксифенілгідазину з пара-карбоксифенілдіазоній хлориду;

– отримання п-хлорфенілгідазину з пара-хлорбензендіазоній хлориду;

– взаємодії фенілдіазоній гідросульфату з фенолом;

– взаємодії фенілдіазоній гідросульфату з аніліном.

36. Назвіть такі сполуки та опишіть їхні хімічні властивості:

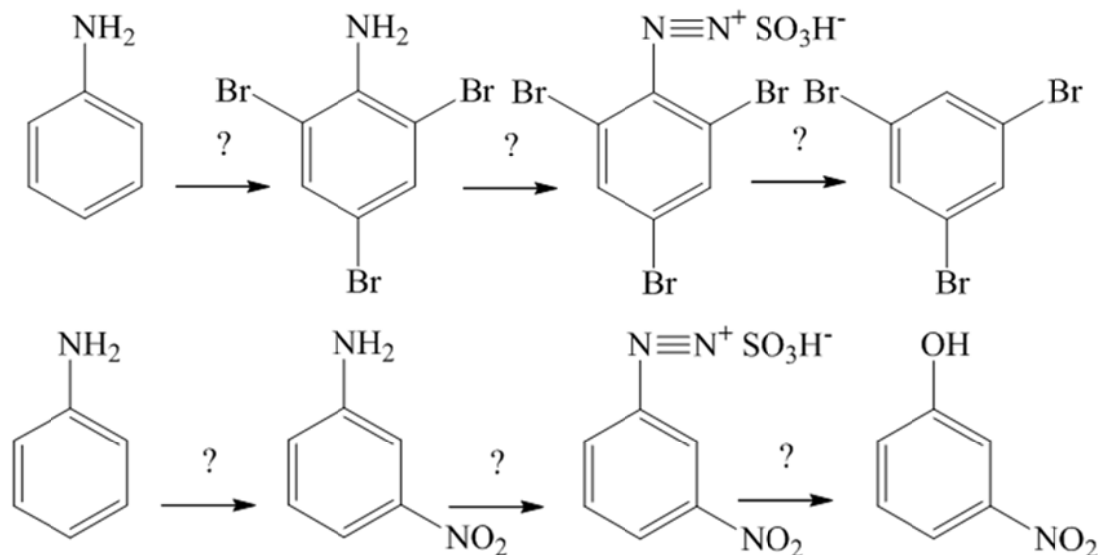


37. Опишіть процеси синтезу, застосовуючи реакцію діазотування:

– виходячи з бензену, отримайте м-хлорбромбензен;

– виходячи з бензену, отримайте м-нітрофенол.

38. Проведіть наступні ланцюжки перетворень, вказавши детально умови проходження процесів:



39. Напишіть рівняння перетворень нітросполук в аміни, що проходять в кислому, нейтральному і лужному середовищах. Через які стадії йде утворення проміжних продуктів відновлення?

40. Опишіть повну схему синтезу капрону, виходячи з фенолу.

41. Які правила безпечної роботи необхідно неухильно виконувати під час проведення ізонітрильної реакції?

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

Опишіть процес хімічних перетворень під час синтезу метилового помаранчевого (геліантину), розпочинаючи із синтезу сульфанілової кислоти.

43. Де використовують карбамідформальдегідні полімери?

44. Напишіть рівняння реакції утворення сульфанілової кислоти. Як сульфанілову кислоту перетворюють на сульфамідні препарати.

45. Яке використання мають основи Шиффа: а) в аналітичній хімії; б) в синтезі органічних речовин?

46. Описати синтез амінів перегрупуванням за Гофманом.

47. Описати перетворення амінів в ізоціанати.

48. Описати механізм реакції Зініна.

49. Як протікає процес відновлення фенілдіазоній хлориду натрій сульфідом?

50. Описати процес арилювання, що протікає при взаємодії арилдіазоній хлоридів з фураном. Які умови протікання процесу та який каталізатор використовується?

Лабораторне заняття № 12

Тема заняття: Оксосполуки аліфатичного, ароматичного та гетероциклічного рядів

Мета роботи: експериментально вивчити деякі методи синтезу, фізичні і хімічні властивості карбонільних сполук аліфатичного, ароматичного та гетероциклічного рядів, набути досвіду якісного визначення альдегідів і кетонів.

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

Карбонільні сполуки. Будова карбонільної групи. Номенклатура, класифікація карбонільних сполук. Аліфатичні та ароматичні оксосполуки. Електронна будова групи $C=O$, розподіл електронної густини та його зв'язок з реакційною здатністю карбонільної групи, основними спектральними та фізичними властивостями. Способи утворення карбонільної групи: окиснення алканів і алкілароматичних вуглеводнів, озоноліз і каталітичне окиснення олефінів, оксосинтез, гідратація алкінів (реакція Кучерова), гідроліз гемінальних дигалогенпохідних, окиснення і дегідрування спиртів, піроліз солей карбонових кислот. Одержання ароматичних карбонільних сполук ацилюванням ароматичних вуглеводнів (реакція Фріделя–Крафтса), а також за реакціями Гаттермана, Раймера–Тімана, Вільсмайєра.

Хімічні властивості оксосполук. Порівняння реакційної здатності й шляхів перетворень альдегідів і кетонів. Реакції з гетероатомними нуклеофілами: гідратація, взаємодія зі спиртами (напівацеталі, ацеталі та кеталі), пентахлоридом фосфору, натрій бісульфітом. Взаємодія з нітрогеновмістними нуклеофілами: утворення аміналей, оксимів, гідразонів, азинів, заміщених гідразонів і семикарбазонів, взаємодія з первинними амінами й утворення основ Шиффа, взаємодія з амоніаком – утворення уротропіну. Альдольно-котонова конденсація та її механізм при кислотному й основному каталізі. Конденсація альдегідів і кетону зі сполуками інших типів, які містять активну метиленову групу (реакція Кневенагеля). Циклоолігомеризація і полімеризація альдегідів (триоксан, паральдегід, параформ).

Окисно-відновні реакції альдегідів і кетонів. Окиснення альдегідів до карбонових кислот, Каталітичне гідрування карбонільних сполук, відновлення комплексними гідридами металів, спиртами в присутності алкоголятів алюмінію (реакція Тіщенко). Взаємодія альдегідів, що не енолізуються лугами (реакція Канніццаро).

Ацетофенон, бензофенон. Поняття про пахучі речовини та їх використання в парфумерних композиціях.

Дикарбонільні сполуки. α -Дикарбонільні сполуки: гліюксаль, метилгліюксаль, діацетил, бензил. β -Дикарбонільні сполуки: Ацетилацетон. Димедон.

Кето-енольна таутомерія, алкілування, утворення хелатних комплексів з іонами металів на прикладі ацетилацетону.

α,β -Ненасичені альдегіди і кетони. Кротонова конденсація карбонільних сполук. Синтез акролеїну дегідратацією гліцерину. Електронна будова α,β -ненасичених карбонільних сполук та зв'язок будови з їх реакційною здатністю. Хімічні властивості α,β -ненасичених альдегідів і кетонів.

Хінон. Отримання орто- і пара-бензо- та нафтохінону. Властивості хінонів. Хінгідрон. Антрахінон: отримання, властивості і використання.

Визначення аліфатичних альдегідів за допомогою якісних реакцій. Якісні реакції на ароматичні альдегіди. Якісні реакції на метилкетони та методики визначення кетонів.

Хімічні властивості альдегідів і кетонів

Реактиви: ацетальдегід, ацетон, бензальдегід, свіжоочищений фурфурол, розчин фенілгідазину гідрохлориду, насичений розчин гідрохлориду 2,4-динітрофенілгідазину, аміачний розчин аргентум оксиду, свіжоочищений анілін, водні розчини купрум (II) сульфату (1-відсотковий), натрій гідроксиду (10-відсотковий), солянокислого гідроксиламіну (5-відсотковий), натрій нітропрусида (0,5 н), етанової кислоти (2 н), 0,5 н розчин калій біхромату, концентрований розчин калій гідроксиду, концентрований розчин натрій гідросульфату, розчин метилового помаранчевого, розчин йоду у водному розчині калій йодиду, формалін, спиртові розчини ароматичних альдегідів, водні розчини білку (желатину або курячого білку), свіжовиготовлений розчин фуксинсульфітної кислоти, натрій оцтовокислий кристалічний, семікарбазид солянокислий, сульфатна кислота, спирти (етиловий, ізобутиловий, ізоаміловий та ін.), гліцерин, калій гідросульфат зневоднений, морфолін, гіпурова кислота, хромова суміш, 0,1-відсотковий розчин вікасолу, 0,025-відсотковий розчин цистеїну, анілін, барбітурова кислота, тіобарбітурова кислота.

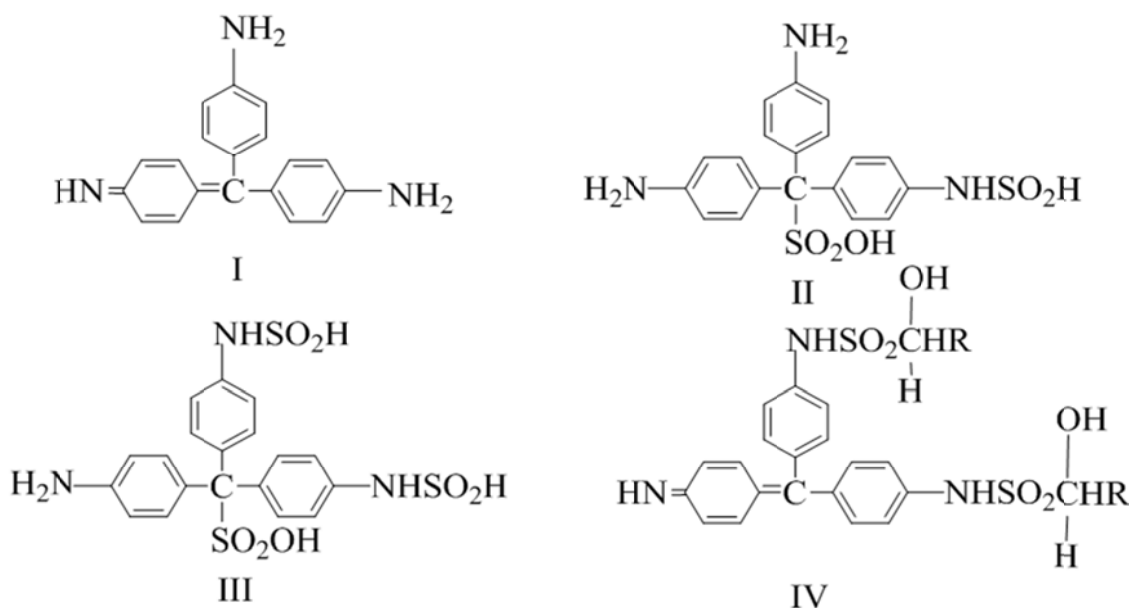
Особливості приготування розчину фуксинсульфітної кислоти.

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

Метод 2. Розчиняють 1 г основного фуксину в 400 мл киплячої дистильованої води, охолоджують до 50°C і фільтрують. До фільтрату

додають 1 мл хлористого тіонілу (SOCl_2) і залишають для протікання реакції в темному місці на 12 годин. Потім розчин струшують впродовж 1–2 хв. з 2 г активованого вугілля і фільтрують. Розчин зберігають в добре закритому посуді, охолоджену до $0-4^\circ\text{C}$ у місці, вільному навіть від слідів біоорганічних сполук, альдегідів і тому подібне. Потрібно мати на увазі, що фільтрувальний папір, якщо він зберігався у хімічній лабораторії, може зіпсувати реактив.

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



1. Утворення альдегідів окисненням спиртів:

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

Опишіть хімічні перетворення відповідними рівняннями;

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

Наявність альдегіду в спирті можна підтвердити реакцією з фуксинсульфітною кислотою;

в) у пробірці змішують 2–3 краплі ізобутилового спирту, 1–2 краплі 2 н розчину сульфатної кислоти і 2–3 краплі 0,5 н розчину калій дихромовокислого і обережно нагрівають пробірку на полум'ї газового пальника. Спостерігають зміну кольору суміші й одночасно органолептично визначають своєрідний запах ізомасляного альдегіду.

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

Поясніть усі стадії процесів, напишіть схеми реакцій окиснення спиртів, назвіть отримані продукти.

2. Утворення акролеїну. У суху пробірку вносять декілька кристалів безводного калій гідросульфату і 3–4 краплі гліцерину. Реакційну суміш обережно нагрівають – вона темніє і з'являється різкий неприємний (у великих дозах – сльозоточивий) газ – пари акролеїну. Акролеїн можна також визначити розчином фуксинсульфітної кислоти – внести в пробірку скляну паличку змочену розчином фуксинсульфітної кислоти або пробірку спорядити газовідвідною трубкою для пропускання продуктів перетворення в розчин фуксинсульфітної кислоти.

3. Синтез ацетону. У суху пробірку поміщають зневоднений натрій ацетат (отримують нагріванням тригідрата в сушильній шафі не вище 200 °С) (шаром ~2,5–3 см), закривають гумовою пробкою з газовідвідною трубкою, нижній кінець якої опускають до дна другої пробірки з декількома краплями води (пробірку зовні охолоджують льодом). Пробірку з ацетатом натрію енергійно нагрівають – відчувається характерний запах ацетону, який конденсується в охолодженій пробірці.

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

4. Окиснення ацетальдегіду аміачним розчином аргентум оксиду (реакція «срібного дзеркала»). У ретельно вимиту і зневоднену пробірку наливають аміачний розчин аргентум оксиду і 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 (етаналь в цьому досліді можна замінити формальдегідом або спиртовими розчинами заміщених ароматичних альдегідів – бензальдегіду, анісового альдегіду і т. п.).

Спробуйте провести подібну реакцію з ацетоном. Поясніть, чому ацетон не відновлює срібло. Опишіть хімічні процеси.

5. Відновлення купрум(II) гідроксиду ацетальдегідом. До 0,5–1 мл 1-відсоткового мідного купоросу додають рівний об'єм 10-відсоткового розчину натрій гідроксиду. До блакитного осаду купрум гідроксиду, що утворився, додають ацетальдегід і обережно нагрівають. В процесі нагрівання змінюється забарвлення розчину.

Поясніть хімічний процес.

6. Відновлення купрум(II) гідроксиду гліцерином. У пробірку вносять 1–2 мл гліцерину, додають свіжовиготовлену суспензію купрум(II) гідроксиду (до 0,5–1 мл 1-відсоткового розчину купрум(II) сульфату

додають рівний об'єм 10-відсоткового розчину натрій гідроксиду) і вміст пробірки нагрівають протягом 5–10 хвилин. Гліцерин як багатоатомний спирт не повинен давати позитивну реакцію на оксогрупу. В той же час під час тривалого нагрівання спостерігається зміна забарвлення реакційної суміші внаслідок повільних термічних перетворень гліцерину. Чому відбуваються ці хімічні процеси? Опишіть перетворення.

7. Отримання 2,4-динітрофенілгідазону ацетальдегіду:

а) декілька кристалів солянокислого 2,4-динітрофенілгідазину розчиняють в 1 мл води, створюючи насичений розчин. Додають 1–2 краплі 10-відсоткового натрій гідроксиду і декілька крапель ацетальдегіду. Суміш струшують і злегка нагрівають. Поясніть явище, яке спостерігається;

б) у пробірку вносять 3–5 крапель насиченого розчину солянокислого 2,4-динітрофенілгідазину, отриманого заздалегідь при нагріванні, або готують розчин за такою процедурою: 0,4 г 2,4-динітрофенілгідазину розчиняють у 21 мл конц. HCl і розбавляють водою до 100 мл. Далі у пробірку додають декілька кристалів натрій ацетату і, струшуючи пробірку, 4–5 крапель ацетальдегіду. Спостерігають осад 2,4-динітрофенілгідазону етаналю.

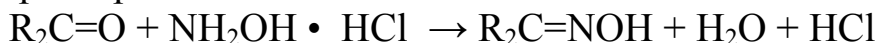
Поясніть хід досліду і необхідність використання вказаних реактивів.

Також аналогічно, використовуючи розчин фенілгідазину в оцтовій кислоті (або спирті), можна отримати фенілгідазон етаналю.

Можна використати спиртовий розчин фосфату 2,4-динітрофенілгідазину. (Розчин готують нагріванням на водяній бані 2,5 г 2,4-динітрофенілгідазину в 30 мл 85 % фосфатної кислоти та додаючи потім 20 мл 95 % етанолу. Розчин фільтрують.)

8. Неконтрольована поліконденсація ацетальдегіду – утворення кротонового альдегіду і полімерних смол. До 2 мл ацетальдегіду додають 1 мл концентрованого розчину калій гідроксиду і суміш обережно нагрівають на водяній бані (етаналь має $T_{\text{кип}} = 20,16^\circ\text{C}$). Запах ацетальдегіду поступово зникає, натомість з'являється різкий запах кротонового альдегіду (має $T_{\text{кип}} = 104^\circ\text{C}$, але з водою утворює азеотропну суміш з $T_{\text{кип}} = 84^\circ\text{C}$). З'являється жовте, а потім буре забарвлення реакційної суміші. При цьому виділяється напіврідкий смолистий продукт. Опишіть процес цього альдольно-кротонового перетворення.

9. Реакція з солянокислим гідроксиламіном. У дві пробірки вносять по 5 мл 5-відсоткового розчину солянокислого гідроксиламіну, в одну додають 0,5 мл ацетальдегіду, а в іншу – таку ж кількість ацетону. Суміш нагрівають на водяній бані, потім додають по 1 краплі метилового помаранчевого. Спостерігають за зміною кольору індикатора. Яка причина зміни pH середовища?



10. Отримання гідросульфідних сполук. У дві пробірки наливають по 1 мл свіжовиготовленого розчину натрій гідросульфїту і додають в першу 10–15 крапель ацетальдегіду, а в другу – таку ж кількість ацетону. Після додавання кожного реагенту пробірки енергійно струшують і поміщають для охолодження в склянку з льодом. Спостерігають і 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 натрій ацетату насичені. Тому відхилення від нижченаведених вказівок у бік розбавлення розчинів недопустимі.

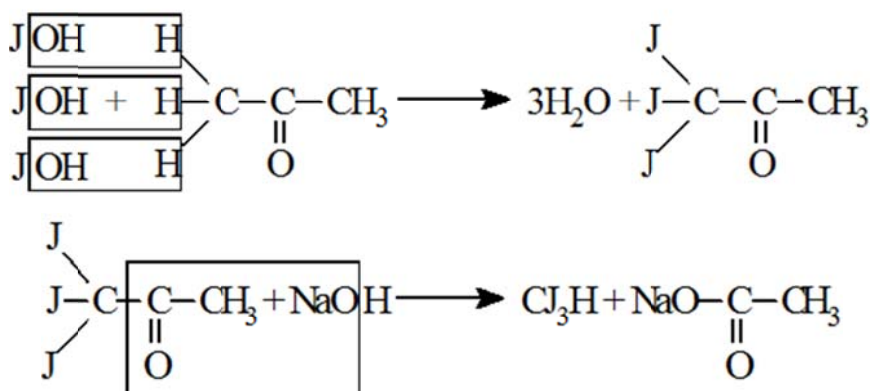
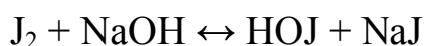
Кристалічний натрій ацетат загальним насипним об'ємом близько 1 мл розчиняють у мінімальній кількості води (приблизно в 1,5–2 мл води). Потім в цю ж пробірку додають 5–6 крапель ацетону і перемішують. У другій пробірці розчиняють у мінімальній кількості води (декілька крапель) близько 0,5 г кристалічного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

12. Отримання йодоформу з ацетальдегідом. У пробірку наливають 3–4 мл розбавленого розчину ацетальдегіду і стільки ж розчину йоду в калій йодиді. Через 5 хвилин додають розчин лугу (наприклад, 10-відсотковий натрій гідроксиду) до зникнення забарвлення від вільного йоду. Йодоформ виділяється у вигляді жовтого помутніння. Згадайте і порівняйте ці результати з даними досліду 15 з роботи № 9,10.

13. Виявлення ацетону шляхом перетворення його на йодоформ:

а) якісна реакція. У пробірку поміщають 1 краплю розчину йоду в розчині калій йодиду і додають майже до знебарвлення 2 н NaOH. До розчину піпеткою додають 1 краплю водного розчину ацетону. Негайно ж випадає жовтувато-білий осад з характерним запахом йодоформу.

Хід реакції:



Під час утворення йодоформу з етилового спирту (лабораторна робота № 9–10, дослід № 15) треба було нагрівати суміш для отримання проміжного продукту реакції – альдегіду, який містить карбонільну групу. За наявності в речовині готової карбонільної групи, яка має місце, наприклад, в ацетальдегіді 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 %;

б) синтез йодоформу (мікросинтез). У широку пробірку поміщають 0,2 г калій йодиду, підливають 0,4–0,5 мл дистильованої води і після розчинення солі додають 0,1 г йоду. До отриманого розчину додають 1 мл води, а потім в реакційну масу вводять 0,25 мл ацетону і, перемішуючи, по краплях додають з краплинної лійки 10-відсотковий розчин натрій гідроксиду до зникнення червонуватого забарвлення розчину (приблизно 0,2–0,3 мл). Йодоформ випадає у вигляді жовтого кристалічного осаду, який через 30 хвилин фільтрують, промивають невеликою кількістю води і висушують на повітрі.

Йодоформ (трийодметан) – тверда кристалічна речовина жовтого кольору із специфічним запахом, яка має $T_{\text{пл}} = 119\text{ }^{\circ}\text{C}$. У медицині використовується як антисептик. Розчиняється в етиловому спирті, діетиловому ефірі, хлороформі. У воді практично не розчиняється. Під одночасною дією світла і луку швидко гідролізується, тому слід уникати сильно лужного середовища в процесі синтезу.

14. Кольорові реакції оксосполук:

а) якісна кольорова реакція на кетон з нітропрусидом натрію. У пробірку поміщають 1–2 краплі 0,5 н розчину нітропрусиду ($\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]$), 5–10 крапель води, 1–2 краплі ацетону і 1–2 краплі 2 н розчину натрій гідроксиду. Реакційну суміш ділять на дві пробірки, в одну додають 1–2 краплі 2 н розчину етанової кислоти і спостерігають за забарвленням розчинів.

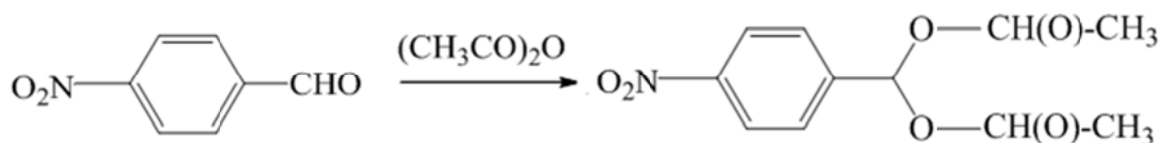
Потрібно мати на увазі, що поява кольору не спостерігається, якщо біля карбонілу стоїть Ar , а також у разі формальдегіду.

Спостерігають червоне забарвлення – найбільш інтенсивне для кетонів. Забарвлення зникає під час підкислення, а також при стоянні;

б) реакція альдегідів з фуксинсульфідною кислотою (реактивом Шиффа). Беруть три пробірки і вносять в одну 2–3 краплі розчину формаліну, в іншу – 2–3 краплі ацетальдегіду, а в третю – 2–3 краплі бензальдегіду чи розчину заміщеного бензальдегіду – анісового, пара-нітробензальдегіду і тому подібне). У кожену пробірку додають по 1–2 мл **свіжовиготовленої** фуксинсульфідної кислоти, обережно струшують і спостерігають за змінами забарвлення впродовж 5 хвилин. Потім в кожену пробірку

додають по 5–6 крапель концентрованої сульфатної кислоти. Які процеси відбуваються в пробірках? Дивись с. 162.

15. Синтез діацетату 4-нітробензальдегіда (мікросинтез).



У пробірку вносять 0,5 г пара-нітробензальдегіда, 4 мл оцтового ангідрида, приєднують зворотний холодильник і нагрівають до кипіння. Не охолоджуючи реакційну суміш, до неї обережно додають з мікропіпетки декілька мікрокрапель (загальний об'єм $\sim \frac{1}{4}$ краплі із звичайної піпетки) концентрованої сульфатної кислоти і продовжують нагрівання ще упродовж 5–10 хвилин. Потім реакційну суміш охолоджують і виливають, перемішуючи, у воду. Кристали, які утворилися, через 1 годину фільтрують, промивають водою, перекристалізують із спирта, сушать та визначають $T_{\text{пл}}$.

16. Осадження білку формаліном. У пробірку наливають 0,5–1 мл розчину желатину (чи курячого білку), додають декілька крапель формаліну і добре збовтують вміст пробірки.

Опишіть явища, спостережувані в досвіді.

17. Якісні реакції на фурфурол:

а) на чашці Петрі (чи годинниковому склі) змішують краплю очищеного аніліну з однією краплею концентрованої етанової кислоти (співвідношення 1:1). Отриманим розчином змочують смужку фільтрувального паперу і наносять на неї краплю фурфуролу. Поява рожево-червоного кольору на папері пов'язана з утворенням продукту конденсації;

б) на чашці Петрі (чи годинному склі) поміщають 4–5 крапель фуксинсульфітної кислоти, додають 1 краплю розчину фурфуролу і ретельно перемішують скляною паличкою. Опісля через деякий час з'являється рожеве забарвлення суміші.

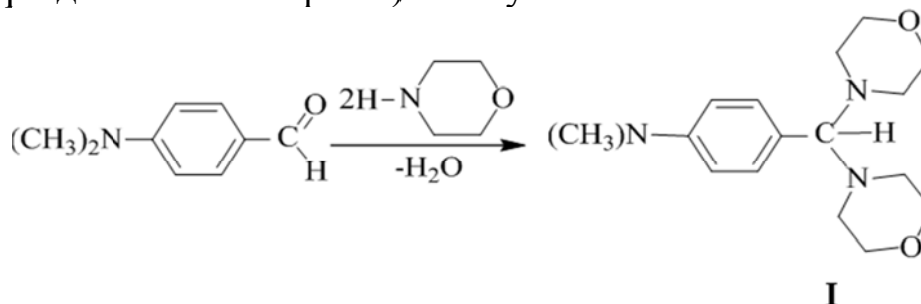
Поясніть явища, напишіть відповідні хімічні рівняння.

18. Окиснення фурфуролу. На чашці Петрі змішують 1 краплю свіжоочищеного фурфуролу (масляниста рідина світло-солом'яного кольору) з 1 краплею аміачного розчину аргентум оксиду. З'являється чорна пляма як результат виділення вільного срібла.

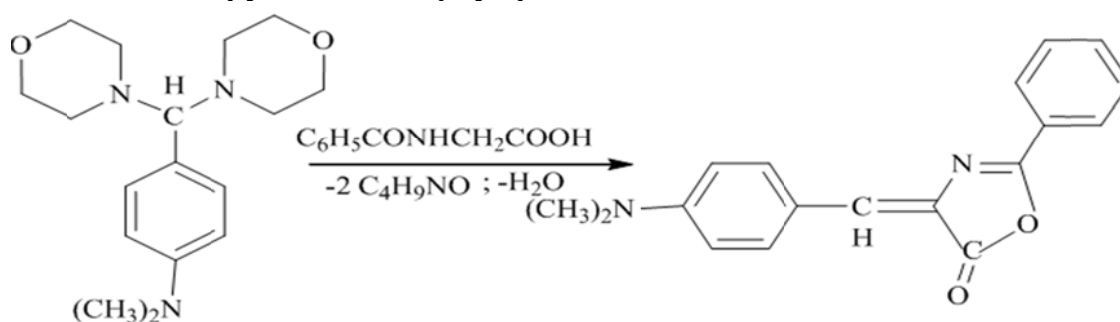
Опишіть хімізм процесу.

19. Отримання 2,4-динітрофенілгідразону фурфуролу. 3–4 краплі очищеного фурфуролу вносять у пробірку і додають таку ж кількість розчину гідрохлорида 2,4-динітрофенілгідразину. Суміш нагрівають до кипіння. Після охолодження випадають червоно-помаранчеві кристали 2,4-динітрофенілгідразону фурфуролу.

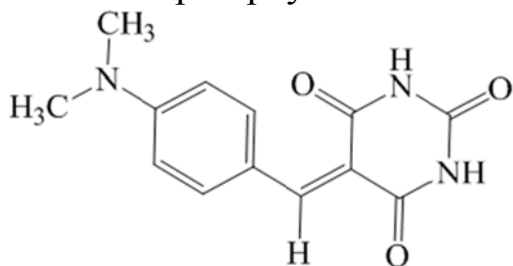
20. Мікросинтез диморфоліно(пара-диметиламінофеніл)метану і 4-(4-диметиламінобензиліден)-2-фенілоксазол-5-ону (II). У пробірку поміщають 0,3 г 4-диметиламінобензальдегіду і 0,4 мл морфоліну. Пробірку приєднують до повітряного холодильника і суміш нагрівають на водяній бані впродовж 30 хвилин. Далі пробірку охолоджують льодом – реакційна суміш кристалізується, утворюється кристалічний осад аміналя – диморфоліно(пара-диметиламінофеніл)метану.



До отриманого осаду додають 1 мл оцтового (або пропіонового) ангідриду, 0,1 г гіпурової кислоти, приєднують повітряний холодильник і нагрівають 5 хвилин – утворюється барвник, що має флуоресценцію в твердому стані – 4-(4-диметиламінобензиліден)-2-фенілоксазол-5-он. Продукт переносять на фільтр, промивають невеликою кількістю спирту, сушать і демонструють його флуоресценцію.



21. Мікросинтез – 5-(4-диметиламінобензиліден)барбітурової кислоти. В пробірку помістити 0,1 г барбітурової кислоти, додати 1 мл води, довести до кипіння. До гарячого водного розчину барбітурової кислоти додати заздалегідь приготовлений концентрований спиртовий розчин 4-диметиламінобензальдегіду (0,12 г), енергійно перемішати та спостерігати утворення продукту:



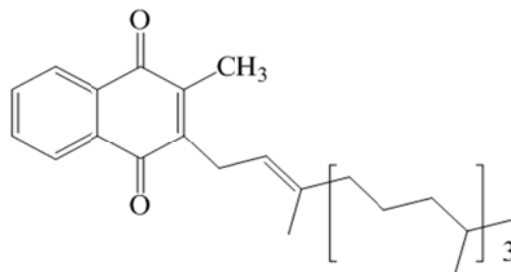
Осад 5-(4-диметиламінобензиліден)-барбітурової кислоти фільтрують, сушать і спостерігають його інтенсивну флуоресценцію при УФ опроміненні.

Аналогічно можна провести синтез 5-анізиліденбарбітурової або тіобарбітурової кислоти.

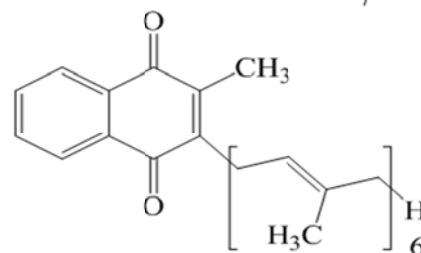
Опишіть хімізм процесу. Як цей процес можна використати для аналізу ароматичних альдегідів? Де використовуються вказані речовини?

22. Якісні реакції на вітамін К. Природні вітаміни К є похідними 2-метил-1,4-нафтохінону, у яких у положенні 3 Нідроген заміщений на залишок спирту фітолу або на ізопреноїдний ланцюг з різним числом вуглецевих атомів.

Вітамін К1, філохінон, фітохінон (2-метил-3-фітил-1,4-нафтохінон):

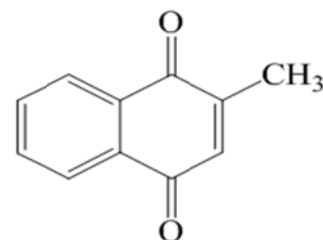


Вітамін К2 представлено кількома формами, що відрізняються по довжині ізопреноїдного ланцюга. Виділені похідні з бічним ланцюгом з 20, 30 і 35 вуглецевих атомів.

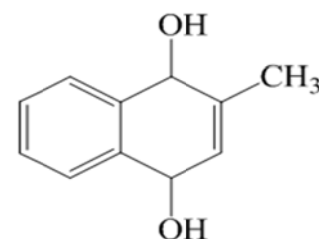


Синтетичні сполуки, які проявляють антигеморагічну дію:

Вітамін К3 (2-метил-1,4-нафтохінон):



Вітамін К4 (2-метил-1,4-нафтогідрохінон):



Вітамін К5 (2-метил-4-аміно-1-нафтогідрохінон) та ряд інших похідних.

а) Реакція з цистеїном. У пробірку до 1 мл 0,1-відсоткового розчину вікасолу додати 2 краплі 0,025-відсоткового розчину цистеїну і 2 краплі 10-відсоткового розчину їдкого натру. Спостерігається поява жовтого забарвлення реакційної суміші.

б) Реакція з аніліном. У пробірку до 2 мл 0,1-відсоткового розчину вікасолу додати 1 мл аніліну, реакційну суміш перемішати. Суміш забарвлюється в червоний колір.

Оформіть звіт про виконання лабораторної роботи, для дослідів 1–22 напишіть відповідні хімічні рівняння.

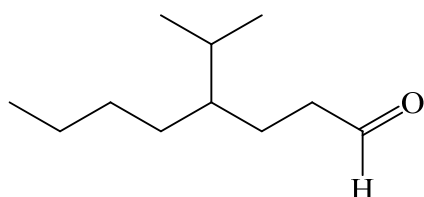
Контрольні питання та індивідуальні завдання

1. Чим пояснюється висока реакційна здатність оксосполук?

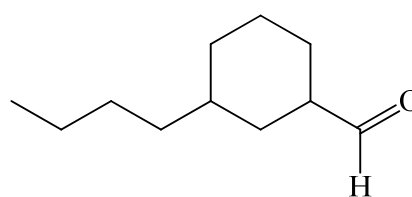
2. За якими хімічними властивостями можна відрізнити альдегіди аліфатичного ряду від ароматичних, альдегіди від кетонів?

3. Напишіть структурні формули альдегідів: а) 2-метилпентаналь; б) 2,2,4-триметилпентанон-3; в) 2,3-диметилбутаналь; г) 2,2-диметилгексанон-3; д) 3-ізопропілгексаналь; е) триметилоцтовий альдегід; ж) акролеїн; з) коричний альдегід; и) хлораль; к) бензальдегід; л) фурфурол; м) 2-тіофеновий альдегід; н) цитраль; о) хінолін-2-карбальдегід.

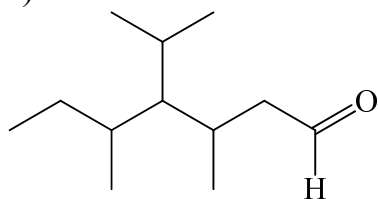
4. Назвіть за правилами номенклатури IUPAC речовини зображені наступними формулами:



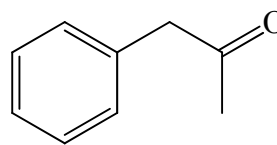
а)



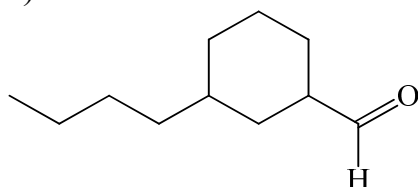
б)



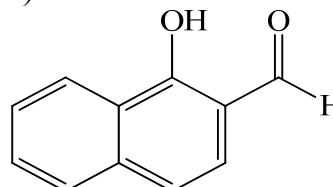
в)



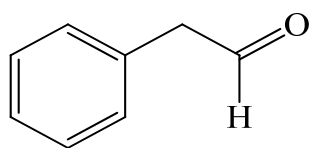
г)



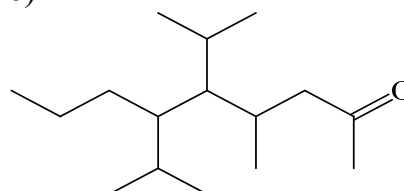
д)



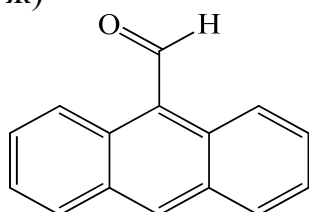
е)



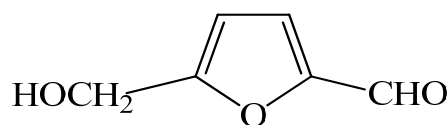
ж)



з)



и)



к)

5. Напишіть рівняння таких перетворень:

а) оцтовий альдегід → етанол → етилен → ацетилен → акрилонітрил → поліакрилонітрил;

б) метан $\rightarrow$ метанол $\rightarrow$ формальдегід $\rightarrow$ фенолформальдегідна смола.

6. Напишіть рівняння перетворення етанала на: а) вінілметилловий етер; б) вінілацетат; в) гідрохінон; г) бут-2-ін-1,4-діол; д) вінілацетилен; е) акрилонітрил; ж) етанову кислоту; з) купрум ацетиленід; и) карбен; к) карбон(IV) оксид.

7. Напишіть рівняння реакцій альдольної та кротонової конденсації диметилкетону та пропаналу. Назвіть отримані речовини.

8. Напишіть рівняння реакцій нуклеофільного приєднання до метилетилкетону: а) хлориду фосфору (V); б) синильної (ціанідної) кислоти; в) гідразину; г) метилового спирту.

9. Виходячи із бензальдегіду отримайте: а) гідросульфитне похідне; б) диметилацеталь; в) ціанопохідне; г) бензальоксим; д) бензойну кислоту.

10. Встановіть структурну формулу речовини, що має склад C_3H_6O , якщо вона відновлює реактив Фелінга, дає реакцію «срібного дзеркала», при дії п'ятихлористого фосфору утворює сполуку $C_3H_6Cl_2$.

11. Встановіть структурну формулу речовини, що має склад $C_6H_{10}O$, якщо вона при окисненні нітратною кислотою або хромовою сумішшю утворює речовину складу $C_6H_{10}O_4$, взаємодіє з гідрaziном, але не дає реакцію «срібного дзеркала», а при дегідратації утворює речовину складу C_6H_{10} .

12. Які продукти утворюються при відновленні воднем у присутності нікелевого каталізатора: 2-метилпентанону-3 та бутаналу. Напишіть рівняння реакцій та назвіть речовини.

13. Які оксосполуки можна отримати із:

- а) ацетилену;
- б) метилацетилену;
- в) фенілацетилену;
- г) диметилацетилену?

14. Яка реакція оксосполук використовується під час виготовлення дзеркал та яка повинна бути підготовка скла, щоб дзеркало було ідеальним?

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

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

17. Вкажіть, за яких умов можна отримати тример та тетраметр оцтового альдегіду? Чи можливо і за яких умов виконується їх деполімеризація?

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

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

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

21. Якими хімічними властивостями будуть різнитися ацетон і ацетилацетон?

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

23. Чи є реакція утворення йодоформу характерною для всіх альдегідів та кетонів? Дайте вичерпну відповідь.

24. Які хімічні перетворення альдегідів та кетонів використовуються для їх ідентифікації?

25. В чому причина високої активності формаліну в денатурації білка?

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

27. Яким методом найлегше очистити бензохінон від домішок гідрохінону?

28. Чому для ідентифікації альдегідів фуксинсірчиста кислота повинна бути свіжовиготовленою?

29. Які оксосополики аліфатичного та ароматичного рядів мають найбільше використання в процесі створення промислових товарів?

30. Сполука А при взаємодії з ізо-пропілмагнійбромідом утворює третинний спирт. Якщо на сполуку А подіяти PBr_5 , а потім нагрівати з HI то утворюється пропан. Яка структура сполуки А? Як, використовуючи реакцію Кіжнера, сполуку А можна перетворити на пропан значно простіше?

31. Напишіть реакцію взаємодії ацетофенону з йодистим етилмагнієм з наступним розкладом добутої сполуки водою. Назвіть добуту сполуку. Яка сполука утворюється при взаємодії ацетофенону з PCl_5 ? Назвіть добуту сполуку та напишіть схему її взаємодії зі спиртовим розчином KOH . Назвіть продукти реакції.

32. Напишіть схему взаємодії ацетофенону з бензальдегідом (під каталітичним впливом розчину їдкого натру), фенілгідазином, нітруючою сумішшю.

33. Напишіть рівняння реакцій взаємодії анісового альдегіду з а) Ag_2O ($NH_3 + H_2O$); б) NH_2OH ; в) HCN ; г) H_2 (Ni); д) ацетофеноном; є) фенілгідазином; ж) нітратною кислотою. Чи може цей альдегід зазнавати альдолізації?

34. Запропонувати схему перетворення анісового альдегіду в N-анізоїлгліцин.

35. Напишіть рівняння реакцій взаємодії пара-хлорбензальдегіду з: а) Ag_2O ($NH_3 + H_2O$); б) NH_2OH ; в) HCN ; г) H_2 (Ni); д) семікарбазидом;

є) фенілгіدразином; ж) ацетофеноном. Чи може цей альдегід зазнавати альдолізації? Із якими речовинами можлива взаємодія п-хлор-бензальдегіду з утворенням ненасичених сполук?

36. Запропонуйте схему перетворення пара-хлорбензальдегіду в N-(пара-хлорбензоїл)феніланін.

37. Напишіть рівняння реакцій взаємодії пара-толуїлового альдегіду з: а) Ag_2O ($\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$); б) NH_2OH ; в) HCN ; г) H_2 (Ni); д) ацето-феноном; е) фенілгідразином. Які продукти можна одержати під час взаємодії толуїлового альдегіду з концентрованим розчином їдкого натру?

38. Яким чином, виходячи з толуїлового альдегіду, можна отримати толуол?

39. Напишіть для пропанону і пропаналу реакції альдолізації та кротонізації. Наведіть хімічні рівняння.

40. Напишіть рівняння реакцій альдольно-кротонової конденсації бензальдегіду й ацетофенону. Опишіть механізм реакції.

41. Напишіть для пропанала реакцію Тіщенко.

42. Опишіть хімічні властивості 2,2-диметилкетона. Наведіть рівняння реакцій.

43. Напишіть рівняння реакцій взаємодії пропанона з гідроксиламіном, фенілгідразином, етанолом, PCl_5 .

44. Вкажіть величину валентних кутів і просторове розташування зв'язків у молекулі $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CHO}$.

45. Опишіть просторову будову альдегіду, що має подвійний та потрійний зв'язки: $\text{CH}\equiv\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CHO}$. Назвіть приблизно величини валентних кутів і напишіть рівняння реакцій, що характеризують наявність потрійного зв'язку.

46. Наведіть приклади структурних і геометричних ізомерів загальної формули $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}$, поясніть особливості будови.

47. Напишіть рівняння реакцій, що показують промислове вико ристання: а) формальдегіду; б) етаналу; в) бензальдегіду; г) циклогексанону.

48. Напишіть рівняння реакцій одержання ангідриду, хлорангідриду, аміду ізомасляної кислоти, етерифікації з метиловим спиртом.

Лабораторні заняття № 13

Тема заняття: Карбонові кислоти

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

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

Класифікація і номенклатура. Карбонові кислоти, їх класифікація (монокарбонові, дикарбонові, насичені та ненасичені ароматичні та гетероциклічні карбонові кислоти), фізичні та хімічні властивості. Електронна будова карбоксигрупи і карбоксилат-аніону. Водневі зв'язки і утворення димерних асоціатів. Кислотність, її зв'язок з електронною будовою карбонових кислот та їх аніонів. Методи одержання: окиснення вуглеводнів, спиртів і альдегідів, синтези з використанням магній- і літійорганічних сполук, карбон(IV) оксиду, малонового і ацетооцтового естерів, гідроліз нітрилів і естерів. Природні джерела карбонових кислот.

Поняття галогенкарбонільної, ацилоксикарбонільної, алкоксикарбонільної та карбоксамідної функціональних груп. Похідні карбонових кислот: солі, естери, галогенангідриди, ангідриди, амідни, гідразиди, нітрили тощо.

Вищі карбонові кислоти: лауринова, міристинова, пальмітинова, стеаринова, арахінова, бегенова і лігноцеринова, – кислоти з парною кількістю атомів Карбону, що найчастіше зустрічаються в природі. Маргарінова кислота.

Визначення карбоксильної функціональної групи за допомогою якісних реакцій.

Дикарбонові кислоти. Номенклатура, класифікація та методи їх синтезу: окиснення циклоalkanів, ациклічних спиртів і кетонів, ароматичних і лілароматичних вуглеводнів, гідроліз моно- і динітрилів, синтези з використанням малонового і ацетооцтового естерів.

Хімічні властивості дикарбонових кислот. Кислотні властивості та їх залежність від взаємного розташування карбоксильних груп. Утворення похідних по одній і обом карбоксильним групам, змішані похідні.

Оксалатна (щавелева, етандіова) кислота: одержання, реакції декарбоксилування, декарбонілювання, окиснення.

Малонова кислота, бурштинова (янтарна). Декарбоксилування малонової кислоти і причини легкості його протікання, конденсація з карбонільними сполуками. Властивості малонового естера і його синтетичне використання: конденсація з карбонільними сполуками (реакція Кневенагеля), приєднання до кратного зв'язку, активованого електроноакцепторними замісниками

(реакція Михаеля), утворення, алкілування та конденсація натрмалонового естера. Бромсукцинімід, його використання в реакції бромовання.

Адипінова кислота.

Фталева кислота та її похідні: фталеві естери, фталевий ангідрид і його застосування у синтезі. Репеленти, пластифікатори, гліфталеві та пентафталеві смоли. Теревфталева кислота, диметилфталат, поліетилен-терфталат і їх застосування. Синтетичні лаки, емалі, полімерні матеріали.

Ненасичені монокарбонові кислоти. Шляхи використання акрилової, метакрилової кислот та їх похідних. Плексиглас.

Жирні кислоти як структурні компоненти ліпідів, насичені та ненасичені ЖК. Цис-транс ізомеризація ненасичених ЖК, реакції окиснення та приєднання (йодне число); пероксидне окиснення ліпідів. Транс-жири та небезпека їх використання.

Природні джерела і практичне значення олеїнової, лінолевої, лінолевої, арахідонової, нервонової кислот. Міристолеїнова, пальмітолеїнова, петрозелінова, ерукова, арахідонова кислоти. Ліпіди, жири. Прості ліпіди: воски, прості діольні ліпіди, ацилгліцерини (гліцериди), стериди. Змішані (складні) ліпіди: фосфатидна кислота, фосфатиділетаноламін, фосфатиділхоліни, фосфатиділсерин, фосфатиділінозит, фосфатиділгліцерин тощо.

Ліпіди. Будова, фізичні та хімічні властивості ліпідів. Прості (віск, жир, олія) та складні ліпіди. Будова фосфоліпідів, сфінголіпідів, гліколіпідів тощо та їх хімічні властивості. Терпени та стероїди.

Олії, що висихають; оліфа, натуральні лаки та фарби. Біодізел.

Ненасичені дикарбонові кислоти. Способи одержання малеїнової кислоти та її ангідриду. Стереοізомерія і взаємоперетворення малеїнової та фумарової кислот.

Визначення хімічних властивостей ліпідів.

Хімічні властивості карбонових кислот

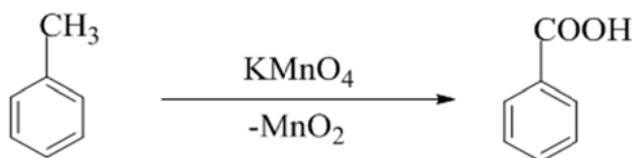
Реактиви: карбонові кислоти (мурашина, оцтова, трихлороцтова, щавлева, бензойна, олеїнова, малеїнова, фумарова, пірослизева та інші), набір розчинів індикаторів, універсальний індикаторний папір, хлороформ, бромна вода, водні розчини натрій гідроксиду (2 н) і калій перманганату (1-відсотковий), кальцій ацетату (10-відсотковий), аміачний розчин аргентум оксиду, водні розчини натрій карбонату (5-відсотковий і насичений), кальцій хлориду (10-відсотковий), розчин мила, вапняна (чи баритова) вода, сульфатна кислота (25-відсоткова і концентрована), нітратна кислота (концентрована і 10-відсоткова), рослинні олії (соняшникова, кукурудзяна, оливкова), тіокарбамід, 10-відсотковий розчин меркурій(I) нітрату в нітратній кислоті, оцтовий ангідрид, спирти (етиловий, бутилові, амілові, циклогексанол)

мідний дріт, фенол, резорцин, вітамін РР, 10-відсотковий розчин гідрокарбонату натрію, 0,5-відсотковий розчину гідросульфату натрію.

1. Отримання мурашиної кислоти і специфічна реакція її ідентифікації. У пробірку вносять 2–3 краплі хлороформу, додають 3–6 крапель 2 н розчину натрій гідроксиду і обережно нагрівають до тих пір, поки не зникне шар хлороформу. Утворення мурашиної кислоти і перебування її у виді натрій форміату виявляють за допомогою реакції «срібного дзеркала»: до утвореного розчину натрій форміату додають декілька крапель аміачного розчину аргентум оксиду – випадає чорний осад срібла. Чому аміачний розчин аргентум оксиду, що є реагентом на альдегіди, реагує на присутню мурашину кислоту?

Написати хімічні рівняння.

2. Мікросинтез бензойної кислоти. У широку пробірку вносять 5 мл води, додають 0,2–0,3 г дрібно розтертого перманганату калію і 0,1 мл толуену, вносять шматочок пористого матеріалу («кип'ятильник»), приєднують



довгий повітряний (або зворотний) холодильник й обережно кип'ятять реакційну суміш на сітці (краще на піщаній бані) упродовж 0,5 години.

Після закінчення реакції (майже повне знебарвлення розчину) гарячу реакційну суміш відстоюють, рідину з осаду декантують, осад MnO_2 промивають невеликою кількістю киплячої води. Розчини змішують, охолоджують, підкислюють хлоридною кислотою. Осад, що випадає, досліджують.

Температура плавлення бензойної кислоти – 122 °С.

3. Кислотні властивості карбонових кислот і солей:

а) якісне визначення рН розчинів кислот. Декілька крапель або кристалів карбонових кислот (досліджувані кислоти – мурашина, оцтова, трихлороцтова, щавлева, бензойна – бажано брати приблизно в однаковій кількості) розчиняють в 1–2 мл води, у разі потреби – нагріваючи, отримані розчини чистою скляною паличкою наносять на окремі смужки універсального індикаторного паперу, порівнюють колір і орієнтовно визначають рН розчинів. Зберігають розчини для подальших дослідів.

Поясніть зміну кольору індикаторного паперу і орієнтовно порівняйте силу кислот;

б) нейтралізація розчинів кислот. До розчинів, отриманих в досліді 3а, додають по 2–3 краплі розчину лугу (концентровані розчини натрій гідроксиду або калій гідроксиду) і за допомогою індикаторного паперу визначають рН. Які сполуки утворилися в пробірках?

в) якісне визначення рН розчину натрій ацетату. У пробірку до 1–2 мл 2-відсоткового розчину натрій ацетату додають 1–2 мл 2-відсоткового ферум(III) хлориду і зміст нагрівають до кипіння. Спостерігають

зміну кольору розчину від ясно-жовтого до темно-коричневого і випадіння червоно-бурого осаду основній солі – $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{COO})$;

г) **гідроліз мила**. До розчину мила в пробірці додають декілька крапель спиртового розчину фенолфталеїну. Поясніть появу малинового забарвлення.

4. Утворення солей.

а) **утворення натрій ацетату**. До 0,5 мл 5-відсоткового розчину карбонату натрію підливають рівну кількість розбавленої оцтової кислоти. Розчин починає пінитися.

Опишіть хімічний процес;

б) **утворення нерозчинних солей вищих жирних кислот**. У пробірку з розчином мила додають декілька крапель 10-відсоткового розчину кальцій хлориду. Випадає білий осад нерозчинної солі. Назвіть сіль, яка випадає в осад?

Опишіть хімічний процес;

в) **якісне визначення щавлевої кислоти серед інших кислот**. Використовують декілька пробірок з розчинами кислот (можна використати розчини з досліду 3а), скляними паличками наносять на предметне скло по 1 краплі розчинів кислот, додають до кожної краплі по 1 краплі 0,5 н розчину хлориду кальцію і спостерігають, як в одній з проб утворюються специфічні кристали оксалату кальцію. Кристали поміщають на предметне скло і розглядають їх у мікроскоп. 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, напишіть відповідні хімічні рівняння;

г) **специфічна реакція на щавлеву кислоту**. У досліджуваній розчин, що містить щавлеву кислоту, вливають 5-відсотковий розчин натрій гідроксиду до слабо лужної реакції за фенолфталеїном. Суміш підкисляють оцтовою кислотою, нагрівають до кипіння і додають до неї розчин 10-відсоткового кальцій ацетату. Випадає білий дрібнокристалічний осад. Кристали поміщають на предметне скло і розглядають їх у мікроскоп.

Необхідно пам'ятати, що щавлева кислота токсична;

д) **специфічна реакція на фумарову кислоту**. Досліджуваній розчин (приблизно 2-відсотковий) розбавляють рівною кількістю 10-відсоткової нітратної кислоти. Суміш додають до 2 мл 10-відсоткового розчину меркурій(І) нітрату в 5-відсотковому розчині нітратної кислоти. Випадає білий дрібнокристалічний осад (іноді не відразу) меркурій(І) фумарату. Кристали поміщають на предметне скло і розглядають їх у мікроскоп.

Речовини, що містять Меркурій – токсичні. Все, що містить відходи Меркурію, після роботи зливають в окремий посуд на утилізацію.

5. Розкладання щавлевої кислоти при нагріванні. У пробірку намагаються щавлеву кислоту шаром до 1 см, закривають пробкою з газовідвідною трубкою, яку опускають в пробірку з баритовою (або вапняною) водою.

Пробірку з щавлевою кислотою нагрівають і спостерігають утворення осаду карбонату в другій пробірці. Виймають газовідвідну трубку з пробірки з баритовою (або вапняною) водою і підносять до отвору трубки джерело вогню. Чому відбувається горіння газу, що виділяється, характерним блакитнуватим полум'ям?

Поясніть спостережуване явище.

6. Окислення мурашиної кислоти калій перманганатом. У пробірку наливають 1 мл мурашиної кислоти і 5 мл 25-відсоткової сульфатної кислоти. До суміші додають 0,5 мл 1-відсоткового калій перманганату. Пробірку закривають пробкою з газовідвідною трубкою, вільний кінець якої занурюють у вапняну (або баритову) воду. Вміст пробірки нагрівають. Через декілька секунд рожеве забарвлення, обумовлене розчином калій перманганату, зникає. Вапняна вода в другій пробірці каламутніє. Виконайте такий же дослід з оцтовою кислотою. Поясніть відмінність.

7. Окиснення олеїнової кислоти калій перманганатом. У пробірку поміщають 2 краплі олеїнової кислоти, 2 краплі 1-відсоткового розчину калій перманганату і 1 краплю 5-відсоткового натрій карбонату. Під час струшування рожеве забарвлення зникає, що свідчить про окиснення олеїнової кислоти за місцем подвійного зв'язку (реакція Вагнера).

8. Окиснення оксалатної кислоти калій перманганатом. У пробірку поміщають близько 0,1 г кристалів оксалатної кислоти, додають 3–4 краплі 0,1 н розчину калій перманганату і 1–2 краплі 0,2 н розчину сульфатної кислоти. Пробірку закривають гумовою пробкою з газовідвідною трубкою, кінець якої опускають в пробірку з вапняною (або баритовою) водою і нагрівають. Реакційна суміш знебарвлюється, а в пробірці з вапняною (або баритовою) водою випадає білий осад карбонату.

Опишіть хімічний процес і поясніть чому його використовують в аналітичній хімії для визначення титру калій перманганату.

9. Приєднання бром до олеїнової кислоти. У пробірку вносять 0,5 мл бромної води, додають 4 краплі олеїнової кислоти й енергійно струшують. Поясніть причину знебарвлення бромної води, напишіть відповідні рівняння хімічного процесу.

10. Якісне визначення ненасиченості жирів. Жири рослинного походження більше ненасичені, ніж жири тваринного походження. Різну міру ненасиченості ліпідів можна показати на прикладі насичення галогенами (наприклад, бромом) вершкового і соняшникового масла.

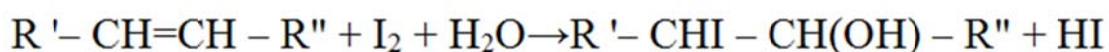
Матеріали і реактиви: розчини вершкового масла, свинячого або яловичого жиру в хлороформі (або CCl_4), – по 5 мл; розчин соняшникової олії в хлороформі (або CCl_4) – 5 мл; насичена бромом вода (5 г бром у 100 г води в колбі з притертою пробкою; під час приготування бромної води суміш бром у воді струшують у витяжній шафі, періодично відкриваючи пробку для видалення пари бром, яка накопичується в колбі) –

10 мл, замість бромної води можна використати розчин бром у хлороформі або CCl_4 . Для кількісного порівняння ненасиченості різних жирів потрібно брати однакові їх концентрації.

Дослід проводити у витяжній шафі!!!

У одну пробірку вносять 0,5 мл розчину соняшникової олії в хлороформі, в іншу – 0,5 мл розчину тваринного жиру в хлороформі. Потім в кожную пробірку з бюретки додають по краплях бромну воду (або розчин бром у хлороформі) до припинення знебарвлення (пробірки при титруванні обережно струшують). Фіксують кількість бромної води (або розчину бром у), доданої в кожную з пробірок, і роблять висновок про відносну ненасиченість жирів.

11. Визначення йодного числа жиру. Принцип методу: ненасичені зв'язки карбонових кислот, які входять до складу жирів, вступають в реакцію приєднання йоду відповідно до схеми:



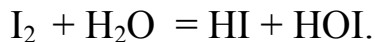
Йодним числом називає кількість грамів йоду, яке реагує з 100 г жиру. Існує декілька методів визначення йодного числа (метод Гюбля, метод Гануса, метод Кауфмана, метод Маргошеса та інші). Далі приводиться найпростіший метод визначення йодного числа, доступний для виконання студентами.

Таблиця 7

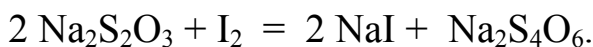
Орієнтовні значення йодних чисел
розповсюджених жирів (г I_2 / 100 г жиру)

Жир	ЙЧ	Жир	ЙЧ
Яловичий жир	42-48	Масло молочне	25-42
Бджолиний віск	7-16	Канолова олія	110-126
Касторова олія	81-91	Кукурудзяна олія	107-128
Какао-масло	32-40	Бавовняна олія	100-115
Кокосова олія	6-11	Риб'ячий жир	190-205
Жир печінки тріски	148-183	Олія виноградних кісточок	94-157
Олія лісового горіха	83-90	Оливкова олія	75-94
Олія жожоба	80-85	Гірчична олія	102-108
Олія насіння капоку	86-110	Пальмоядрова олія	14-21
Сало	52-68	Пальмова олія	49-55
Лляна олія	170-204	Арахісова олія	82-107
Пеканова олія	77-106	Сафлорова олія	135-150
Фісташкова олія	86-98	Кунжутна олія	100-120
Макова олія	140-158	Соняшникова олія	110-145
Ріпакова олія	94-120	Соева олія	120-139
Олія з рисових висівок	99-108	Тунгове масло	160-175
Олія волоського горіха	132-162	Олія зародків пшениці	115-128
Баранячий жир	31-46	Китовий жир (покривне сало)	106-162

Метод Маргошеса не досить точний, але є прискореним методом визначення йодного числа. Хоча він і поступається за точністю іншим, але може використовуватися для аналізу жирів, що містять жирні кислоти з кратними зв'язками. Як реагент використовується розчин Маргошеса, що містить йодновату кислоту:



У спиртових розчинах утворення з йоду йодноватистої кислоти відбувається у незначних кількостях, але прискорюється у присутності ненасичених зв'язків і особливо надлишку води. Утворена йодновата кислота взаємодіє по етиленовим зв'язкам швидше галоїдів. Надлишок йоду, що не прореагував, титрують тіосульфатом натрію:



Наважку жиру (0,2–0,3 г) поміщають в колбу Ерленмейєра, додають 0,5 мл 96-відсоткового етилового спирту, суміш перемішують до повного розчинення, потім додають 1 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 натрій тіосульфату до появи слабо рожевого забарвлення, додають 0,1 мл 1-відсоткового крохмалю і титрують до зникнення синього забарвлення суміші. Паралельно проводять контрольний дослід.

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

$$\text{ЙЧ} = 1,269 \cdot f \cdot (\text{A} - \text{B})/m,$$

де **A** і **B** – кількості 0,1 н розчину натрій тіосульфату, які витрачені на титрування контрольної і досліджуваної проби (в мл); **f** – поправка на титр тіосульфату натрію до титру 0,1 н $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$; **m** – маса жиру (грам).

Індивідуальне контрольне завдання: студентам видають завдання якісно встановити ненасиченість жирів і визначити йодне число жирів рослинного (соняшникової і кукурудзяної олії, саломасу) і тваринного (вершкове масло, свинячий, козячий і яловичий жири) походження і порівняти їх.

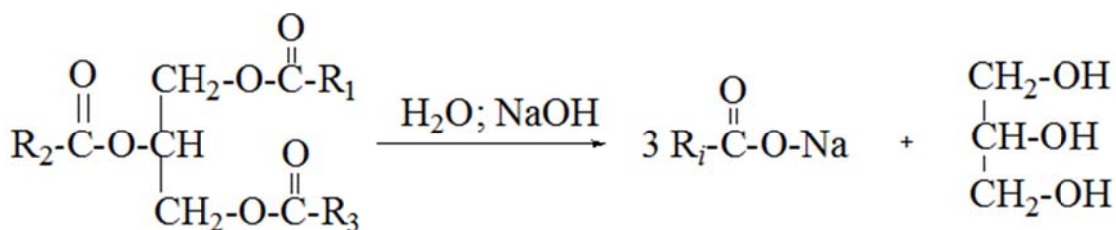
12. Гідроліз жиру:

а) якісна реакція. До 0,5 мл соняшникового або іншої рослинної олії додають 0,5 мл 30-відсоткового розчину натрій гідроксиду, суміш обережно кип'ятять впродовж 5–6 хвилин. Гідроліз вважають закінченим, коли взята скляною паличкою крапля рідини повністю розчиняється в дистильованій воді з утворенням рясної піни під час струшування.

Наведіть рівняння реакцій;

б) отримання мила (мікросинтез).

Реактиви: NaOH (40-відсотковий розчин) – 10 мл; CuSO_4 (5-відсотковий розчин) – 5 мл; H_2SO_4 (конц.) – 10 мл; NaCl (насичений розчин) – 50 мл; жир свинячий – 5 г; $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ – 10 мл



Методика гідролізу. У колбу місткістю 0,1 л поміщають 5–6 г свиного 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 через двадцять хвилин стає прозорою.

Проба 1. Щоб визначити, наскільки повно пройшов гідроліз, беруть пробу: декілька крапель гідролізату відбирають в пробірку з гарячою дистильованою водою. Якщо проба повністю розчиняється у воді і немає крапель жиру – реакція завершена.

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

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

Напишіть рівняння реакцій.

Виділення мила. Гідролізат в гарячому стані виливають тонкою цівкою в склянку, що містить 50 мл гарячого (90–100 °С) насиченого розчину хлориду натрію. На поверхню спливають солі жирних кислот (відбувається висолювання мила). Склянку охолоджують (без перемішування) холодною водою – мило твердіє. Шар мила витягають паличкою. Сушать і через тиждень, після повного висихання, визначають масу і 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 – додають декілька крапель розчину купрум(II) сульфату (з масовою долею 5 %). Утворюється розчин синього кольору.

Напишіть рівняння реакцій.

13. Утворення акролеїну під час термічного розкладання жиру.

У суху пробірку вносять декілька кристалів зневодненого калій гідросульфату і 2–3 краплі рафінованої олії або близько 0,1 г твердого жиру. Реакційну суміш обережно нагрівають. Реакційна суміш темніє і з'являється різкий неприємний (у великих дозах – сльозогінний) газ – пари акролеїну. Акролеїн можна також виявити смужкою фільтрувального паперу, змоченого розчином фуксинсульфітної кислоти або пропустити газ з використанням газовідвідної трубки в розчин цієї кислоти.

14. Ізомеризація ненасичених кислот:

а) ізомеризація малеїнової кислоти. До 5 мл 10-відсоткового розчину малеїнової кислоти додають 0,5 г тіокарбаміду і нагрівають на водяній бані. Незабаром починається рясне осадження кристалів фумарової кислоти;

б) ізомеризація олеїнової кислоти в елаїдинову. У пробірку вносять 4–5 крапель олеїнової кислоти, шматочок тонкого мідного дроту (завдовжки до 5 мм) і 2–3 краплі концентрованої ($d \geq 1,4 \text{ г/см}^3$) нітратної кислоти. Пробірку закривають гумовою пробкою з трубкою (повітряний холодильник) і деякий час вміст пробірки струшують. Який газ виділяється і яка його роль в цій реакції? Після відстоювання впродовж 5–10 хвилин олеїнова кислота повністю перетворюється на елаїдинову. Чим відрізняється олеїнова та елаїдинова кислоти?

15. Реакції естерифікації:

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

Таблиця 8

Характеристика естерів і дані для їх синтезу

Назва ефіру	Властивості естерів		Кількість початкових речовин, мл		
	$T_{\text{кип.}}, ^\circ\text{C}$	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
Етилізовалеріат	134,0	яблук	2	2	0,5

б) синтез етилового естера бензойної кислоти. У пробірку вносять 0,1–0,2 г бензенкарбонової кислоти, додають 0,5 мл етилового спирту (ректифікату або абсолютного) і 3–4 краплі концентрованої сульфатної кислоти. Вміст пробірки обережно перемішують (струшуванням), забезпечують повітряним холодильником і обережно нагрівають до кипіння,

витримують деякий час в стані повільного кипіння, охолоджують і виливають в склянку з холодною водою. Частина бензойної кислоти, яка не вступила в реакцію, виділяється у вигляді осаду, а цільовий продукт реакції виділяється у вигляді масла. Зверніть увагу на характерний запах рідини і запам'ятайте його.

Опишіть усі процеси, які відбуваються в пробірці.

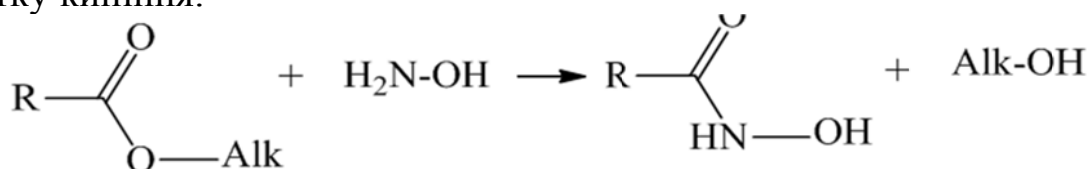
16. Отримання естерів з оцтового ангідриду і спиртів.

Реактиви: оцтовий ангідрид і спирти (етилловий, бутиловий, ізоаміловий, циклогексанол та ін.)

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

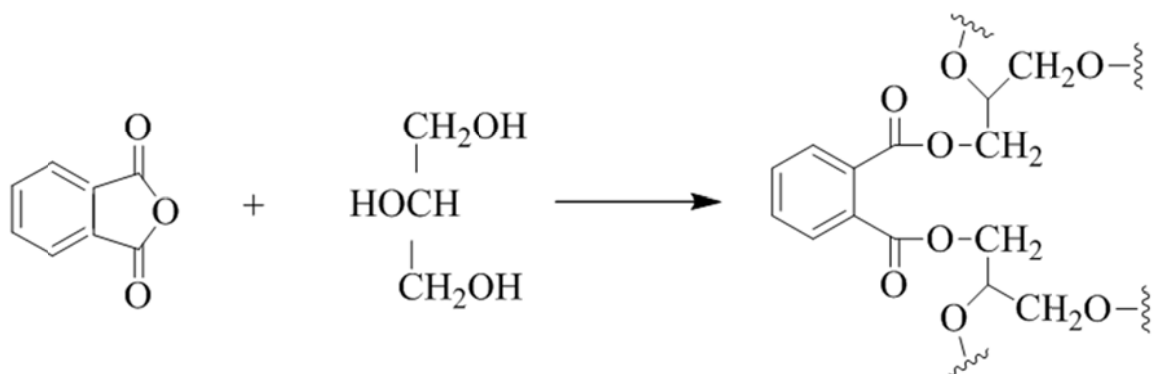
У реакції можна використати ангідриди пропіонової, масляної і валеріанової кислот та інші. Потрібно мати на увазі, що ангідриди (оцтовий, пропіоновий) – прекурсори, і для їх використання потрібен відповідний дозвіл, дослід проводиться під суворим контролем.

17. Синтез гідроксамових кислот. У пробірці вносять 4–5 крапель естеру, додають таку ж кількість насиченого метанольного розчину гідрохлориду гідроксиламіну і залишають стояти для проходження реакції 1–2 хвилини. Потім реакційну суміш нейтралізують, додавши 2 краплі насиченого метанольного розчину калій гідроксиду, і обережно нагрівають до початку кипіння.



Далі суміш підкислюють приблизно 0,25–0,3 мл 1 н розчину хлоридної кислоти. Для виявлення гідроксамової кислоти додають 1–2 краплі 3 % розчину ферум(III) хлориду – з'являється рожеве, червоне або фіолетове забарвлення комплексної сполуки.

18. Полікондесация фталевого ангідриду та гліцерину



1 г фталевого ангідриду і 1 г безводного гліцерину поміщають у фарфорову чашку, яку щільно прикривають перевернутою скляною воронкою.

Суміш нагрівають на повітряній бані до 180 °С і цю температуру підтримують впродовж 30–45 хвилин. Потім температуру повільно підвищують до 200–220 °С і нагрівають до утворення скловидної смоли, погано розчинної в ацетоні. Проводять дослідження смоли.

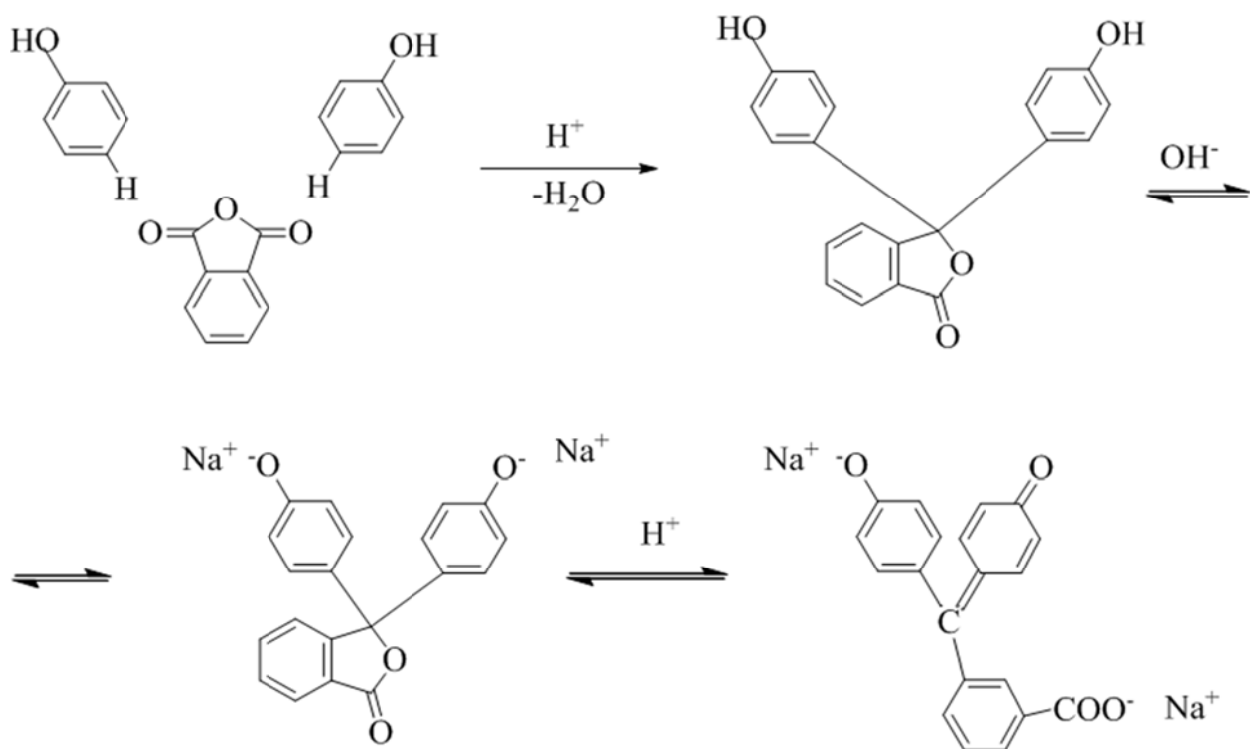
Ця смола і її модифікати застосовуються у виробництві лаків і фарб.

19. Піроліз бензенкарбовоної кислоти (відповідно до умов досліду 1 до теми «Ароматичні сполуки»). Суміш з сухих (ретельно зневоднених) 0,5 г натрій бензоату (чи кальцій бензоату) і 1 г натронного вапна (додають приблизно 1 г залізних ошурків) поміщають у пробірку і, струшуючи, перемішують, закривають гумовою пробкою з газовідвідною трубкою, кінець якої опускають в пробірку з холодною водою зі декількома шматочками льоду). Пробірку з реакційною сумішшю спочатку обережно, а потім досить сильно нагрівають. Органолептично виявляють в пробірці продукт реакції – бензен.

Напишіть рівняння реакцій.

20. Піроліз пірослизевої кислоти, отримання фурану (дослід 1 до теми «Гетероциклічні сполуки»). У суху пробірку вносять 0,5–1 г слизової кислоти і нагрівають її до розкладання. Органолептично виявляють і запам'ятовують запах фурану, який виділяється. Опишіть хімічні процеси.

21. Отримання фенолфталейну і виявлення його індикаторних властивостей. У суху пробірку вносять приблизно рівну кількість фталевого ангідриду і фенолу (рекомендуємо близько 0,2–0,25 г) і близько 4–5 крапель концентрованої сульфатної кислоти.

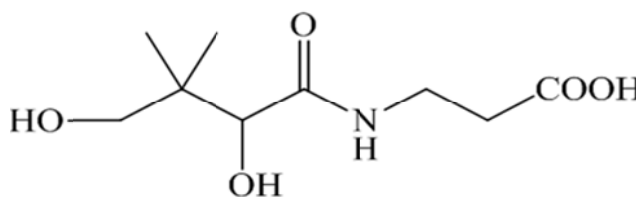


Пробірку закривають повітряним холодильником і реакційну суміш обережно нагрівають в полум'ї газового пальника впродовж декількох хвилин, дотримуючись правил техніки безпеки. Потім пробірку з реакційною сумішшю охолоджують, додають до неї етиловий спирт (близько 5 мл), перемішують і злегка прогрівають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

У лужному середовищі розчин фенолфталеїну забарвлюється в малиновий колір, а в кислому – забарвлення зникає. Це пов'язано з переходом хіноїдної забарвленої форми в лактоїдну – безбарвну.

22. Якісна реакція на вітамін В₃ (РР).

Кислота пантотенова – **вітамін В₃**, Ніацин, Вітамін РР, антидерматитний фактор – є сполукою β-аланіну і 2,4-дигідрокси-3,3-диметилбутанової кислоти:



В організмі людини цей вітамін виробляється кишковою паличкою.

У пробірку поміщають 0,1 г вітаміну РР, додають 0,5 мл 10 % розчину гідрокарбонату натрію, перемішують та додають 0,5 % розчину гідросульфату натрію. Реакційна суміш забарвлюється в жовтий колір.

Для дослідів 1–22 напишіть відповідні хімічні рівняння, поясніть особливості протікання хімічних процесів, фізичні явища, які спостерігаються при цьому.

Контрольні питання та індивідуальні завдання

1. Написати структурні формули кислот, які широко відомі під тривіальними назвами, та дати їх назву за правилами номенклатури IUPAC: мурашина, оцтова, пропіонова, масляна, ізомасляна, валеріанова, ізовалеріанова, капронова, енантова, капрілова, пелагрова, капрінова, ундеканова, лаурінова, тридеканова, міристинова, пентадеканова, пальмітинова, маргарінова, стеаринова, арахінова, бегенова, лігноцеринова.

2. Назвати за правилами номенклатури IUPAC та написати структурні формули карбонових кислот, які значно поширені в природі: оцтової, оксалатної, бурштинової, молочної, винної, бензойної.

3. Напишіть структурні формули таких кислот: а) α-метилбутанова; б) циклопропанкарбонова; в) триметилоцтова; г) мурашина; д) ізомасляна; е) 3-фенілпропанова.

4. Назвіть сполуки за нижче наведеними формулами:

а) $(\text{CH}_3\text{-C}(\text{O}))_2\text{O}$;

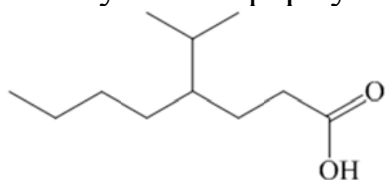
б) $\text{CH}_3\text{-CH}(\text{Br})\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-COOH}$;

в) $\text{F}_3\text{C}-\text{COOH}$;

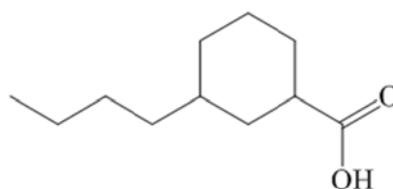
г) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COOH}$.

5. Напишіть структурні формули всіх ізомерів складу $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_2$. Назвіть їх за правилами номенклатури IUPAC.

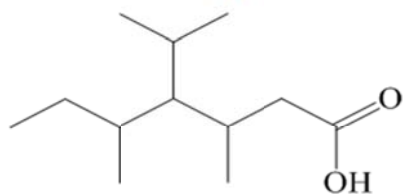
6. Назвіть за правилами номенклатури IUPAC карбонові кислоти, які зображені наступними формулами:



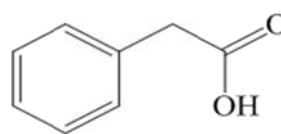
а)



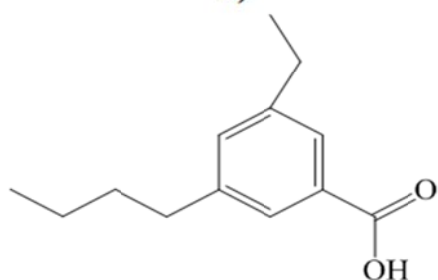
б)



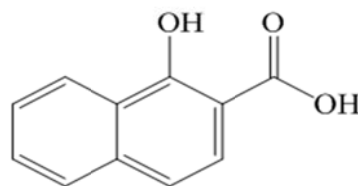
в)



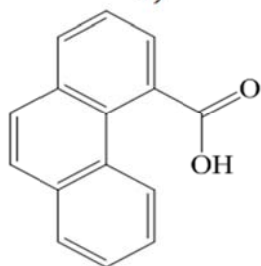
г)



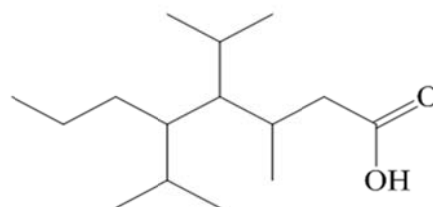
ґ)



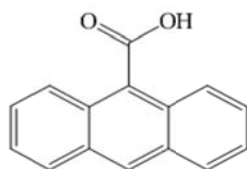
д)



е)



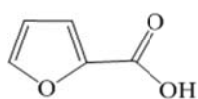
є)



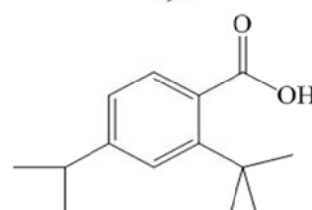
ж)



з)



и)



і)

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

8. В 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?

9. Запропонувати синтез пропанової кислоти всіма можливими способами.

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

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

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

13. Поясніть процес окислення жирних кислот, жирів?

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

Напишіть рівняння відповідних хімічних перетворень.

15. Складіть рівняння реакцій синтезу одноосновних карбонових кислот на прикладі:

а) пропанової кислоти; б) масляної кислоти; в) бензойної кислоти; г) коричної кислоти.

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

17. Напишіть рівняння характерних хімічних перетворень:

а) акрилової кислоти; б) метакрилової кислоти; в) метил-метакрилата; г) акриламіда.

18. У чому полягає подібність і відмінність в будові:

а) олеїнової та елаїдинової; б) малеїнової та фумарової кислот?

Як ця відмінність в будові впливає на їх фізичні та хімічні властивості? Продемонструвати відповіді числовими даними та хімічними рівняннями.

19. Написати структурну формулу фенілоцтової кислоти та описати її хімічні властивості.

20. Чим різниться олеїнова кислота від стеаринової та елаїдинової з точки зору будови та хімічних властивостей?

21. Виходячи із будови карбоксильної групи, описати хімічними рівняннями основні чотири групи реакції карбонових кислот:

а) за участю зв'язку О-Н (кислотні властивості);

б) реакції нуклеофільного заміщення за участю атома Карбону;

в) заміщення атомів Гідрогену при α -карбонівому атомі;

г) окиснення та відновлення.

22. Написати формули димерів та асоціатів чистих карбонових кислот і для їх водних розчинів на прикладі етанової, пропенової та бензоатної кислот.

23. Як відбувається рівноважна дисоціація карбонових кислот, чи рівноцінні атоми Оксигену в карбоксилат – аніонах?

24. Як індуктивний та мезомерний ефекти впливають на силу кислот?

25. Назвати найсильнішу одноосновну кислоту аліфатичного ряду. Яку будову має ця кислота?

26. Визначення величини pK_a . Вплив атомів галогенів на pK_a галогензаміщених етанової кислоти.

27. Описати основні перетворення карбонових кислот (у естери, ангідриди, галогенангідриди, солі та аміді карбонових кислот, гідроксамові кислоти), підтвердити це рівняннями хімічних реакцій.

28. Описати реакцію Кольбе. За яких умов вона проходить та які основні продукти при цьому утворюються?

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

30. Чим різняться за складом тверді і рідкі мила?

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

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

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

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

35. Описати використання естерів акрилової та метакрилової кислот у створенні оптичних матеріалів.

36. Які ароматичні карбонові кислоти використовуються в синтезі полімерів? Відповідь аргументуйте відповідними структурними формулами речовин.

37. Описати фізичні та хімічні властивості ортофталевої та терефталевої кислот. Як вони використовуються в синтезі полімерів? Де використовуються високомолекулярні сполуки на основі ізомерних фталевих кислот? Відповіді підтвердити написаннях хімічних рівнянь відповідних процесів.

38. Сорбінова кислота широко використовується як консервант в харчовій промисловості. Написати хімічну формулу сорбінової кислоти та описати її синтез і можливі для неї хімічні перетворення.

39. Чому на Вашу думку синтетичні ПАР витіснили із широкого вжитку господарське мило? Які негативні екологічні наслідки має широке використання ПАР в різних сферах господарського життя людини?

40. Напишіть реакції утворення циклічних ангідридів янтарної, малеїнової та фталевої кислот та вкажіть основні напрямки їх широкого використання.

41. Опишіть властивості речовини за назвою: 2-бутенова кислота; акрилова кислота; метакрилова кислота; акрилонітрил; метилметакрилат. Наведіть рівняння хімічних реакцій.

42. Які основні хімічні речовини утворюються при реакціях за участю маленової кислоти та її діетилового естеру (маленового естеру).

43. Яким чином виходячи із маленової кислоти або ацетооцтової кислоти отримати триметилоцтову кислоту. Опишіть її хімічні властивості та запропонуйте схему синтезу триметилацетаніліду виходячи із триметилоцтової кислоти.

44. Використовуючи маленовий естер як вихідну сполуку отримайте в результаті відповідних перетворень валеріанову кислоту. Які способи отримання валеріанової кислоти можна ще запропонувати.

Опишіть схеми реакцій.

45. Складіть ланцюжок перетворень маленової кислоти в ізопропілпропілацетонітрил.

46. Використовуючи маленову кислоту синтезуйте діетилоцтову кислоту. Опишіть перетворення діетилоцтової кислоти в її етиловий естер, амід, нітрил.

47. Запропонуйте можливі методи синтезу ізомасляної кислоти, наведіть рівняння реакцій, зокрема для опису хімічних властивостей кислоти.

48. Напишіть рівняння хімічних реакцій, що відображають властивості хлористого ацетилу.

49. Сполуку загальної молекулярної формули $C_4H_8Cl_2$ з нерозталуженим карбоновим скелетом нагріли з водним розчином NaOH і отримали органічну сполуку, яка при окисненні $Cu(OH)_2$ перетворюється на речовину $C_4H_8O_2$. Написати ланцюжок перетворень та навести структурні формули всіх речовин.

50. Напишіть рівняння реакції синтезу кислот за допомогою NaCN та таких джерел сполук: а) 1-бром-2,3-диметилпропан; б) 1-бром-3-етилбутан; 3) 2-бромбутан.

Лабораторне заняття № 14

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

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

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

Гетерофункціональні сполуки. Елементи стереохімії та оптична ізомерія органічних сполук. Асиметричний (хіральний) атом вуглецю. Хіральність молекул. D,L- і R,S-номенклатури. Проекційні формули Фішера і правила користування ними. Енантіомери і рацемати. Конфігураційні ряди. Номенклатура. Сполуки з двома асиметричними атомами Карбону, діастереомери, *еритро*-, *трео*- і *мезо*форми. Стереохімія циклічних сполук. Кількість стереомерів. Методи дослідження хіральних сполук. Обернення конфігурації та рацемізація. Роботи Вальдена. Зв'язок механізму реакції і стереохімії продуктів на прикладі реакції приєднання до подвійного зв'язку.

Гідроксикислоти. Аліфатичні гідроксикислоти. Проекційні формули Фішера гідроксикислот. Загальні методи синтезу.

Природні джерела і найважливіші представники гідроксикислот. Гліколева, молочна, яблучна, винна, цитринова кислоти. Церебронна і гідроксинервонова кислоти як представники гідроксикислот ліпідів.

Хімічні властивості гідроксикислот.

Ароматичні гідроксикислоти. Саліцилова кислота, аспірин, салол. Галова та дигалова кислоти, дубильні речовини.

Ідентифікація гідроксикислот за допомогою якісних реакцій.

Альдегідо- та кетокислоти.

Номенклатура і класифікація. α -Альдегідо- і α -кетокислоти. β -Альдегідо- і β -кетокислоти, специфіка їх властивостей.

Хімічні властивості бі- і поліфункціональних сполук

Реактиви: молочна кислота, винна кислота (2 н водний розчин) етиловий естер ацетооцтової кислоти, етанова кислота, сульфатна кислота (концентрована), фуксинсульфітна кислота (свіжовиготовлена), натрій гідроксид (0,5 н водний розчин), калій гідроксид (0,5 н розчин), калій-натрій виннокислий (сегнетова сіль), купрум(II) сульфат (2 н водний розчин), D-глюкоза (0,5-відсотковий розчин), лимонна кислота кристалічна і водний (1 н) розчин, вапняна (або баритова) вода, 35-відсотковий розчин калій броміду, розчини калію перманганату (5-відсотковий і концентрований), свіжовиготовлений насичений водний розчин бромю – «бромна вода»,

фенол (насичений водний розчин), ферум(III) хлорид (0,1 н водний розчин), розчин фенілгідразину в оцтовій кислоті, концентрований розчин натрій карбонату, розчини індикаторів (фенолфталеїну і тому подібне).

1. Розкладання молочної кислоти сульфатною кислотою.

1а. В 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. Продукти реакції – карбон(II) оксид, вода, ацетальдегід. Газ – карбон(II) оксид, який виділяється з реакційної суміші, підпалюють. Чому він горить блакитним полум'ям?

1б. В пробірку поміщають 2 краплі води, 1 краплю сульфатної кислоти і 1 краплю молочної кислоти. Пробірку закривають пробкою з газовідвідною трубкою, кінець якої опускають в пробірку, яка містить 1 мл води і 2–3 мл краплі розчину фуксинсульфідної кислоти. Суміш молочної і сірчаної кислот нагрівають до кипіння. Продукти реакції – мурашина кислота і ацетальдегід. Фуксинсульфідна кислота забарвлюється в рожевий колір через наявності ацетальдегіду.

Написати рівняння реакцій дослідів 1а і 1б. Пояснити хімізм процесів.

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

2а. В пробірку вносять 1 краплю розчину винної кислоти, 2 краплі розчину калій гідроксиду та енергійно струшують. При цьому повільно утворюється білий кристалічний осад кислої калієвої солі винної кислоти – калій гідротартрату, нерозчинний у воді.

У пробірку додають ще 4 краплі розчину калій гідроксиду. При 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 – утворюється розчин сегнетової солі калієво-натрієвої солі винної кислоти). Збережіть розчин для наступного експерименту.

3. Отримання реактиву Фелінга та окиснення ним глюкози. Реактиви: калій-натрій виннокислий (розчин попереднього експерименту – 2б); купрум(II) сульфат – 2 н; натрій гідроксид – 2 н розчин; глюкоза – 0,5-відсотковий розчин.

У пробірку вносять 2 краплі розчину мідного купоросу і 2 краплі розчину натрій гідроксиду. До блакитного осаду купрум(II) гідрооксиду, який утворився в пробірці, додають розчин середньої калій-натрієвої солі винної кислоти (з попереднього дослідів). Блакитний осад розчиняється й утворюється розчин яскраво-синього кольору (напишіть рівняння реакцій).

Отриманий розчин рідини Фелінга має окислювальні властивості, тому його часто використовують для виявлення альдоз.

У пробірку з реактивом Фелінга додають потрібну кількість 0,5-відсоткового розчину глюкози. Нахиливши пробірку, обережно нагрівають верхню частину розчину. При цьому верхня частина розчину забарвлюється в помаранчевий колір через утворення CuOH , який надалі при нагріванні переходить в червоний – колір осаду купрум(I) оксиду. Напишіть рівняння реакцій.

4. Отримання лимоннокислого кальцію (середньої солі).

Реактиви: кислота лимонна – 1 н розчин; хлористий кальцій – 1 н; аміак – 2 н розчин; лакмусовий папір (червоний).

У пробірку вносять 2 краплі розчину лимонної кислоти і 2–3 краплі розчину аміаку (доводять до нейтральної реакції суміші – контроль за лакмусовим папером). Потім додають 2 краплі розчину кальцій хлориду і обережно нагрівають в полум'ї пальника. Під час кип'ятіння випадає осад кальцій лимоннокислого – $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_2$, 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 і додають 2 краплі сульфатної кислоти. Обережно нагрівають суміш лимонної та сульфатної кислот на полум'ї пальника. Маса починає пінитися. Підпалюють леткі продукти, які виділяються, – біля кінця газовідвідної трубки вони горять блакитним полум'ям. Блакитний колір полум'я свідчить про повне згорання карбон (II) оксиду.

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

Напишіть рівняння реакцій, зважаючи, що продуктом реакції є ацетондикарбонова кислота, яка розкладається в цих умовах на ацетон і карбон(IV) оксид і мурашину кислоту (яка далі розкладається на карбон(IV) оксид 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-відсоткового калій броміду і 2 мл 5-відсоткового розчину калій перманганату). Надлишок останнього і бром, що утворився, відновлюють насиченим свіжовиготовленим розчином ферум(II) сульфату. Лимонна кислота в цих умовах дає пентабромацетон, який виділяється у вигляді білої муті, тоді як розчини інших кислот залишаються прозорими.

Напишіть рівняння реакцій перетворення лимонної кислоти на пентабромацетон.

7. Специфічна реакція на винну кислоту. У пробірку наливають 5 мл розчину винної кислоти, нейтралізують її слабким розчином калій гідроксиду (але не натрій гідроксиду) за фенолфталеїном і додають 5 мл розчину винної кислоти. Утворюється дрібнокристалічний осад калій гідротартрату. Утворення осаду відбувається не відразу: кристалізацію зазвичай прискорюють тертям скляної палички об стінку пробірки.

Напишіть рівняння реакції.

8. Якісна реакція α -оксикислот з ферум(III) хлоридом. Реакція має важливе значення в клінічному аналізі для встановлення молочної кислоти (як патологічного продукту) в шлунковому соці.

У пробірку вносять 4–5 крапель розчину ферум(III) хлориду і додають 8–10 крапель розчину фенолу. Отриманий фіолетовий розчин комплексної сполуки розділяють на дві пробірки і в одну додають 3–4 краплі молочної кислоти, а в іншу – така ж кількість оцтової кислоти. У першій пробірці утворюється зелено-жовтий ферум(III) лактату, а в пробірці з оцтовою кислотою колір розчину змінюється на світло-коричневий.

Поясніть причину змін, написавши відповідні хімічні рівняння.

9. Отримання піровиноградної 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 калій перманганату і суміш нагрівають до кипіння. Про проходження реакції окиснення вторинної спиртової групи свідчить знебарвлення розчину і випадання осаду манган(IV) оксиду. Вміст пробірки фільтрують, фільтрат розділяють на дві частини. До однієї частини додають оцтову кислоту і розчин фенілгідразину в оцтовій кислоті (у пробірці утворюється осад фенілгідразону піровиноградної кислоти), а до другої частини фільтрату – декілька крапель свіжовиготовленого водного розчину нітропрусиду натрію (під час додавання розчину лугу суміш забарвлюється в червоний колір, який переходить в помаранчевий, а під час додавання концентрованої оцтової кислоти – у вишнево-червоний).

Напишіть відповідні хімічні рівняння.

10. Кето-єнольная таутомерія ацетооцтового ефіру. У пробірку вносять 2–3 краплі ацетооцтового естера і 2–3 краплі розчину ферум(III) хлориду. 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 %, єнольної – 7,5 %), молекула бром у приєднується до єнольної форми за подвійним зв'яз-

ком з подальшим утворенням етилового естеру ацетобромоцтової кислоти (забарвлення поновлюється, оскільки сполука знаходиться також в кетонній і енольній формах), а подальше приєднання бромів веде до утворення етилового етеру ацетодибромоцтової кислоти, яка не здатна до таутомерних перетворень.

Контрольні питання та індивідуальні завдання

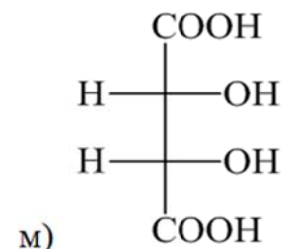
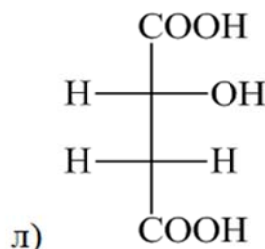
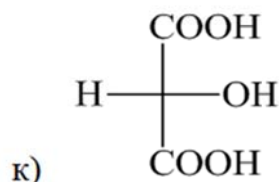
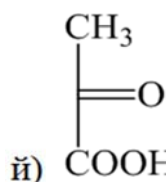
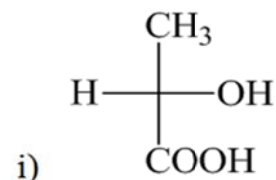
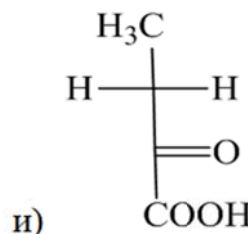
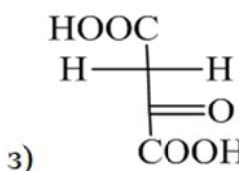
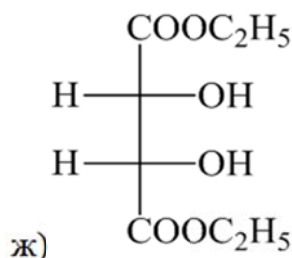
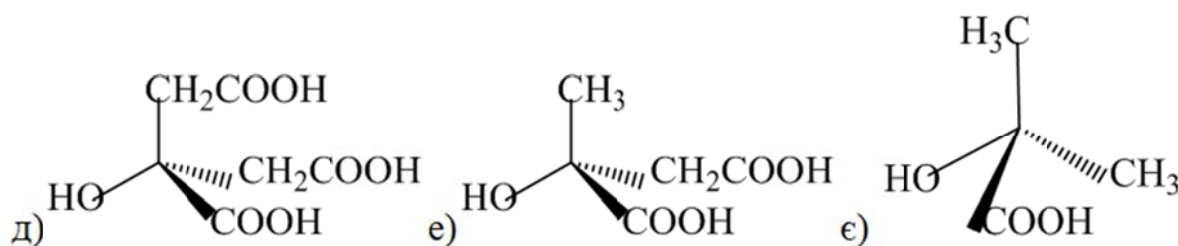
1. Яка загальна формула гідроксикислот? Які функціональні групи характерні для них? У які характерні реакції вони вступають?

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

3. Назвіть такі сполуки за правилами тривіальної, замісної та IUPAC номенклатур:

а) $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH}$; б) $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{COOH}$; в) $\text{ClCH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$.

г) $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{COOH}$; ґ) $\text{H}_3\text{C}-\text{CHCl}-\text{COOH}$;

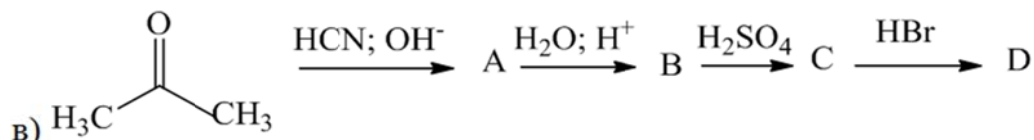
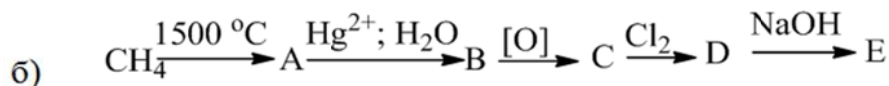
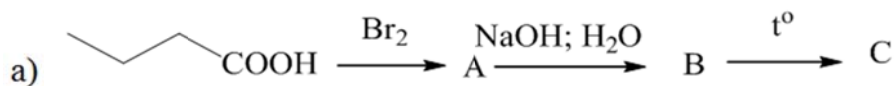


4. Напишіть усі структурні ізомери гідроксикислоти із загальною формулою $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3$ та назвіть їх.

5. Напишіть структурні формули продуктів реакції, які утворюються при нагрівання речовин:

а) гліколевої кислоти; б) молочної кислоти; в) β -хлорпропанової кислоти.

6. Напишіть рівняння реакцій перетворень відповідно до таких схем:



7. За якими хімічними реакціями можна відрізнити одну від іншої такі кислоти: гліколеву, молочну, яблучну, винну і лимонну?

8. Поясніть на прикладі відповідних сполук, терміни відносно стереоізомерії хімічних сполук: хіральність, оптична ізомерія, дзеркальна ізомерія, хіральний центр, асиметричний атом карбону, D- і L-ізомери, антиподи, рацемат, поляризоване світло, позначення +, - та d, l відносно напрямку обертання площини плоскополяризованого світла.

9. Які сполуки називають рацемічними, а які – оптичними антиподами? Розкажіть про стереохімію гідроксикислот, реакцію із оберненням і збереженням конфігурації хірального центру.

10. Якими реакціями доводять присутність в молочній кислоті карбоксильної і гідроксильної груп?

11. Напишіть формули ізомерних сполук складу $\text{C}_3\text{H}_7\text{OBr}$ і вкажіть, які з 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 KOH. Якими хімічними реакціями можна якісно визначити продукти цих взаємодій?

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

13. Використовуючи малонову кислоту, синтезуйте діетилоцтову. Опишіть перетворення діетилоцтової кислоти на її етиловий естер, амід, нітрil. Вкажіть назви указаних сполук за правилами номенклатури IUPAC.

14. Яким чином, виходячи з маленової кислоти або ацетооцтової кислоти, можна отримати диметилоцтову кислоту? Опишіть її хімічні властивості і запропонуйте схему синтезу диметилацетаніліду, виходячи з диметилоцтової кислоти.

15. На прикладі саліцилової кислоти опишіть синтез і хімічні перетворення ароматичних гідроксикислот. Опишіть шляхи використання гідроксибензенкарбонових та гідроксинафталенкарбонових кислот і їх похідних.

16. Як отримують у фармацевтичній промисловості саліцилову кислоту, аспірин, салол?

17. Використовуючи оксинітрильний синтез, запропонуйте метод синтезу: а) α -оксипропіонової кислоти; б) α -оксивалеріанової кислоти.

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

19. Опишіть схему синтезу піровиноградної кислоти з:

а) α , α -дихлоропропіонової кислоти;

б) молочної кислоти;

в) хлорангідриду оцтової кислоти та KCN.

20. Напишіть реакцію взаємодії ацетооцтового ефіру з: а) гідроксиламіном; б) синильною (ціановою) кислотою; в) фенілгідразином.

Назвіть продукти реакції за правилами номенклатури IUPAC.

21. На прикладі найпростішої α -оксокислоти напишіть реакцію з: а) гідроксиламіном; б) натрій ціанідом; в) пентахлоридом фосфору; г) розчином лугу.

22. Наведіть приклад найпростішої β -оксокислоти й опишіть її хімічні властивості, використовуючи взаємодію з: а) гідразином; б) семікарбазидом; в) аміаком; г) розчином лугу.

23. Опишіть кетонне розщеплення α -метилацетооцтового естеру, вкажіть реагенти й умови проведення реакції.

24. Опишіть взаємодію акрилової кислоти з HCl і H₂O у присутності кислоти. Назвіть отримані продукти.

25. Наведіть рівняння хімічних реакцій ацетооцтового ефіру з реагентами, в результаті цих перетворень утворюються оксим, ціангідрин, фенілгідразон АОЕ.

26. Напишіть відповідні рівняння, схеми реакцій, які демонструють синтетичне значення альдегідо- і кетокислот.

27. Як Ви вважаєте, чому Фелінг для створення відповідного реактиву вибрав сегнетову сіль? Аргументуйте відповідь.

28. Які процеси відбуваються під час дегідратації α -, β - і γ -оксокислот? Напишіть рівняння відповідних реакцій і назвіть продукти.

29. Напишіть структурні формули продуктів реакції, які утворюються при нагріванні β -оксобутанової кислоти та 2-оксо-циклогексанкарбонової кислоти.

30. Напишіть рівняння хімічних реакцій, що проходять при нагріванні ацетооцтової та винної кислот. Назвіть продукти реакції за правилами номенклатури IUPAC.

31. Здійсніть наступне перетворення:

3-хлорпропанол $\rightarrow$ 3-гідроксипропанова кислота.

Вкажіть, які реагенти, оптимально, потрібно використати для цього перетворення та умови за яких будуть проходити ці перетворення.

32. Як з природної сировини отримують галову і дигалову кислоти, дубильні речовини? Як їх використовують у фармацевтичній промисловості, в шкіряній промисловості і тому подібне?

33. Використовуючи ацетооцтову кислоту, синтезуйте діетилоцтову кислоту. Опишіть перетворення діетилоцтової кислоти в її етиловий естер, амід, нітрil.

34. Використовуючи ацетооцтовий естер, як вихідну сполуку, отримайте в результаті відповідних перетворень:

а) валеріанову кислоту;

б) діізопропілоцтову кислоту.

Які способи отримання цих кислот можна ще запропонувати. Опишіть схеми реакцій та назвіть вихідні, проміжні та цільові продукти за правилами номенклатури IUPAC.

35. Яким чином, виходячи із малонової кислоти або ацетооцтової кислоти, можна отримати діетилоцтову та триметилоцтову кислоти. Опишіть її хімічні властивості та запропонуйте схему синтезу її етилових естерів, амідів та нітрilів.

36. Напишіть рівняння реакції альдолізації пропаналю. Які умови потрібні для цього процесу? Враховуючи, що отриманий продукт нестабільний, які хімічні перетворення для нього можна запропонувати?

37. Опишіть шляхи окиснення гліцерину. Які важливі бі- та трифункціональні продукти можна отримати таким чином?

Вкажіть інші шляхи синтезу цих речовин.

38. Опишіть синтез і хімічні перетворення гліоксалу знаючи, що в лабораторних умовах гліоксаль отримують окисненням етаналю селенистою кислотою, в той час коли у промисловості гліоксаль одержують трьома шляхами: або окисненням етиленгліколю у газовій фазі у присутності каталізатора (містить аргентум або купрум), або ж окисненням у рідкій фазі етаналю нітратною кислотою або окисненням етаналю у газовій фазі.

39. Опишіть перетворення гліоксалу за реакцією Канніццаро.

40. Опишіть синтез і хімічні перетворення гліколевої кислоти.

41. Опишіть синтез і хімічні перетворення гліоксилевої кислоти. Покажіть її взаємодію з фенолом з утворенням 4-гідроксиміндальної кислоти. Напишіть реакцію відновлення 4-гідроксиміндальної кислоти до

4-гідроксифенілоцтової кислоти, яка є важливим попередником у синтезі багатьох лікарських препаратів.

42. Ванілін – 3-метокси-4-гідроксибензальдегід, $C_8H_8O_3$, біла кристалічна речовина із запахом ванілі, смакова добавка, яку отримують, в основному, методом екстракції з ванілі. Опишіть метод його синтезу реакцією Раймера–Тімана із гваякола при дії хлороформу в лужному середовищі.

43. Навести приклади α -, β -, γ -, σ -гідроксикислот і на їх прикладі показати відмінності в їх реакційній здатності. Опишіть присутність цих кислот в природі, в біохімічних процесах та зробити Internet-дослідження про напрямки їх використання.

44. Феноксиоцтова кислота має широке використання: у виробництві барвників, ліків, пестицидів, проявляє фунгіцидну активність, є проміжним продуктом в синтезі гербіцидів, рослинних гормонів і стимуляторів центральної нервової системи, а також реагентом для визначення торію.

Опишіть синтез феноксиоцтової кислоти за методом синтезу етерів Вільямсона.

45. Опишіть синтез 2,4-дихлорфеноксиоцтової кислоти та поясніть наявність в промисловій продукції забруднюючих речовин, у тому числі ди-, три- та тетрахлордибензодіоксинів та N-нітрозамінів, а також моноклорфенола.

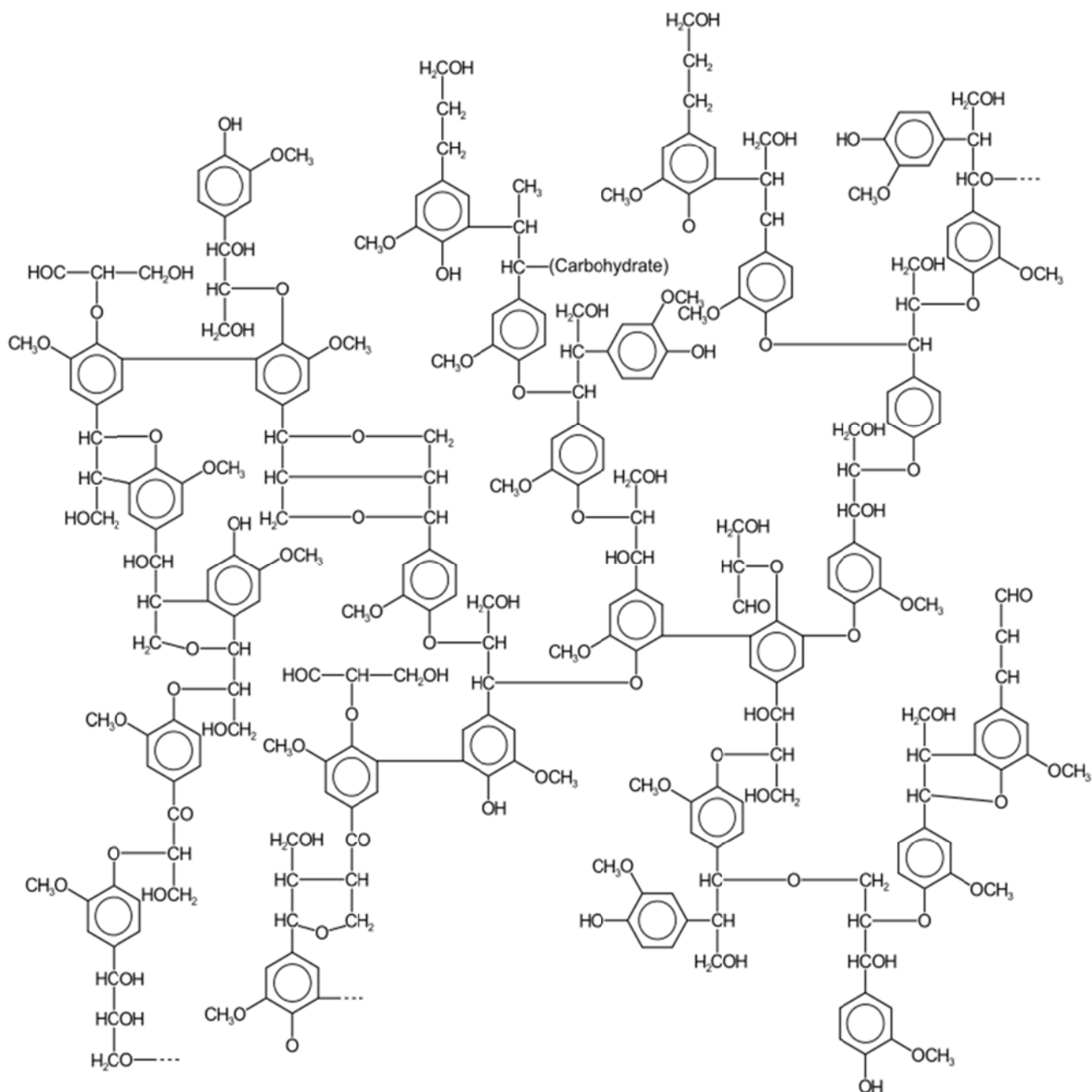
46. Якими методами проводять розділення рацемату на оптично активні компоненти?

47. Напишіть структурну формулу таніну, розгляньте його хімічні властивості, виділення та використання.

48. Наведіть структурні формули безпосередніх попередників лігніну – похідних фенолоспиртів: 3-метоксигідроксикоричного, або *транс*-коніферилового (I); 3,5-диметокси-4-гідроксикоричного, або *транс*-синапового (II); *n*-гідроксикоричного, або *n*-кумарового (III), що разом із глюкозою створюють лігнін.

49. Опишіть синтез і перетворення саліцилового альдегіду та саліцилової кислоти. Проведіть відповідне Internet-дослідження та розгляньте будову й використання похідних саліцилового альдегіду і саліцилової кислоти в синтезі фармпрепаратів та люмінофорів.

50. Розгляньте та поясніть будову і хімічні властивості лігніну – складової частини деревини, що є побічним продуктом целюлозно-паперової промисловості:



Які продукти виділяються в процесі хімічної переробки лігніну?
Проведіть відповідне Internet-дослідження.

Лабораторне заняття № 15

Тема заняття: Амінокислоти

Мета роботи: вивчити хімічні властивості α -амінокислот; ознайомитися з кольоровими реакціями амінокислот і білків.

Теоретичний мінімум (завдання для самопідготовки та аудиторної роботи з викладачем):

Амінокислоти. Номенклатура і класифікація. Структурні типи природних амінокислот, стереохімія. Уявлення про замінні та незамінні амінокислоти. Фізичні та хімічні властивості амінокислот. Порівняння властивостей α -, β - і γ -амінокислот. Поняття про методи синтезу α -, β - і γ -амінокислот. Кислотно-основні властивості амінокислот і залежність їх від рН середовища. Ізоелектрична точка. Хімічні перетворення амінокислот.

Якісні хімічні реакції амінокислот.

Білки. Уявлення про склад, будову, фізичні та хімічні властивості. Первинна структура білків, вторинна, третинна, четвертинна структура білків.

Якісні реакції на пептидний зв'язок.

Синтетичні поліаміди. Найлон, капрон. Капролактамі і його технічне значення.

Уявлення про нуклеозиди, нуклеотиди і нуклеїнові кислоти. Нуклеозиди, будова та номенклатура. Нуклеотид, хімічна будова та номенклатура, полінуклеотиди, ДНК та РНК. Вторинна структура ДНК, Ван-дер-Ваальсові сили стабілізації вторинної структури.

Деякі характерні реакції амінокислот і білків

Реактиви: водні розчини амінокислот, 5-відсотковий і 1-відсотковий розчини білка, 3-відсотковий розчин ферум(III) хлориду, 10-відсотковий розчин купрум(II) сульфату, 0,01-відсотковий розчин аспарагіну, 10-відсотковий розчин натрій (чи калій) гідроксиду, 1-відсотковий розчин гліцину, 5-відсотковий розчин натрій нітриту, концентрована оцтова кислота, концентрована нітратна кислота, реактив Міллона, розчин плюмбум ацетату (1-відсотковий), спиртовий розчин нінгідрину (0,5-відсотковий).

1. Реакція амінокислот з ферум(III) хлоридом. До 0,5–1 мл 5-відсотковий розчину амінокислоти додають краплю 3–5-відсотковий розчину ферум(III) хлориду. Пояснить причину появи червоного кольору розчину.

2. Реакція амінокислот з солями купрума (II) – утворення хелатів. До 0,5–1 мл 5-відсотковий розчину α -амінокислоти додають кристал мідного купоросу і з метою створення відповідного рН – кристал натрій ацетату (проявляє буферні властивості).

Для дослідів 1 і 2 написати структурні формули комплексних сполук.

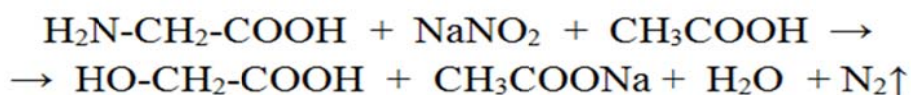
Пояснить, чому розчин набув темно-синього кольору.

3. Реакція метаналю з амінокислотою. Під час зберігання формаліну в результаті дисмутації в ньому накопичується мурашина кислота. Для проведення реакції треба заздалегідь підготувати нейтральний розчин формаліну, для чого в пробірку вносять 3–4 краплі формаліну, 1–2 краплі розчину метилового червоного і за допомогою піпетки з капілярним кінцем кислоту ретельно нейтралізують розчином лугу (нейтральне середовище по метиловому червоному – жовте забарвлення розчину). У іншу пробірку поміщають розчин амінокислоти (3–4 краплі) і 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. В результаті взаємодії α -амінокислоти з нітритною кислотою (розчин можна створити взаємодією натрій нітриту і оцтової кислоти) виділяється газоподібний азот.

Для гліцину рівняння реакції має вигляд:



У пробірку вносять 5 крапель розчину гліцину, 5 крапель розчину натрій нітриту, 2 краплі концентрованої оцтової кислоти й обережно перемішують суміш. Спостерігаємо виділення бульбашок газу.

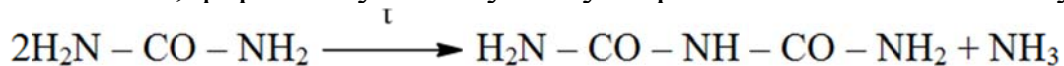
5. Кольорові реакції на амінокислоти і білки.

5.1. Біуретова реакція на пептидний зв'язок.

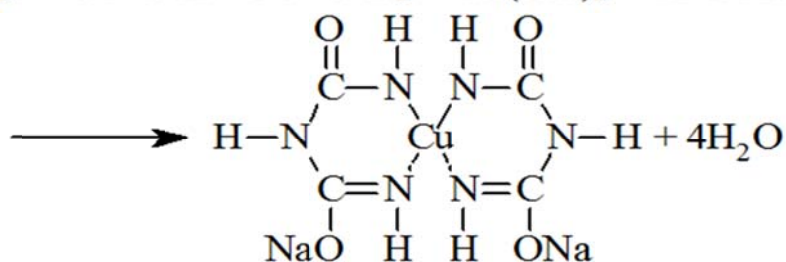
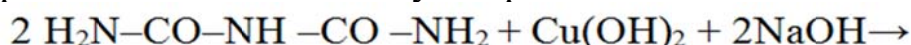
Амінокислоти, які можуть утворювати не менше двох пептидних зв'язків ($-\text{CO}-\text{NH}-$), в лужному розчині у присутності купрум(II) сульфату утворюють забарвлені у фіолетовий колір комплексні сполуки з атомами Купрума.

Уперше реакція утворення таких комплексних сполук Купруму встановлена для біурету, а тому її і називають біуретовою.

Біурет (див. лабораторну роботу № 11, дослід 19), який можна отримати під час нагрівання сечовини до 180°C , не є амінокислотою, але має два пептидні зв'язки, формальну вимогу для утворення комплексної сполуки.



Утворення комплексної сполуки проходить відповідно до схеми:

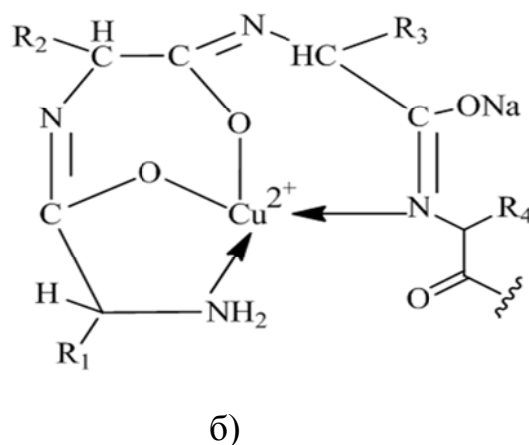
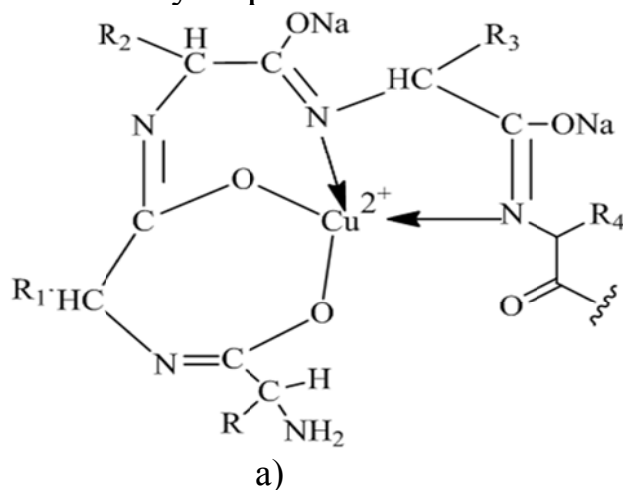


Подібні комплекси із сполуками Купрума можуть створювати тільки деякі амінокислоти. Прикладом такої амінокислоти є аспарагін.

У пробірку до приблизно 3 мл розчину аспарагіну додають 1 мл розчину лугу, 1–2 краплі розчину купрум(II) сульфату і перемішують. Вміст пробірки набуває синьо-фіолетового забарвлення.

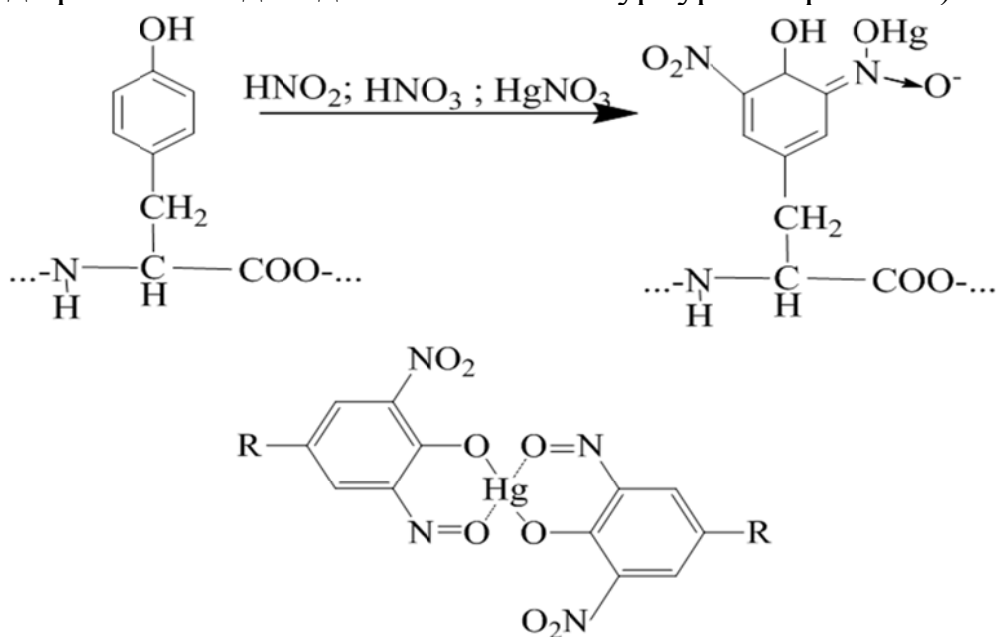
Напишіть структурну формулу комплексної сполуки.

Білки утворюють комплекси:



У пробірку до 2 мл 1-відсоткового розчину білку додають 4–5 мл 10-відсоткового натрій гідроксиду і близько 0,15–0,2 мл (збільшення кількості реактиву спотворюватиме колір) 1-відсоткового розчину купрум(II) сульфату, перемішують і спостерігають появу фіолетового забарвлення.

5.2. Реакція Міллона. Реактив Міллона (розчин ртуті в розбавленій нітратній кислоті, що містить домішку натрій нітриту – суміш нітратів і нітритів меркурію (I) і (II), розчинених в нітратній кислоті), з білками утворює білий осад денатурованого білка, який при стоянні або нагріванні (до 50°C) утворює осад ртутної солі червоного кольору різних відтінків (перехід від жовтого до рожевого і далі до інтенсивного пурпурно-червоного):

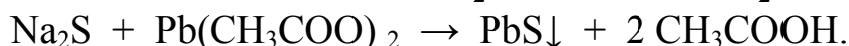
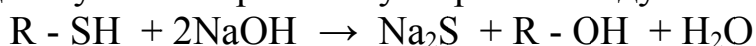


Таким чином, ця реакція специфічна для фенолів та для білків на наявність в них тирозину. Аналогічну реакцію дає триптофан (буро-червоне забарвлення). Протіканню реакції заважають великі концентрації мінеральних солей, хлориди, пероксида, спирти.

У пробірку вносять 0,5–1 мл розчину білку, додають 1–1,5 мл реактиву Міллона і нагрівають. Реакційна суміш забарвлюється в червоний колір.

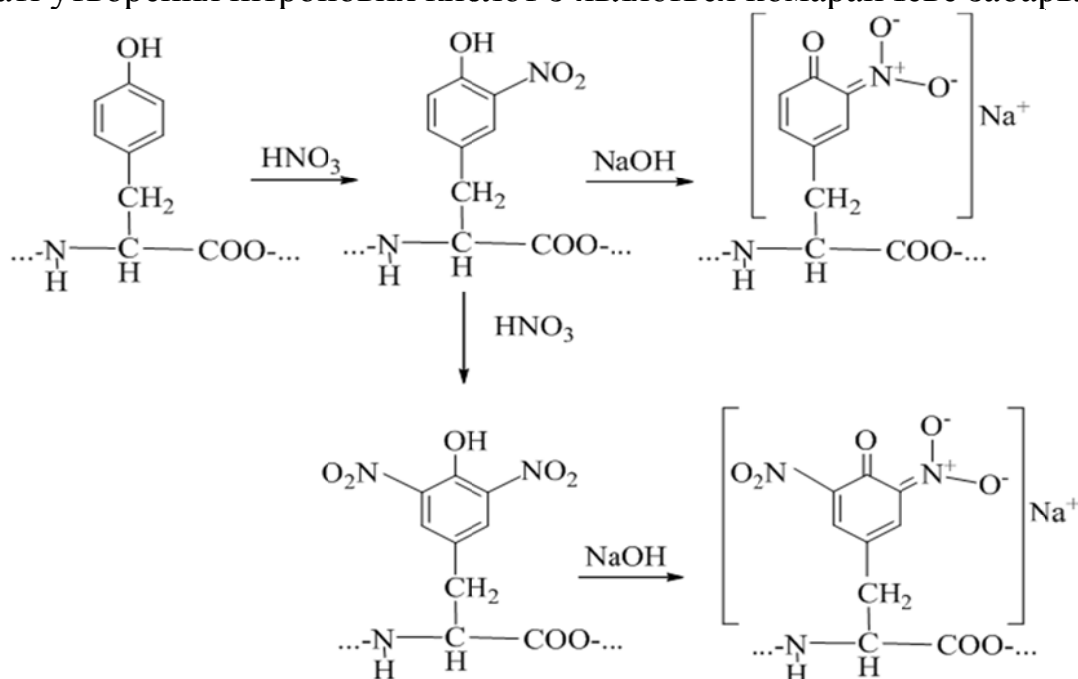
5.3. Реакція Фоля. Реакція є специфічною на наявність у білках сульфгідрильних груп (присутність цистеїну, цистину, метіоніну). У лужному середовищі (наприклад, в розчині натрій гідроксиду) групи можуть гідролізуватись з утворенням натрій сульфід, який реагує з плюмбум ацетатом, утворюючи осад PbS чорного кольору.

У пробірку вносять 2–3 мл розчину білку, додають 4–5 крапель розчину натрій гідроксиду, нагрівають впродовж 1–2 хвилин, додають розчин плюмбум(II) ацетату і спостерігають утворення осаду:



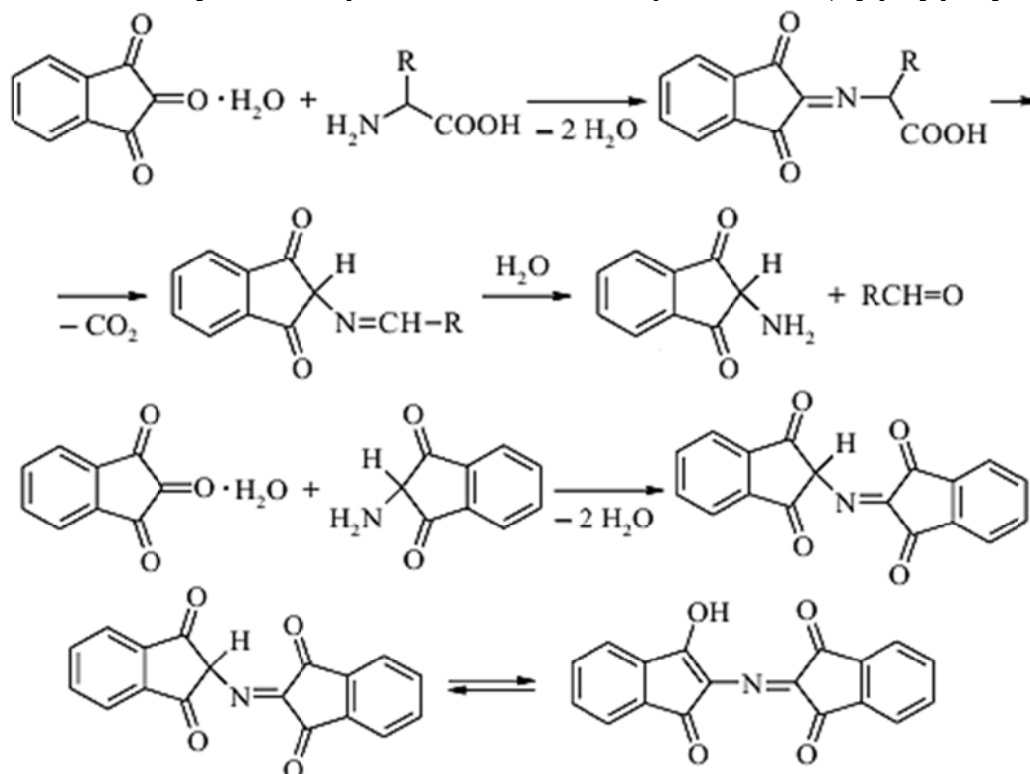
5.4. Ксантопротеїнова реакція. Реакція концентрованої нітратної кислоти з ароматичними амінокислотами (триптофаном, фенілаланіном, тирозином) з утворенням ароматичних нітропохідних. Зазвичай найлегше вона протікає з тирозином.

У пробірку вносять 1 мл розчину білку, додають по краплях близько 5–6 крапель концентрованої нітратної кислоти до тих пір, поки не припиниться утворення осаду, який при нагріванні має жовтий колір в результаті нітрування ароматичних циклів указаних вище амінокислот, що входять до складу білку. Спочатку з'являється осад жовтого кольору, який поступово розчиняється. При додаванні до охолодженої рідини надлишку лугу в результаті утворення нітронових кислот з'являється помаранчеве забарвлення:



5.5. Нінгідринова реакція. α -Амінокислоти і білки під час нагрівання з водним розчином нінгідрину внаслідок багатостадійного перетворення дають синє або синьо-фіолетове забарвлення в результаті утворення продукту конденсації вихідного нінгідрину (пурпур Руемана) через проміжний продукт – гідриндантоїн.

У пробірку вносять 2–3 мл розчину білку, додають 4–5 крапель 0,5-відсоткового спиртового розчину нінгідрину, кип'ятять впродовж 1–2 хвилин і спостерігають появу рожево-фіолетового забарвлення вмісту пробірки, яка поступово переходить в синю-фіолетове (пурпур Руемана):



Оформіть звіт про виконану лабораторну роботу, проведіть аналіз хімічних властивостей амінокислот і білків.

Контрольні питання та індивідуальні завдання

1. Які органічні сполуки називаються амінокислотами? Наведіть їх класифікацію, поясніть основні принципи, які покладені в основу їх номенклатури.
2. Показати процес хімічного створення амінокислот за методом Штрекера.
3. Показати процес синтезу амінокислот, виходячи з альдегідів використовуючи гіпурову кислоту, гідантоїн, тіогідантоїн, 2,5-діоксо-піперазин та роданін.
4. Яким чином продукти синтезу амінокислот можна поділити на оптичні ізомери?

5. Чим обумовлена ізомерія амінокислот? Напишіть проєкційні формули амінокислот: L-фенілаланіну, D-аланіну, D-аспарагінової кислоти, L-тирозину, D-цистину, D-валіну, D-аргініну і L-метіоніну.

6. Покажіть, використовуючи структурні формули, особливості будови і хімічні властивості амінокислот. Яким чином природні амінокислоти створюють полімерні сполуки – білки?

7. Напишіть формули ароматичних амінокислот, які входять до складу білків.

8. Які амінокислоти відносяться до незамінних амінокислот? Напишіть проєкційні формули незамінних амінокислот.

9. Напишіть проєкційні формули амінокислот, які мають два асиметричні центри.

10. Які основні методи синтезу амінокислот Вам відомі?

11. Які амінокислоти можна отримати способом Родіонова, виходячи: а) з оцтового альдегіду; б) пропіонового альдегіду; в) масляного альдегіду?

12. Вкажіть основні хімічні властивості α -амінокислот, наводячи відповідні рівняння і схеми.

13. Покажіть, використовуючи структурні формули, особливості будови і хімічні властивості природних амінокислот.

14. Поняття про цвіттер-іон. В яких структурах амінокислоти знаходяться у вигляді цвіттер-іонів?

15. Які структурні особливості вказують на амфотерний характер амінокислот? Яка форма амінокислоти переважає: а) при низьких значеннях рН; б) в ізоелектричній точці; в) при високих значеннях рН?

16. Яку форму має крива титрування для аланіну під час переходу від рН = 12 до рН = 1?

17. Напишіть формули біполярних іонів для таких амінокислот: а) гліцину; б) аланіну; в) лейцину; г) триптофану; д) серіну.

18. Встановіть будову речовини $C_3H_7O_2N$, яка має амфотерні властивості, при реакції з нітритною кислотою виділяє азот, з етиловим спиртом утворює сполуку $C_5H_{11}O_2N$, а при нагріванні переходить у речовину складу $C_6H_{10}O_2N_2$.

19. За допомогою яких хімічних реакцій можна відрізнити α -, β - і γ -амінокислоти?

20. Запропонуйте схему синтезу трипептиду: аланін-валін-пролін.

21. За якою схемою перетворень, виходячи з малонового ефіру, можна отримати фенілаланін?

22. Напишіть рівняння реакцій між: а) нітратною кислотою і гліцином; б) нітратною кислотою і лейцином.

23. Запропонуйте схему утворення N-анізоїлгліцина.

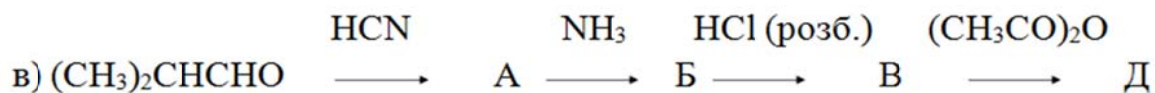
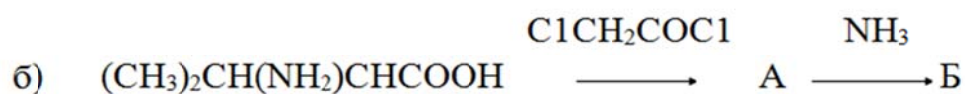
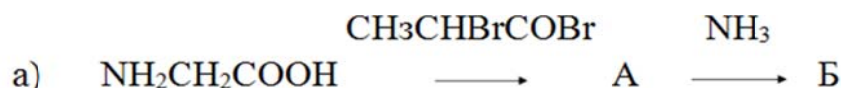
24. Напишіть рівняння реакцій між: а) α -аміномасляною кислотою та гідроксидом натрію; б) амінооцтовою та хлоридною кислотами; в) β -амінопропіоною кислотою та метанолом.

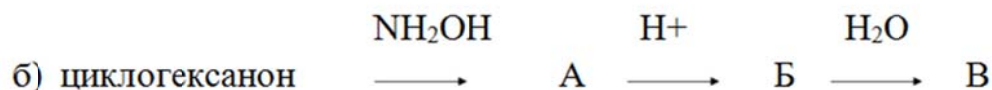
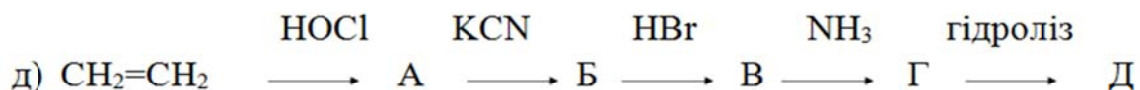
25. У таблиці (перша колонка зліва) вказані назви гідрокси- та аміно-кислот, по горизонталі (верхній рядок) – реагенти. Напишіть у вільних клітинках структурні формули вихідних кислот (друга колонка) та, в інших колонках, формули отриманих органічних сполук, що утворюються при дії вказаних реагентів або нагріванні (або відсутність перетворень):

Назва кислоти	Структурна формула	Реагенти				Нагрівання
		HCl	NaOH	HNO ₂	C ₂ H ₅ OH	
амінооцтова						
аланін						
ізолейцин						
валін						
пролін						
α -оксимасляна кислота						
β - оксимасляна кислота						
γ - оксимасляна кислота						
α -аміномасляна кислота						
β - аміномасляна кислота						
γ -аміномасляна кислота						
α -аміно-валеріанова кислота						
ϵ -аміно-капронова кислота						

26. Дією броду на пропіонову кислоту одержали сполуку, в молекулі якої один атом Гідрогену заміщений на бром, і потім цю сполуку обробили аміаком. Напишіть рівняння відповідних реакцій.

27. Напишіть формули проміжних та кінцевих сполук у таких схемах:





28. Визначте будову речовини з брутто-формулою $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$, якщо відомо, що вона розчиняється в кислотах і лугах, з етиловим спиртом утворює речовину складу $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$, а при нагріванні виділяє амоніак і переходить у сполуку, окиснення якої приводить до ацетону й оксалатної кислоти.

Назвіть продукти вказаних реакцій.

29. Запропонуйте схеми наступних перетворень:

а) $\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow$ гліцин;

б) $\text{CH}_2 = \text{CH}_2 \rightarrow$ аланін;

в) $\text{CH}\equiv\text{CH} \rightarrow \text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$;

г) піровиноградна кислота $\rightarrow$ аланін.

30. Дією аміаку на галогензаміщені кислоти отримаєте наступні амінокислоти: а) амінооцтову; г) ϵ -амінокапронову; б) α,β -діаміно-масляну; д) аланін; в) α -аміновалеріанову; е) ізолейцин.

Які з них можуть бути поділені на оптичні ізомери?

31. За допомогою яких реакцій можна синтезувати:

а) лейцин із ізовалеріанової кислоти;

б) аспарагінову кислоту із бурштинової кислоти?

32. а) Сильніше чи слабше виявляються основні властивості у амінокислот порівняно з метиламіном? Чому?

б) Сильніше чи слабше виявляються основні властивості у амінокислот порівняно з карбоновими кислотами (мурашиною, оцтової)? Чому?

33. При отриманні β -амінокислот з альдегідів взаємодією з маленовою кислотою в присутності аміаку як побічний продукт утворюється ненасичена кислота. Напишіть рівняння основної та побічної реакції масляного альдегіду з маленовою кислотою у присутності аміаку.

34. З яких оксосполук за методом Родіонова можна отримати амінокислоти:

а) $\text{CH}_3\text{CH}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{COOH}$;

б) $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{NH}_2)\text{CH}_2\text{COOH}$;

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

35. Які сполуки утворюються при взаємодії наступних речовин:

а) акрилова кислота та амоніак;

б) кротонова кислота та діетиламін;

- в) диметилфумарат та амоніак;
- г) акрилонітрил та диметиламін;
- д) ацетооцтовий ефір та диметиламін;
- е) молочна кислота та метиламін;
- ж) масляна кислота та етиламін?

Відзначте можливість цис-, трансізомерії та оптичних ізомерів у вихідних та кінцевих речовин.

36. Напишіть реакцію ізомасляної кислоти з бромом та реакцію отриманої сполуки з надлишком аміаку. Назвіть продукти цих реакцій.

37. Напишіть структурні формули амінокислот складу $C_4H_9O_2N$ і назвіть сполуки, що містять: а) первинну аміногрупу; б) вторинну аміногрупу.

38. Яку групу атомів називають амідною (пептидною)? Який зв'язок називають амідним (пептидним)?

39. Напишіть рівняння реакцій, за допомогою яких можна з етанолу та неорганічних речовин одержати гліцин (аміноетанову кислоту).

40. Напишіть рівняння реакцій, за допомогою яких можна отримати амінопропіонову кислоту з пропену.

41. Запропонуйте ланцюжок перетворень метан $\longrightarrow \dots \longrightarrow$ амінокислота.

42. Складіть формули будови ізомерних амінокислот складу $C_3H_7O_2N$, $C_4H_9O_2N$ та $C_5H_{11}O_2N$. Вкажіть основні хімічні властивості цих амінокислот. Наведіть відповідні рівняння і схеми перетворень.

43. Який склад білків? Поясніть, як утворюється пептидний зв'язок, поліпептиди. Наведіть класифікацію білків, вкажіть основні типи структури білкових молекул.

44. Охарактеризуйте типи хімічних зв'язків у молекулах білків, типи структур білка.

45. Що являє собою первинна, вторинна, третинна та четвертинна структура білків?

46. Назвіть основні властивості білків. У чому полягає суть процесу оборотної та безповоротної денатурації? Які чинники їх викликають? Які фізичні зміни білків відбуваються під час безповоротної денатурації?

47. Напишіть структурну формулу фрагмента пептида: гліцин-аланін-лейцин-пролін-ізолейцин-валін-гістидін-лізин-метіонін.

48. Напишіть структурну формулу фрагмента пептида, який записано з допомогою скорочених позначень амінокислот:

Ala-Met-Pro-Ser-Phe-CyS-Leu-Ile.

49. Чи всі амінокислоти проявляють оптичну активність?

50. Які кольорові реакції дають білки? Для чого використовують ці реакції?

Лабораторні заняття № 16

Тема заняття: Вуглеводи

Мета роботи: експериментально ознайомитися зі специфічними хімічними властивостями вуглеводів на прикладі глюкози, фруктози і деяких ди- та полісахаридів; кольорові реакції сполук.

Теоретичний мінімум (програми питання, які винесені на самопідготовку й аудиторну роботу студентів з викладачами):

Вуглеводи. Номенклатура і класифікація. Моносахариди. Стереоізомери, конфігураційні ряди. D- та L-ряди. Кільчато-ланцюгова таутомерія, відкрита та циклічні (фуранозна і піранозна) форми, мутаротація. Глікозидний гідроксил. Аномери, епімери. Проекційні формули Фішера та Коллі–Толленса. Перспективні формули Хеуорса. Хімічні властивості альдоз. Реакції, що застосовуються при виявленні структурних і стереохімічних особливостей будови моносахаридів: окиснення й відновлення, ацилювання, алкілювання, утворення фенілгідразонів і озазонів, переходи від нижчих моносахаридів до вищих, і навпаки. Утворення гетероциклічних сполук при дегідратації моноз.

Альдопентози (рибоза, арабіноза, ксилоза, ліксоза), альдогексози (алоза, альтроза, глюкоза, маноза, гулоза, ідоза, галактоза, талоза). Особливості будови та хімічних властивостей.

Кетози. Хімічні властивості кетоз.

Перетворення моносахаридів під впливом основ та кислот. Продукти окиснення моноз – онові (глюконова, галактонова), уронові (глюкуронова, мануронова та галактуронова) та аронові (глюкаронова та інші сахарні) кислоти.

Визначення альдоз та кетоз за допомогою якісних реакцій.

Ди- та олігосахариди. Хімічні властивості. Сахароза (цукор), лактоза, трегалоза, целобіоза, мальтоза. Поняття про відновлюючі та невідновлюючі біози.

Якісні хімічні реакції відновлюючих та невідновлюючих вуглеводів.

Крохмаль, целюлоза, інουλін та інші резервні полісахариди. Декстрини, пектинові речовини, камеді, мукополісахариди, глікозиди. Складні похідні целюлози: штучне волокно, нітропохідні целюлози, піроксилін, целулоїд, метилцелюлоза, ацетилцелюлоза, КМЦ, ксантогенатцелюлози.

Поняття про декстран, пектинові речовини, камеді, муко-полісахариди, глікозиди.

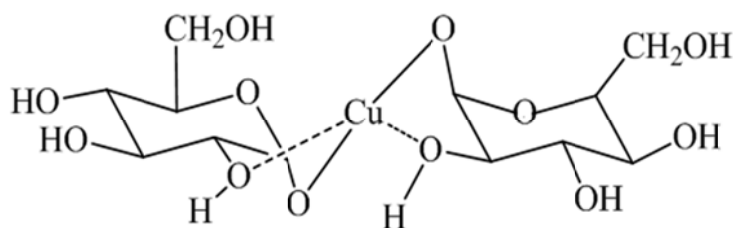
Хімічні властивості вуглеводів

Реактиви: глюкоза – кристалічна, 0,5- та 5-відсотковий розчини; фруктоза – 0,5- і 5-відсотковий розчини, колекція моно- і дисахаридів, целюлоза (вата, фільтрувальний папір), натрій гідроксид – 0,5 н, 2 н і кон-

центрований розчини; сахароза (хімічно чиста) – 1-відсотковий розчин, лактоза, купрум(II) сульфат – 2 н розчин; спиртовий розчин йоду в КІ – 5-відсотковий; крохмальний клейстер (2-відсотковий); хлоридна кислота, сульфатна кислота, резорцин, насичений розчин фенілгідразину, насичений розчин натрій ацетату, оцтова кислота (крижана), етиловий спирт (абсолютний), спиртовий розчин α -нафтолу, калій-натрій виннокислий – 2-відсотковий розчин, реактив Швейцера (аміачний розчин купрум(II) оксиду), зневоднений натрій ацетат, оцтовий ангідрид, зерна гіркого мигдала (ядра насіння слив, абрикоса або вишні), свіжовиготовлений розчин фуксинсульфатної кислоти.

1. Наявність гідроксильних груп в молекулах глюкози. У пробірку поміщають 5 крапель розчину глюкози і 25 крапель розчину натрій гідроксиду. До суміші додають 5 крапель розчину CuSO_4 і струшують вміст. Блакитний осад $\text{Cu}(\text{OH})_2$, який спочатку утворюється, розчиняється, утворюється розчин комплексу купрум(II) глюконату синього кольору. Збережіть розчин до наступного досліду 3.

Напишіть структурні формули комплексної сполуки (за алгоритмами написання формул Фішера та Хеуорса), виходячи з того, що вугле-



ди (альдопентози, альдогексози, кетози) у водних розчинах реально мають фуранозну або піранозну циклічну форму (у вигляді α - та β -аномерів) і одна із структурних формул,

наприклад, купрум(II) глюконату відповідає наступному зображенню:

2. Доказ наявності циклічної форми глюкози у водному розчині. У пробірку вносять 4–5 крапель розчину глюкози і 2–3 краплі свіжоприготовленого розчину фуксинсульфатної кислоти. Вміст пробірки перемішують. Колір суміші не змінюється, рожеве забарвлення, характерне для альдегідів, не з'являється. Чому?

Напишіть відкриті та циклічні фуранозні й піранозні формули глюкози.

3. Окиснення глюкози купрум(II) гідроксидом у присутності лугу (реакція Троммера). До розчину купрум глюконату (розчин з досліду 1) синього кольору додають 10–15 крапель води (висота шару рідини в пробірці при цьому до 15 мл). Верхню частину вмісту пробірки нагрівають полум'ям газового пальника, утримуючи пробірку похило, а нижню – залишають без нагріву (для контролю). Якщо обережно нагрівати до кипіння, нагріта частина синього розчину поступово (через тимчасове утворення брудно-зеленого як результат складання синього і жовтого кольорів) набуває оранжево-жовтого кольору внаслідок утворення купрум(I) гідроксиду,

а потім, після закінчення повного нагрівання усього вмісту пробірки, повинен випасти осад червоного кольору – оксид Cu_2O . Напишіть відповідні рівняння реакцій.

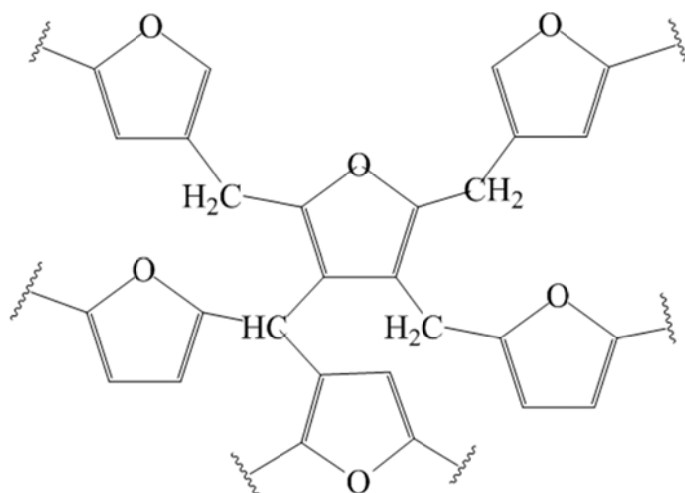
4. Окиснення глюкози реактивом Фелінга. У пробірку вносять 2 краплі розчину купрум(II) сульфату і 2 краплі розчину натрій гідроксиду. До блакитного осаду купрум(II) гідроксиду, який утворився в пробірці, додають розчин середньої солі винної кислоти. Блакитний осад розчиняється й утворюється розчин яскраво-синього кольору. Отриманий розчин реактиву Фелінга має окиснювальні властивості, тому його часто використовують для виявлення альдоз. У пробірку з реактивом Фелінга додають потрібну кількість 0,5-відсоткового розчину глюкози. Тримавши пробірку похило, обережно нагрівають верхню частину розчину. При цьому верхня частина розчину забарвлюється в помаранчевий колір через утворення CuOH , який надалі переходить у червоний – колір осаду купрум(I) оксида. Треба мати на увазі, що, на відміну від реакції Троммера, за наявності в суміші сегнетової солі реакція йде в стехіометричному співвідношенні (кількісно) до кінця з утворенням оксиду Cu_2O , що використовують при кількісному аналізі глюкози й інших моноз. Напишіть рівняння реакцій.

Оригінальний розчин Фелінга: суміш (1:1) 7-відсоткового CuSO_4 і 34,6-відсоткової солі (калій-натрій виннокислої) в 10-відсотковому розчині NaOH .

5. Відсутність відновної здатності сахарози. Розчин купрум(II) сахарату, отриманий з розчину **хімічно чистої сахарози**, CuSO_4 і NaOH , обережно нагрівають до кипіння над полум'ям газового пальника, тримаючи пробірку так, щоб нагрівалася в основному тільки верхня частина розчину. Сахароза в цих умовах не окиснюється, зміна кольору розчину під час нагрівання не відбувається (у сахарози відсутня альдегідна група). При використанні неякісно очищеного продукту можливо поява забарвлення.

6. Відновна здатність лактози. У пробірку поміщають 1–2 краплі розчину лактози і 5–7 крапель розчину натрій гідроксиду. До суміші додають 1–2 краплі розчину CuSO_4 і струшують вміст пробірки. Блакитний осад $\text{Cu}(\text{OH})_2$, який спочатку утворюється, розчиняється і дає 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 окиснюється, і під час нагрівання змінюється колір розчину.

7. Карамелізація глюкози. У невелику широку пробірку поміщають трохи глюкози, а потім обережно нагрівають, поки вуглевод не розплавиться і не утвориться бура маса. Карамелізація вуглеводів призводить до утворення безлічі хімічних продуктів. Слід зазначити, що хімія карамелізації складна і мало вивчена. Вона може включати, безумовно, хімічну



рівновагу аномерної і циклічної форм вуглеводів, ізомеризацію альдоз в кетозу, при використанні сахарози – інверсію сахарози у фруктозу і глюкозу. При карамелізації протікає безліч термічних перетворень – реакції конденсації, внутрішньомолекулярні зшивання, реакції дегідратації, реакції фрагментації, утворення ненасичених полімерів та ін.

Серед продуктів – можливий гіпотетичний продукт:

Проведіть аналіз – чи може такий гіпотетичний продукт із карамелі засвоюватися організмом людини?

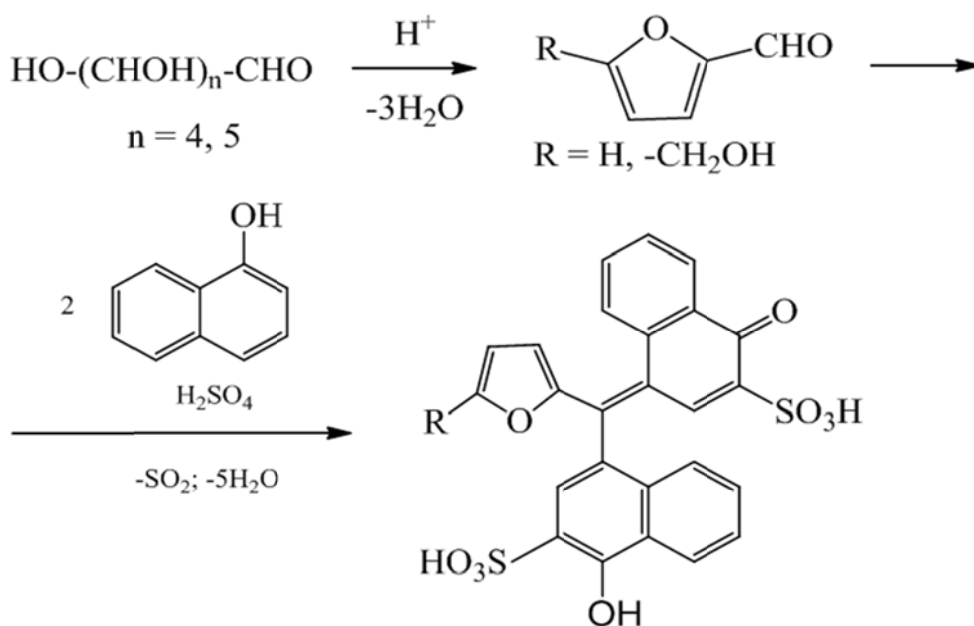
8. Отримання фурфуролу. У пробірку вносять невелику кількість подрібненої пентозанвмісної сировини (тирса, соняшникове лушпиння, кукурудзяні качани та ін.) заввишки до 1,5–2 см, 4–5 мл хлоридної кислоти (у співвідношенні близько 1 : 1) і нагрівають.

Органолептично виявляють і запам'ятовують запах фурфуролу, що виділяється. Фурфурол можна визначити також з використанням самостійно виготовленого індикаторного паперу (папір змочений розчином аніліну в оцтовій кислоті, взятих у співвідношенні 1 : 1; якісна реакція утворення основи Шиффа).

9. Деякі загальні і специфічні кольорові реакції вуглеводів:

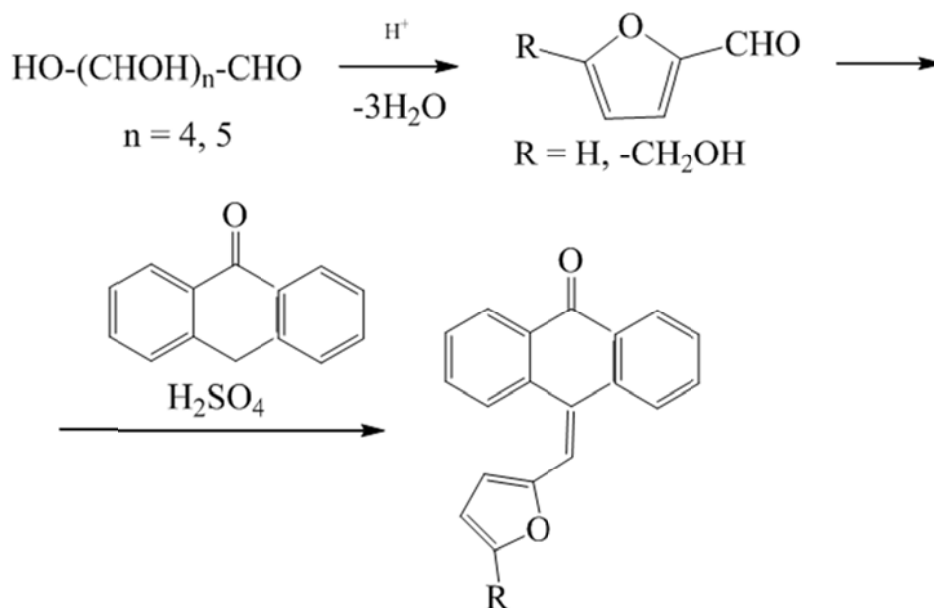
а) реакція Барфед. Реактив Барфед (6–7-відсотковий розчин купрум (II) ацетату в 1-відсотковій оцтовій кислоті) дозволяє розпізнати відновлюючі моносахариди і відрізнити їх від дисахаридів. Розчин вуглеводу і реактиву Барфед (у співвідношенні 10 : 1) нагрівають 10–20 секунд. Моносахариди реагують – утворюється Cu_2O , дисахариди не реагують. Під час тривалого кип'ятіння реакційної суміші дисахариди можуть дати позитивну реакцію в результаті їх кислотного гідролізу;

б) 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 і кислотного шарів вказує про наявність вуглеводів в розчині. Реакції заважають нітрат- та нітрит іони. Реакцію дають усі вуглеводи (межа визначення – 0,01 %);



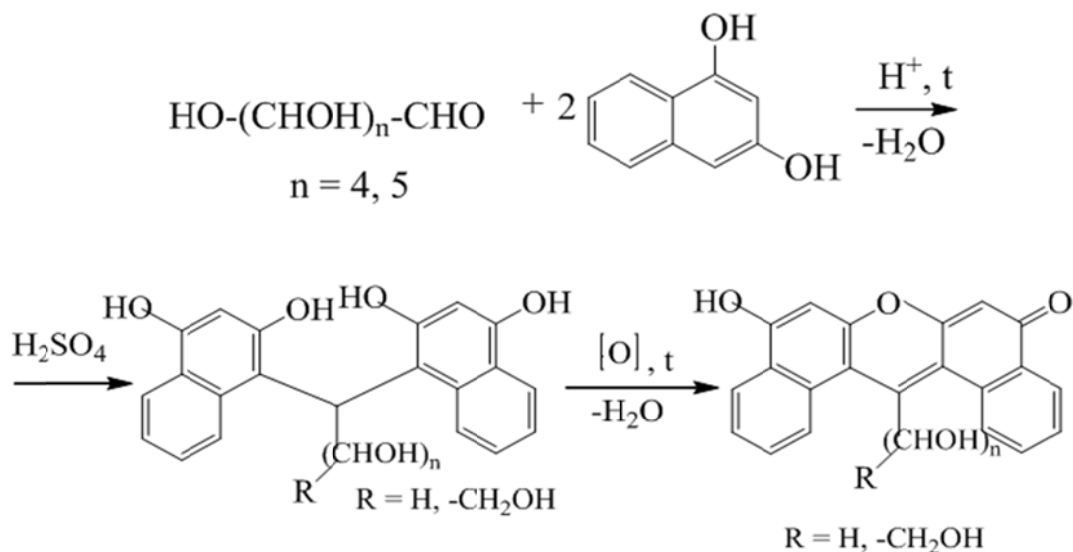
в) реакція з антроном. Під час дії концентрованої сульфатної кислоти на вуглеводи (пентозами і гексозами) утворюються фурфурол, 5-метилфурфурол чи 5-гідроксиметилфурфурол, які дають з антроном продукти конденсації зеленого, синьо-зеленого чи синього кольорів; у реакції з 2- і 3-дезоксивуглеводами – забарвлення червоне.

До 1 мл розчину, що містить 1–3 мг (1–2 кристали) досліджуваної речовини додають 2 мл свіжовиготовленого 0,2 % розчину антрону в 95-відсотковій сульфатній кислоті. Вміст пробірки обережно струшують. Якщо впродовж 30 с не з'явиться зелене, синьо-зелене чи синє кільце, перемішують і злегка нагрівають;



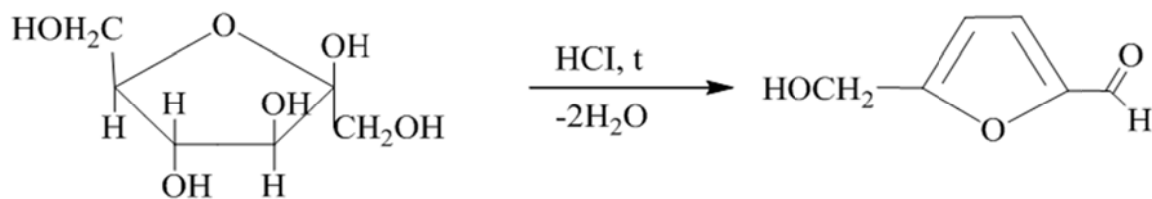
г) нафторезорцинова проба Толленса. Досліджувану речовину розчиняють в 5–6 мл води, до суміші додають 12 мл 1-відсоткового спиртового розчину нафторезорцину (1,3-дигідроксинафталену) та 1 мл концентрованої хлоридної кислоти. Реакційну суміш обережно нагрівають

до кипіння і кип'ятять впродовж хвилини, потім ретельно охолоджують, додають до суміші діетиловий етер або бензен.

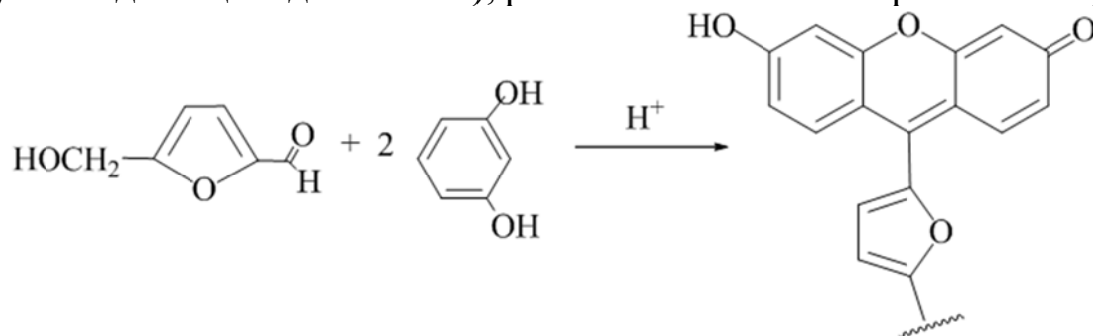


Етерний (чи бензеновий) шар забарвлюється в різний колір залежно від досліджуваного вуглеводу: глюкоза, маноза і галактоза дають синьо-зелене забарвлення, арабіноза і ксилоза – темно-синє, рамноза й уронові кислоти – фіолетову;

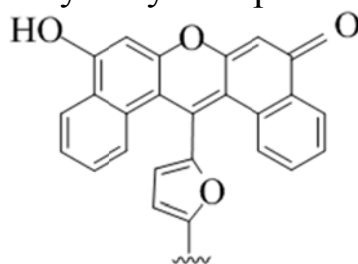
д) реакція Селиванова на кетозу. Під час нагрівання фруктози або іншої кетози з хлоридною кислотою утворюється 5-гідроксиметилфурол. Реакція для фруктози має вигляд:



5-Гідроксиметилфурол з резорцином утворює ряд сполук (основний продукт конденсації – див. нижче); розчин має вишнево-червоний колір.



Аналогічної будови можуть бути барвники з досліду 9б.



Реактиви: кристалічний резорцин, 5-відсотковий розчин фруктози, 25-відсоткова хлоридна кислота.

У пробірку поміщають 5 мл розчину фруктози, 1 мл розчину хлоридної кислоти і декілька кристалів резорцину. Суміш нагрівають на водяній бані впродовж 5–10 хвилин при 80 °С до появи вишнево-червоного забарвлення.

10. Реакція крохмалю з йодом. У пробірку поміщають 2 краплі крохмального клейстеру і 1 крапля розчину йоду. Вміст забарвлюється в синій колір. Отриману 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 (наближено 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.

Запропонуйте гіпотетичну схему утворення фрагмента комплексу амілопектин – йод.

11. Гідроліз вуглеводів.

11.1. 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 підігрівують впродовж 2–3 хвилин, потім охолоджують і додають в кожен по декілька крапель розчину купрум(II) сульфату і надлишок розчину натрій гідроксиду. Під час нагрівання пробірки, в яку була додана кислота, утворюється червоний (коричневий) осад купрум(I) оксиду. Нагрівання розчину сахарози без кислоти не дає такого результату. Напишіть відповідні рівняння реакцій. Зробіть висновки.

11.2. Кислотний гідроліз крохмалю. У хімічну склянку місткістю 100 мл наливають 20 мл крохмального клейстеру, 2 мл сульфатної кислоти і нагрівають на піщаній бані. Періодично, приблизно через 2–3 хвилини після початку кипіння, відливають по 0,5–1,0 мл реакційної суміші. Пробірки з пробами охолоджують і додають в кожен по декілька крапель йоду. Відбувається від проби до наступної проби поступова зміна забарвлення розчину: спочатку синя, а потім фіолетова, червона (утворюється декстрин) і в кінці – жовта (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 купрум(II) сульфату, потім – розчин натрій гідроксиду до появи світло-синього забарвлення. Зазвичай луг беруть в надлишку. Потім нагрівають пробірку – утворюється червоний осад.

Опишіть хімізм процесу і зробіть висновки, зважаючи, що перший продукт гідролізу – розчинний крохмаль – не утворює клейстеру, з йодом

дає синє забарвлення, а в ході подальшого гідролізу спочатку утворюється декстрин, який дає з йодом забарвлення від синьо-фіолетового до помаранчевого, і, врешті-решт, утворюються мальтоза і глюкоза, які не змінюють звичайне забарвлення йоду.

11.3. Ферментативний гідроліз крохмалю амілазою. У пробірку вносять 5–6 крапель крохмального клейстеру, додають такий же об'єм слини і скляною паличкою ретельно перемішують впродовж 2–3 хвилин, зігріваючи пробірку в долонях (або у водяній бані з температурою води 37 °С – оптимальною для реакції є температура людського тіла). 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 ферментом амілазою при температурі близько 37 °С гідролізується крохмаль до глюкози, проведіть виявлення глюкози в умовах дослідів 3.

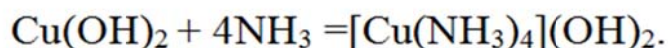
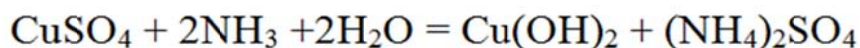
11.4. Кислотний гідроліз клітковини. У пробірку поміщають невеликий шматок фільтрувального паперу, додають 3–4 краплі концентрованої сульфатної кислоти і перемішують вміст скляною паличкою до утворення густого безбарвного розчину. Пробірку нагрівають упродовж декількох хвилин на киплячій водяній бані. Гідролізат (2–3 краплі) за допомогою піпетки переносять в пробірку, додають 6–8 крапель їдкого натру, краплю реактиву Фелінга й обережно нагрівають на полум'ї газового пальника (поява жовтого забарвлення купрум(І) гідроксиду свідчить про наявність глюкози в розчині гідролізату).

Цей дослід показує, що не слід використовувати фільтрувальний папір при фільтруванні кислих розчинів.

Напишіть рівняння реакцій.

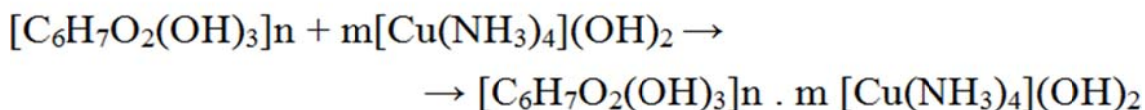
12. Розчинення клітковини в реактиві Швейцера і регенерація клітковини у вигляді гідратклітковини (гідратцелюлози).

Утворення реактиву Швейцера – амінкупрум(ІІ) гідроксиду:



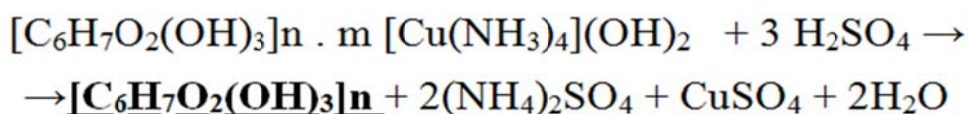
У пробірку поміщають невеликий шматочок гігроскопічної вати, додають 6–8 крапель реактиву Швейцера, вміст пробірки перемішують скляною паличкою до повного розчинення вати й утворення в'язкого розчину. До реакційної суміші додають 4–5 крапель води і знову перемішують, а потім додають 2–3 краплі концентрованої хлоридної кислоти, виділяється білий гелевидний осад – гідратклітковина, яка за хімічною будовою подібна до початкової клітковини, але не має волокнистої структури.

При розчиненні целюлози $[C_6H_7O_2(OH)_3]_n$ в мідно-аміачному розчині утворюється мідно-аміачний комплекс:



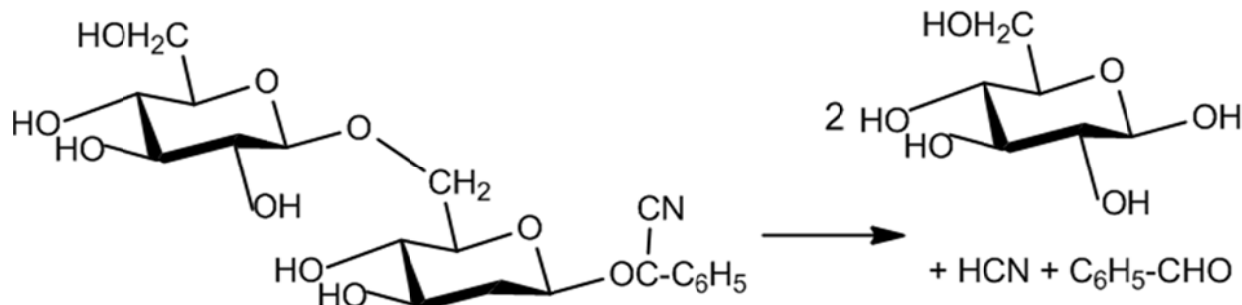
У виробництві волокон отриманий в'язкий розчин проходить операції змішення, фільтрації, видалення бульбашок повітря і надлишкового аміаку.

Формування волокна відбувається в осаджувальній ванні у присутності 10-відсоткової сульфатної кислоти, де мідний комплекс розкладається з утворенням гідратцелюлозної нитки :



Далі слідують операції обробки і сушки волокна.

13. Гідроліз глюкозиду амігдаліну. Декілька очищених зерен гірко мигдаля (або ядер кістянок сливи, абрикоса, вишні), подрібнюють в ступці, додають 10–15 крапель води і ретельно розтирають суміш впродовж 10–15 хвилин. Гідроліз відбувається під дією ферментів, які знаходяться в ядрах кістянок, і тому з'являється характерний запах бензальдегіду та синильної кислоти.



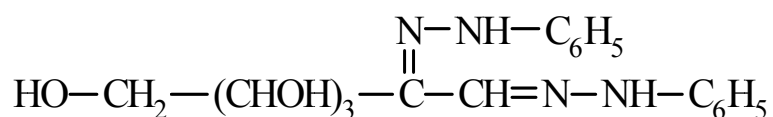
14. Реакція з фенілгідразином.

14.1. Оазон моноцукрів. Гексози, які взаємодіють з фенілгідразином, перетворюються на гідразони або оазони. Гідразони утворюються, якщо реакція протікає в спиртових розчинах без кислоти.

У разі реакції з глюкозою рівняння має вигляд:



Якщо реакція проходить у водному розчині у присутності кислоти і, звичайно, з надлишком фенілгідразину, то утворюється оазон:



Залежно від того, які моносахариди беруть участь в реакції з фенілгідразином, виникають різні озазони, але характерно, що вони утворюють кристали, по структурі і формі цих кристалів можна зробити висновок про те, з яких моносахаридів вони утворилися.

а) У пробірку вносять 5 мл розчину глюкози, по 2 мл насичених розчинів фенілгідразину і натрій ацетату (чому?), потім перемішують і кип'яють на водяній бані впродовж 30–40 хвилин. Після охолодження спостерігають за утворенням жовтих кристалів. Кристали фільтрують, сушать і розглядають в мікроскоп.

б) У пробірку наливають близько 1 мл 5-відсоткового розчину моносахариду, додають близько 0,2–0,25 г суміші гідрохлориду фенілгідразину і безводного натрій ацетату (у співвідношенні 2 : 3) перемішують і нагрівають на водяній бані (час реакції: з манозою – 1 хв., фруктозою – 2 хв., глюкозою – 5 хв., ксилозою – 7 хв, галактозою – до 20 хв). Під час повільного охолодження випадає осад відповідного озазону. Кристали фільтрують, сушать і розглядають в мікроскоп.

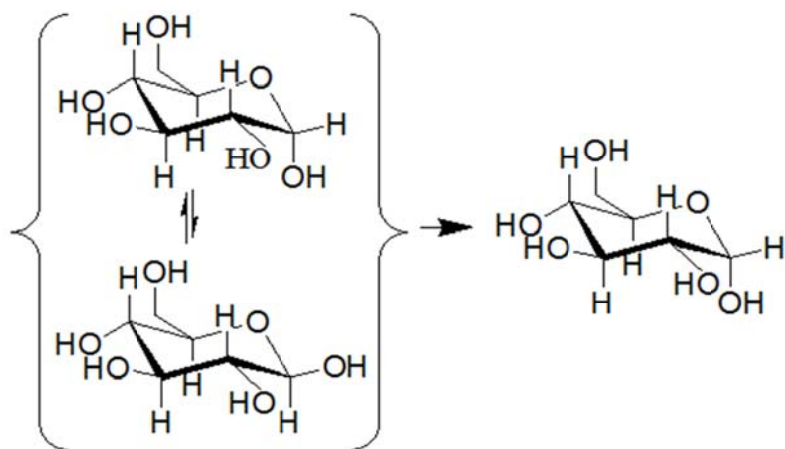
14.2. Озазони дисахаридів. Озазони дисахаридів отримують за схемою досліду 14.1б, використовуючи розчини дисахаридів: лактози, мальтози. Нагрівають на водяній бані впродовж 5 хвилин. Під час охолодження випадає осад озазону. Як і в попередніх дослідах, кристали фільтрують, сушать і розглядають в мікроскоп. Чому для дослідів були вибрані названі дисахариди?

Написати схеми хімічних перетворень, дати пояснення умовам їх протікання.

15. Отримання α -D-глюкопіранози.

α -D-глюкопіранозу отримують з D-глюкози обробкою оцтовою кислотою за низьких температур.

Реактиви: D-глюкоза – 5 г; абсолютна етанова (крижана оцтова) кислота – 10 мл; етиловий спирт – 20 мл.



У хімічній склянці місткістю 50 мл на водяній бані розчиняють 5 г D-глюкози в 2,5 мл води. Склянку знімають з водяної бані і додають 10 мл холодної крижаної оцтової кислоти. При цьому повільно утворюються кристали безводної α -D-глюкопіранози, які фільтрують з використанням вакууму, пробірки з відведенням і лійки із скляним «цвяхом», промивають спиртом і сушать.

Вихід 75–80 %; $\alpha_D = +110^\circ$ (при 20°C).

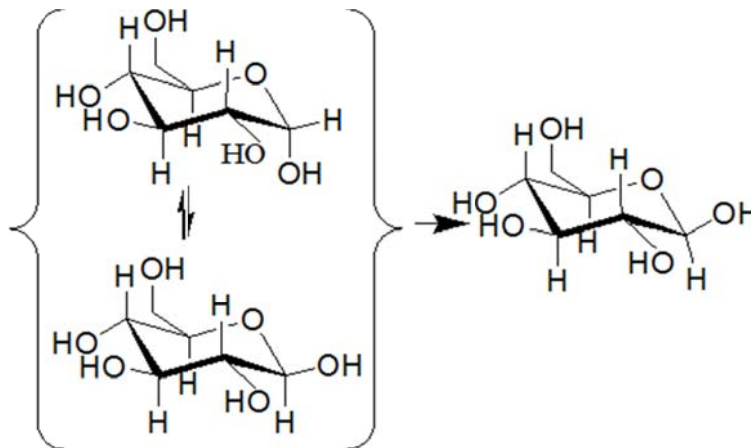
16. Отримання β -D-глюкопіранози.

β -D-глюкопіранозу отримують термічною обробкою глюкози в середовищі етанової кислоти.

Реактиви: D-глюкоза – 5 г; етанова кислота (крижана оцтова) – 6 мл; етиловий спирт (абсолютний) – 25 мл

На водяній бані, а потім в полум'ї газового пальника (чи при нагріванні з використанням іншого нагрівального приладу) нагрівають в 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 °C.

Під час перемішування продукт швидко кристалізується, осад фільтрують, використовуючи вакуум, пробірку з відведенням і воронку із скляним «цвяхом». Речовина містить приблизно 93 % β -форми;

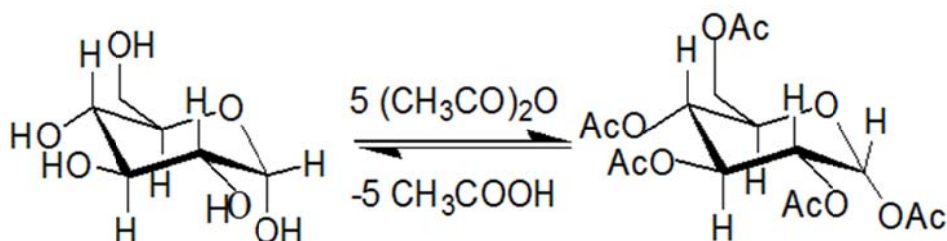


$$\alpha_D = +24,5^\circ \text{ (при } 20^\circ\text{C)}.$$

Для отримання чистої β -форми D-глюкопіранози потрібно провести перекристалізацію, успіх гарантований тільки при швидкому виконанні операцій. На кожен грам продукту необхідно 1 мл води і 5 мл абсолютного (зневодненого) спирту. Для перекристалізації воду охолоджують до 0 °C, а потім в ній швидко і енергійно розчиняють неочищений продукт. Через декілька секунд розчин фільтрують, фільтрат змішують з абсолютним спиртом. Викристалізовується β -D-глюкопіраноза з $\alpha_D = +19,6^\circ$ (при 20 °C).

Найкраще, але з надзвичайною обережністю, перекристалізацію можна провести із піридину (досить токсична речовина, витяжна шафа!!!).

17. Мутаротація розчинів α -D-глюкопіранози і β -D-глюкопіранози (курсний дослід протягом одного дня – 8 годин). Рівні наважки α - і β -циклічних форм глюкози швидко розчиняють (увімкнувши секундоміри) в однаковій кількості води (готують приблизно 0,4–0,5-відсоткові розчини, об'єм залежить від розміру кювет – поляриметричних трубок) і заливають в кювети до поляриметра. Попередньо ознайомившись з інструкцією щодо використання поляриметра, по черзі, з рівними інтервалами часу, вимірюють кути обертання обох розчинів від моменту початку мутаротації (момент розчинення кристалічних форм) до утворення розчинів з однаковими значеннями кутів обертання і будують графічну залежність кута обертання від часу. Рівновага досягається протягом близько 8 годин.

18. Ацилювання глюкози:**а) мікросинтез 1,2,3,4,6-пента-О-ацетил- α -D-глюкопіранози.**

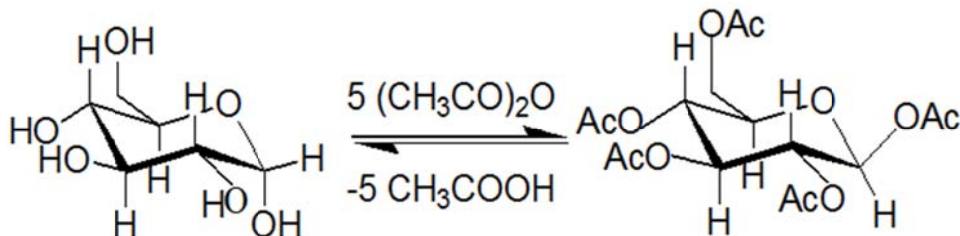
У колбі Ерленмейєра місткість 10 мл розчиняють 0,25 г зневодненої нагріванням D-глюкози в 1 мл теплового зневодненого піридину. Потім реакційну суміш охолоджують до 0 °С і при подальшому охолодженні та перемішуванні повільно додають 1 мл оцтового ангідриду. Реакційну суміш залишають при кімнатній температурі не менше ніж на 24 години. Потім реакційну суміш виливають при енергійному перемішуванні механічною мішалкою в 5–7 мл суміші лід-вода і залишають для формування осаду на 1–2 години. Кристалічну масу фільтрують з використанням вакууму (пробірка з відведенням і воронка зі скляним «цвяхом»), промивають водою до зникнення запаху піридину, сушать на повітрі, а потім – в ексикаторі над безводним кальцій хлоридом. Цільовий продукт (близько 0,4–0,5 г) можна перекристалізувати з 45-відсоткового етилового спирту.

$$T_{\text{пл.}} = 112\text{--}113\text{ }^{\circ}\text{C}.$$

$$\alpha_D = +102\text{ }^{\circ}(\text{при } 20\text{ }^{\circ}\text{C});$$

б) мікросинтез 1,2,3,4,6-пента-О-ацетил- β -D-глюкопіранози

Варіант А. У ступці швидко змішують і злегка розтирають суміш 1 г глюкози і 1 г зневодненого натрій ацетату, потім суміш поміщають в широку пробірку, забезпечену гумовою пробкою з повітряним холодильником – із скляною трубкою завдовжки не менше 20 см, додають 5 мл оцтового ангідриду і, струшуючи, обережно нагрівають впродовж 10–15 хвилин. Реакційну суміш залишають для повітряного охолодження і через 30 хвилин виливають (постійно перемішуючи) в склянку з холодною водою.



Через деякий час випадає осад, який фільтрують, промивають водою і сушать спочатку між листками фільтрувального паперу, а потім – на повітрі.

Варіант Б. Суміш зневодненої глюкози (0,25 г; ~0,02 М) і безводного ацетату натрію (0,12–0,15 г; ~0,15 М) тонко подрібнюють у фарфоровій ступці; потім суміш поміщають в широку пробірку місткістю 10–20 мл. До суміші додають приблизно 1,25–1,5 мл свіжоперегнаного оцтового ангідриду, пробірку забезпечують високим повітряним холодильником і нагрівають на киплячій водяній бані впродовж 30 хвилин. При цьому суміш періодично струшують для швидшого і повного розчинення складових реакційної суміші, а потім нагрівання продовжують ще 1,5–2 години. Гарячу реакційну суміш виливають тонкою цівкою (при інтенсивному механічному перемішуванні) в 20,0 г суміші лід-вода (або сніг-вода). По можливості перемішування продовжують ще впродовж 2 годин або залишають на 24 години. Кристалічну масу, яка випала в осад (не раніше ніж через добу) як можна ретельніше подрібнюють, фільтрують з використанням вакууму (пробірка з відведенням і воронка зі скляним «цвяхом»), ретельно промивають водою, добре віджимають і перекристалізують із мінімальної кількості етилового спирту або ізопропілового спирту (~20 мл).

Вихід 1,2,3,4-пента-О-ацетил- β -D-пентаацетилглюкози 0,3–0,4 г. Цільовий продукт – білосніжний порошок з $T_{пл} = 134–135\text{ }^{\circ}\text{C}$.

$$\alpha_D = +3,8^{\circ} \text{ (при } 20^{\circ}\text{C; розчинник – хлороформ)}.$$

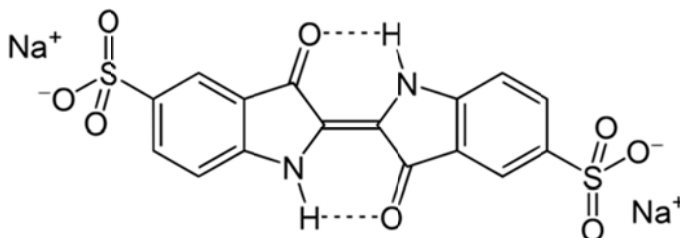
Напишіть хімічне рівняння процесу, поясніть умови, в яких він протікає.

Аналогічно протікає реакція з пропіоновим ангідридом, і за потреби можна провести заміну реактиву. На використання вказаних ангідридів потрібно мати дозвіл на роботу з ними і проводити дослід під контролем НДП.

19. «Хімічний світлофор».

У досліді використовується барвник індигокармін – окиснювально-відновний, кислотно-основний індикатор та реагент для фотометричного визначення O_2 та O_3 ; інтервал рН області переходу від синьої форми до жовтої – 11,6–14,0.

Індигокармін легко відновлюється до лейко-форми, а лейко-форма індигокарміну в розчині легко окиснюється киснем повітря (дивись схему).



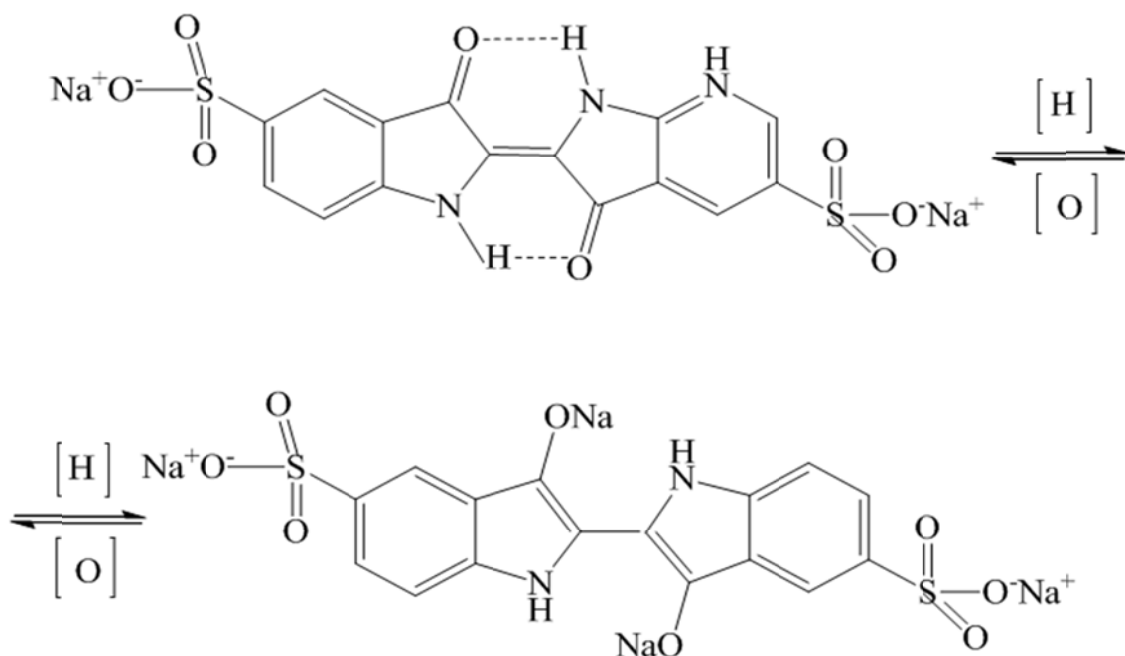
Індигокармін (E132) використовується як синій харчовий барвник або в поєднанні з жовтими барвниками, такими як Хіноліновий жовтий (E104) для надання зеленого забарвлення.

Для досліді готують три розчини:

а) індигокармін (**0,02** – 0,05 г) розчиняють у **100–150** мл теплої дистильованої води (розчин А – має синій колір);

б) натрій гідроксид (2 г) розчиняють у 20 мл дистильованої води (розчин Б);

в) наважку глюкози (5 г) розчиняють у 20 мл дистильованої води (розчин В).



В колбу Ерленмейєра місткістю 0,2 л перенести розчин А, додати розчин В, перемішати (колір реакційної суміші – синій), додати без перемішування розчин Б (колір реакційної суміші – зелений). Через приблизно 10–15 с колір реакційної суміші становиться червоним, а потім за той же час стає жовтим. Колбу закрити пробкою та енергійно потрясти. Після такого інтенсивного струшування реакційної суміші спостерігається повторний перехід: жовтий – червоний – зелений і знову зелений – червоний – жовтий (індигокармін повертається сине забарвлення, але на фоні жовтого спостерігаємо зелений колір реакційної суміші).

Дослід можна виконати зі зміною порядку змішування: вносим у колбу розчин В, додаємо розчин Б, а потім обережно додаємо до розчину А. Чи зміниться перехід кольорів?

Описати хімізм процесу, маючи на увазі, що в лужному розчині суміші (глюкоза – індигокармін) глюкоза окиснюється, а індигокармін відновлюється, при перемішуванні відновлена форма індигокарміну легко окиснюється киснем повітря, а в стані спокою окиснена форма індигокарміну знову відновлюється глюкозою.

Оформіть звіт про виконання дослідів лабораторної роботи № 19 і проведіть аналіз отриманих відомостей про хімічні властивості вуглеводів.

Контрольні питання та індивідуальні завдання

1. Поясніть, за якими реакціями можна відрізнити: а) мальтозу і сахарозу; б) глюкозу і фруктозу; в) D-гліцериновий альдегід і глюкозу?

2. Поясніть на прикладі D-глюкози, D-рибози та мальтози, в чому полягає суть явища мутаротації. Запишіть схеми перетворень, формули таутомерів.

3. Яким чином відбувається мутаротація α -аномера манози в її β -аномер? Опишіть стадії цього процесу.

4. Який гідроксил називається напівацетальним або глікозидним? Яке походження цієї групи? Які сполуки називають глікозидами?

5. Напишіть карбонільні та циклічні формули всіх альдогексоз.

6. Напишіть карбонільні та циклічні формули психози, фруктози, сорбози і тагатоzi?

7. Опишіть хімічні властивості альдопентоз і альдогексоз. Які характерні реакції альдегідів не дають моносахариди?

8. Сформулюйте поняття аномери, епімери, енантіомери, діастереомери та наведіть приклади на основі D- і L-рядов альдогексоз.

9. Розрахуйте число стереоізомерів (Z) за формулою Фішера ($Z = 2^n$, де n – число центрів хіральності) для альдотриоз, альдотетроз, альдопентоз, альдогексоз.

10*. Розрахуйте кількість форм альдогексоз: для альдегідної форми, циклічних D-ряду, циклічних L-ряду, включаючи α - і β -аномери піранозного та фуранозного типу.

Напишіть структурні формули цих форм.

11. Напишіть структурні формули таких сполук D- і L-рядів: еритрулози, рибулози і ксилулози.

12. Напишіть структурні формули для сполук D- і L-рядів («цукрових пірамід») – альдоз і кетоз.

13*. Напишіть 20 різних варіантів зображення відкритих та циклічних форм D-глюкози (формули Фішера, Хеуорса).

14*. Напишіть формулу 2-аміно-2-дезоксид-4-О-метил-5-С-метилгексози. Які властивості буде мати ця речовина?

15*. Напишіть рівняння реакцій та вкажіть умови проходження процесів перетворення:

- альдоза $\rightarrow$ альдонова кислота;
- альдоза $\rightarrow$ альдуринова кислота;
- альдоза $\rightarrow$ альдит;
- альдоза $\rightarrow$ альдарова кислота.

Опишіть ці процеси на прикладі глюкози, ідози та галактози.

16. Опишіть особливості будови, хімічних властивостей та взаємних переходів моноцукрів. Де вони використовуються? Які основні продукти хімічної переробки моноцукрів Вам відомі?

17. Напишіть рівняння реакцій алкілювання, ацилювання, відновлення, взаємодії з реактивом Фелінга та фенілгідразином для рибози, арабінози, ксилоли й ліксози (в карбонільній і циклічній формах).

18. Напишіть рівняння реакцій взаємодії глюкози і фруктози з ціанистим воднем, фенілгідразином, реактивом Фелінга.

19. Покажіть, використовуючи структурні формули, особливості будови продуктів взаємодії реактиву Фелінга з альдогексозами та кетогексозами.

20*. На які групи та за якими ознаками поділяють дисахариди? Покажіть особливості будови найбільш відомих відновлюючих та не відновлюючих дисахаридів. Охарактеризуйте хімічні властивості цих сполук. Яким чином їх перетворюють на технічні продукти. Складіть схеми хімічних перетворень. Як, на Вашу думку, можливо доказати їх будову? Які якісні хімічні реакції можна використати до доказу будови дисахаридів? Чому якісних хімічних реакцій недостатньо до повної ідентифікації дисахаридів?

Напишіть формули відомих Вам дисахаридів за такими назвами:

- а) 4-О-[α -D-глюкопіранозил]-D-глюкоза;
- б) 6-О-[α -D-глюкопіранозил]-D-глюкоза;
- в) 6-О-[α -D-глюкопіранозил]-D-глюкоза;
- г) 4-О-[β -D-галактопіранозил]-D-глюкоза;
- г) 2-[α -D-глюкопіранозил]- β -D-фруктофуранозид.

Якій сполуці відповідають наступні записи:

- а) β -D-галактопіранозил(1 $\rightarrow$ 4)-D-глюкоза; б) β -D-Galp(1 $\rightarrow$ 4)-D-Gl.

21. Напишіть відомі Вам дисахариди, які відновлюють іон метала реактива Фелінга, в карбонільній і циклічній формах.

22. Якими хімічними властивостями різняться сахароза і лактоза?

23. Напишіть рівняння реакції утворення оазона лактози?

24. Напишіть та порівняйте структурні формули оазонів глюкози та фруктози. Напишіть рівняння реакцій їх отримання.

25. Який процес називають інверсією цукру? Який цукор називають інвертним? В чому між ними різниця?

26. Чому трегалоза та сахароза не відновлюють іон металу реактива Фелінга і не дають реакції срібного дзеркала?

27. Вказати на основні відмінності в будову молекул амілози і амілопектину, амілопектину і глікогену?

28. Яка відмінність в будові крохмалю і целюлози? Які речовини утворюються під час їх гідролізу? Як їх використовують?

29. В які типові хімічні перетворення вступають крохмаль і целюлоза? Напишіть відповідні хімічні рівняння.

30. Які етери та естери целюлози найбільше використовуються на практиці? Напишіть рівняння утворення етерів та естерів целюлози.

31. Покажіть, використовуючи структурні формули, особливості будови амілози, амілопектину, глікогену, інуліну. Які продукти утворюються під час гідролізу указаних полісахаридів? Опишіть хімічні властивості полісахаридів та продуктів гідролізу.

32*. Наведіть схеми переробки целюлози на ксантогенатцелюлозу. Як використовується ксантогенатцелюлоза? Чому, на вашу думку, аналогічні перетворення не задіють до крохмалю?

33. Які складові крохмалю Вам відомі? Які джерела крохмалю Вам відомі? Чи однакові за складом зразки крохмалю, отриманих із різних джерел? Покажіть, використовуючи структурні формули, особливості будови амілози та амілопектину. Показати особливості хімічних процесів пов'язаних з гідролізом крохмалю.

34*. Покажіть, використовуючи структурні формули, особливості будови целюлози та продуктів її переробки: метилцелюлози, етилцелюлози, тринітроцелюлози, триацетатцелюлози, карбоксиметил-целюлози та ксантогенатцелюлози. В яких галузях промисловості ці продукти хімічної переробки целюлози використовуються? Опишіть хімічні властивості цих похідних целюлози, особливо відзначивши ті, які надають технічному продукту нових властивостей по відношенню до целюлози. Показати особливості хімічних процесів, пов'язаних з гідролізом целюлози.

35. Наведіть схеми переробки целюлози в регенеровану целюлозу? Де вона використовується?

36. Покажіть, використовуючи структурні формули, особливості будови целюлози і геміцелюлози. Які хімічні властивості різнять ці резервні полісахариди? Які основні технічні продукти названих полісахаридів отримують після відповідних хімічних перетворень?

37. Наведіть схеми переробки целюлози в її метилові та етилові етери. Де, чому та як які технічні продукти вони широко використовуються суспільством?

38. Покажіть, використовуючи структурні формули, особливості будови найбільш відомих відновлюючих та невідновлюючих дисахаридів та олігосахаридів (мальтози, ізомальтози, трегалози, лактози, сахарози, рафінози, стахіози, мелецитози, генцинози, мальтотріози). До яких із них відносяться назви – солодовий цукор, мікоза, грибний цукор, цукроза. Охарактеризуйте хімічні властивості цих сполук.

39. Наведіть схеми основних хімічних перетворень целюлози. Зверніть особливу увагу на схеми переробки целюлози шляхом нітрування, ацетилювання. Де використовуються продукти переробки целюлози? Поясніть причини їх широкого використання.

40. Запропонуйте схему перетворення крохмалю у натрій глюконат.

41. Опишіть переробку целюлози на моно-, ди- та тринітроцелюлозу. Чому технічні продукти структурно неоднорідні з точки зору будови елементарних ланок цих хімічно модифікованих полімерів?

42*. Напишіть структурну формулу інуліну, що продукується цикорієм [в середньому довжина ланцюжка (ступінь полімеризації) близько 12]. Покажіть, використовуючи структурні формули, особливості будови інуліну. Які продукти хімічної переробки цієї речовини відомі?

43. Покажіть, використовуючи структурні формули, особливості будови целюлози та гідратцелюлози. Які основні стадії хімічних перетворень проходить при цьому целюлоза?

44*. Опишіть послідовність стадій переробки целюлози на ксантогенатцелюлозу. Де використовуються технічний продукт – ксантогенатцелюлоза?

Як ви гадаєте, чому аналогічні перетворення не задіють до крохмалю? Які основні продукти хімічної переробки крохмалю відомі?

45. Покажіть, використовуючи структурні формули, особливості будови резервного полісахариду інуліну. Охарактеризуйте хімічні властивості інуліну та продуктів його гідролізу. Яким чином та за якими хімічними процесами перетворюють інулін в технічні продукти? Які продукти хімічної переробки інуліну Вам відомі та де вони використовуються?

46*. Покажіть, використовуючи структурні формули, різницю в будові амілози, амілопектину, целюлози, інуліну, хітину. Які основні технічні продукти названих полісахаридів отримують після відповідних хімічних перетворень? Охарактеризуйте відмінності в хімічних властивостях цих полісахаридів.

47*. Наведіть схеми переробки целюлози на карбоксиметилцелюлозу. Де використовується відповідний технічний продукт? Чому аналогічні перетворення не задіють до крохмалю?

48*. Покажіть, використовуючи структурні формули, особливості будови складових деревини: целюлози, геміцелюлози та лігніну. Які основні технічні продукти цих названих речовин використовуються людством? Покажіть, як ці технічні продукти отримують, опишіть використовуючи відомі Вам схеми хімічних перетворень.

49*. Яка речовина називається «бездимним порохом»? Описати хімізм та технологію її отримання. Які основні продукти утворюються при його згоранні та чому його називають бездимним?

Напишіть рівняння реакцій.

50. Наведіть основні шляхи використання продуктів хімічної переробки целюлози. Опишіть, використовуючи структурні формули, особливості хімічної переробки целюлози. Які технічні продукти використовуються людством у побуті, на виробництві, в наукових дослідженнях тощо?

Наведіть схеми переробки целюлози шляхом алкілювання, ацетилювання. Де використовуються продукти ацетилювання целюлози?

51. Наведіть схеми нітрування клітковини до мононітро- динітро та тринітроцелюлози. Де вони використовуються? Чому аналогічні перетворення не задіють до крохмалю?

52. Особливості будови, хімічних властивостей та взаємних переходів моноцукрів. Які та яким чином монози створюють молекули олігосахаридів та поліцукрів. Які основні продукти хімічної переробки олігосахаридів та полісахаридів відомі?

53*. Напишіть структурні формули поширених в природі олігосахаридів за скороченими назвами – з використанням умовних позначень моносахаридних фрагментів:

- а) Рафіноза: $\alpha\text{-D-Gal-(1}\rightarrow\text{6)-}\alpha\text{-D-Gl-(1}\rightarrow\text{2)-}\alpha\text{-D-Fruf}$;
- б) Стахіоза: $\alpha\text{-D-Gal-(1}\rightarrow\text{6)-}\alpha\text{-D-Gal-(1}\rightarrow\text{6)-}\alpha\text{-D-Gl-(1}\rightarrow\text{2)-}\alpha\text{-D-Fruf}$;
- в) Мелецитоза: $\alpha\text{-D-Gl-(1}\rightarrow\text{3)-}\beta\text{-D-Fruf(2}\rightarrow\text{1)-}\alpha\text{-D-Gl}$;
- г) Генциноза: $\beta\text{-D-Gl-(1}\rightarrow\text{6)-}\alpha\text{-D-Gl(1}\rightarrow\text{2)-}\beta\text{-D-Fruf}$;
- г) Мальтотріоза:
 - $4\text{-O-[4-O-(}\alpha\text{-D-глюкопіранозил)-}\alpha\text{-D-глюкопіранозил]-D-глюкоза}$;
 - $\alpha\text{-D-глюкопіранозил-(1}\rightarrow\text{4)-}\alpha\text{-D-глюкопіранозил-(1}\rightarrow\text{4)-D-глюкоза}$;
 - $\alpha\text{-D-Glp-(1}\rightarrow\text{4)-}\alpha\text{-D-Glp-(1}\rightarrow\text{4)-D-Gl}$.

54*. Рафіноза – трисахарид, що складається із залишків D – галактози, D – глюкози і D – фруктози розщеплюється ферментами – а-галактозідазою на галактозу і сахарозу, а інвертазою – на фруктозу і мелібіозу. Із літературних даних відомо, що її можна розглядати як сполуку D-галактози в α -піранозній формі з сахарозою, а глікозидний зв'язок утворюється внаслідок вивільнення молекули води за рахунок полуацетального гідроксила галактози та гідроксила при 6-му атомі Карбону фрагмента глюкози в молекулі сахарози. Напишіть структурну формулу рафінози.

55*. Фруктани – резервні полісахариди рослин (найбільш відомі з них – інулін та флеан), що складаються із D-фруктози. Напишіть перспективну формулу фрагмента молекули флеана, якщо відомо, що полісахарид флеан побудований із фрагментів $\alpha\text{-D-фруктофуранози}$, які з'єднані між собою $\alpha\text{-2,6-глікозидними}$ зв'язками.

56*. Інулін $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ – поширений в природі резервний полісахарид (цикорій, топінамбур, жоржина, кок-сагиз, ріпчата цибуля, лопух, батат, артишок, багатьох інших рослин, водоростей та бактерій), полімерний ланцюжок якого складається переважно із залишків D-фруктози (ступінь полімеризації його становить до 100 одиниць, але здебільшого не вище 60), з'єднаних між собою 1,2-глюкозидними зв'язками. Напишіть його структурну формулу за скороченою назвою:



57*. Виходячи із інуліну при нагріванні з водою в присутності органічних та неорганічних кислот, при неповному гідролізі отримують дисахарид інулібіозу (1- β -D-фруктофуранозил-D-фруктозу), а при повному – фруктозу. Опишіть це перетворення з використанням перспективних формул.

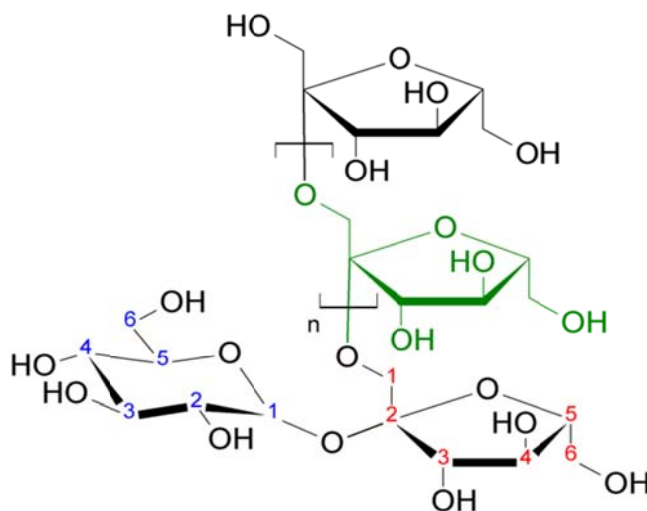
58. Напишіть структурну формулу декстрану (полісахарид бактеріального походження), що складається із фрагментів α -D-глюкопіранози, зв'язаних α -1,6-глікозидними зв'язками.

59*. Напишіть структурну формулу ламінаріну (полісахариду бурих водоростей), який побудований із фрагментів β -D-глюкопіранози, зв'язаних β -1,3'-глікозидними зв'язками.

60*. Наведіть структурну формулу хондроїтин сульфату та опишіть роль цієї речовини в житті людини.

61*. Опишіть будову глікозаміногліканів: гіалуровової кислоти, хондроїтин-4-сульфату, хондроїтин-6-сульфату, дерматансульфату, кератинсульфату та гепарину. Які елементарні ланки входять до складу цих біополімерів?

62*. Напишіть, які і в якій кількості утворюються (або можуть утворитися) моносахариди та олігосахариди під час гідролізу полісахариду структурної формули



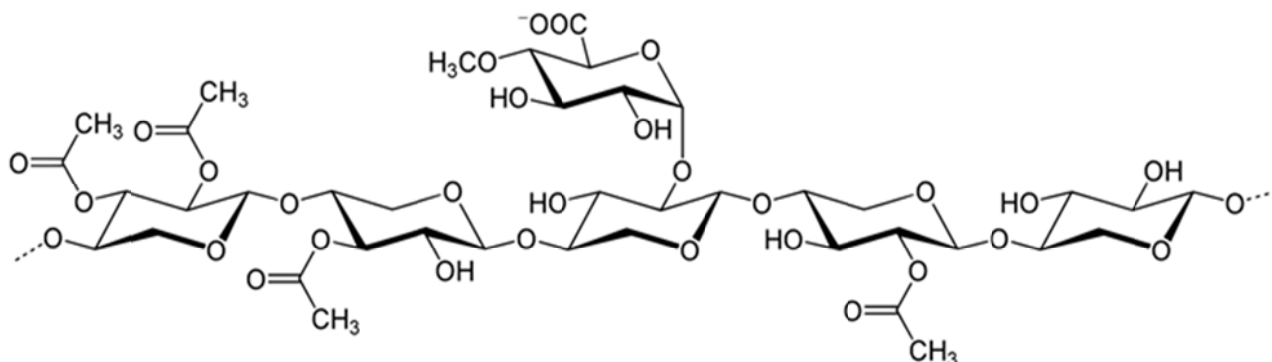
Дайте назви полісахариду, олігосахаридів та моносахаридів.

63*. Галактан (фрагмент деревини листвиниці) побудований із фрагментів β -D-галактопіранози, з'єднаних глікозидними зв'язками типу β -1,3'- і β -1,6'-. Напишіть перспективну формулу фрагмента галактана.

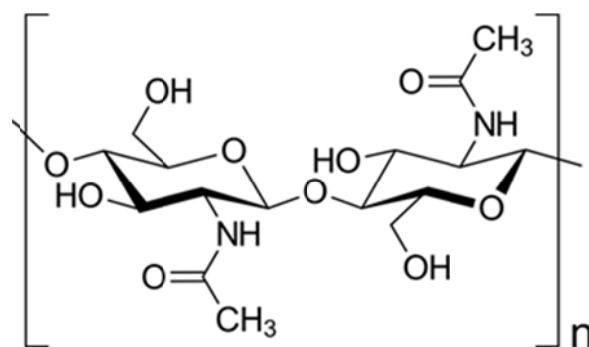
64*. Галактан (вуглеводнева частина агар-агара, рослинних гумми та слизів) містять в основному зв'язки α (1 $\rightarrow$ 6), при окисненні утворює слизову кислоту. Напишіть хімічні рівняння, які описують цей процес.

65. Опишіть кислотний гідроліз молекули ксилану (група геміцелюлоз – полісахаридів, що, зазвичай, складаються із залишків ксилози β -1,4, з бічними гілками α -арабінофуранози та/або α -глюкуронової кислоти), якщо відомо, що він складається із фрагментів β -(1,5)-D-ксилози, зв'яза-

них β -(1,4)-глікозидними зв'язками і під час гідролізу утворює ксило-олігосахариди.



66. Біополімер хітин (полі-N-ацетил-D-глюкозо-2-амін), що є основною складовою зовнішнього скелету членистоногих та кутикул комах має будову:



Він має значну гідролітичну стійкість ацетамідних груп, в тому числі і в умовах лужного гідролізу. Чим це можна пояснити? У водному середовищі хітин має можливість створювати комплексні сполуки. Як це використовується?

67*. Вкажіть складові макромолекули гепарину та наведіть її структурну формулу.

68*. Опишіть, використовуючи структурні формули, будову каррагінанів – сімейства лінійних сульфатованих полісахаридів, які отримують з червоних морських водоростей (*Chondrus crispus* – ірландський мох, *Euchtuma species*, *Gigartina*) та використовують як харчові добавки – альтернативу желатину.

69*. Виходячи із загального хімічного опису пектинових речовин – полісахаридів рослинного походження, молекули яких складаються з залишків α -D-галактуранової кислоти, карбоксильні групи яких здебільшого естерифіковані метанолом, а положення C-2 та C-3 ацетильовані, напишіть структурні формули цих речовин.

70*. Агар-агар – суміш полісахаридів агарози та агаропектину, яку одержують шляхом екстрагування з червоних водоростей (*Phyllophora*, *Gracilaria*, *Gelidium*, *Ceramium* та ін.), у складі яких виявлені D- та L-галактози, 3,6-ангідрогалактози, пентози, D-глюкуронова та піровиноградна кислоти. Агароза складається із залишків, що чередуються, β -D-галактопіранози та 3,6-ангідридо- α -1-галактопіранози, які об'єднані 1 $\rightarrow$ 4 зв'язком (I); агаропектин – полісахарид, подібний до агарози, але містить уронові кислоти та сульфат. Виходячи із загального хімічного опису агар-агару, напишіть структурні формули цих речовин.

Рекомендована література

1. Introduction to General, Organic, and Biochemistry / 10th Ed. F. A. Bettelheim, W. H. Brown, M. K. Campbell, S. O. Farrell, O. J. Torres. Australia; Brazil; Japan; Korea; Mexico; Singapore; Spain; United Kingdom; United States – Brooks/Cole, Cengage Learning, Belmont, USA. 2013. 1032 p.
2. Гуляєва Н. І., Іщенко І. К., Орлов В. Д., Полуянов В. Я. Органічна хімія : навчальний посібник у 2 ч. / за ред. проф. В. Д. Орлова. Ч. 1. Харків, 1995. 201 с.
3. Домбровський А. В., Найдан В. М. Органічна хімія. Київ: Вища школа, 1992. 504 с.
4. Кононський О. І. Органічна хімія. Київ: Дакор, 2003. 568 с.
5. Ластухін Ю. О., Воронов С. А. Органічна хімія. Львів: Центр Європи, 2001. 864 с.
6. Органічна хімія / Чирва В. Я., Ярмолюк С. М., Толкачова Н. В., Земляков О. Є. Львів : БаК, 2009. 996 с.
7. Черних В. П., Зименковський Б. С., Гриценко І. С. Органічна хімія : у 3 кн. Кн. 1: Основи будови органічних сполук. Харків : Основа, 1993. 144 с.
8. Черних В. П., Зименковський Б. С., Гриценко І. С. Органічна хімія : у 3 кн. Кн. 2: Вуглеводні та їх функціональні похідні. Харків: Основа, 1996. 480 с.
9. Черних В. П., Зименковський Б. С., Гриценко І. С. Органічна хімія : у 3 кн. Кн. 3: Гетероциклічні та природні сполуки. Харків : Основа, 1997. 254 с.
10. Штеменко Н. І., Соломко З. П., Авраменко В. І. Органічна хімія та основи статичної біохімії. Дніпропетровськ : Вид-во Дніпропетр. ун-ту, 2003. 644 с.

Додаткова література до лабораторного практикуму та для самостійної роботи і тренування в аудиторії

1. Верховод М. М. Вправи та запитання з органічної хімії для самостійної роботи студентів. Харків : ХДУ, 1993. 120 с.
2. Грищук Б. Д. Лабораторні роботи з органічної хімії. Тернопіль, 2001. 156 с.
3. Карп'як В. В., Мартяк Р. Л. Якісний та кількісний аналіз органічних сполук для студентів хімічного факультету. Львів : 2018. 106 с.
4. Кононський О. І. Органічна хімія : практикум. Київ : Вища школа, 2002. 247 с.
5. Посібник до лабораторних і семінарських занять з органічної хімії / В. П. Черних, В. І. Гридасов, І. С. Гриценко та ін. Харків : Основа, 1991. 376 с.
6. Шкумат А. П. Органічна хімія : лабораторний практикум для студентів біологічного факультету ХНУ імені В. Н. Каразіна освітньо-кваліфікаційного рівня «Бакалавр». Харків : ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2007. 223 с.