

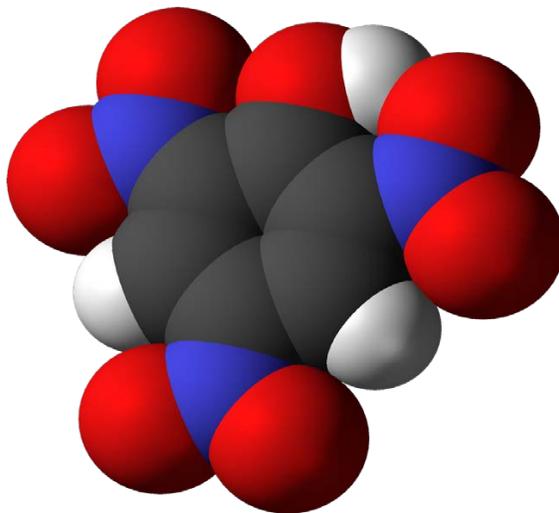
МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего образования

«Воронежский государственный технический университет»

## ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Лабораторный практикум



*Составители: Е. А. Хорохордина, О. Б. Рудаков*

Воронеж 2024

УДК 547.(075.8)

ББК 24.2я7

X81

**Рецензенты:**

*кафедра органической химии Воронежского государственного университета;*

*Л.В. Рудакова, д-р.хим.наук, проф., заведующий кафедрой фармацевтическая химия и фармацевтическая технология Воронежского государственного медицинского университета им. Н. Н. Бурденко*

**Составители:**

*Е. А. Хорохордина, О. Б. Рудаков*

**Органическая химия:** лабораторный практикум [Электронный ресурс]. – Электрон. текстовые и граф. данные (Мб) / Е. А. Хорохордина, О. Б. Рудаков. – Воронеж: ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет», 2024. – 1 электрон. опт. диск (DVD-ROM): цв. - Систем. требования: ПК 500 и выше; 256 Мб ОЗУ; Windows XP; SVGA с разрешением 1024 × 768; Adobe Acrobat; CD-ROM дисковод; мышь. - Загл. с экрана.

ISBN 978-5-7731-1200-6

Лабораторный практикум по органической химии является руководством к выполнению лабораторных работ по основным разделам курсов «Органическая химия» для бакалавров 2-го курса, обучающихся по направлению 22.03.01 «Материаловедение и технологии материалов» (профили «Функциональные материалы», «Экспертиза качества функциональных материалов»).

Издание содержит краткие теоретические сведения, вопросы для подготовки, задачи и упражнения по каждой теме, описание методики выполнения лабораторных работ.

Ил. 12. Табл. 3. Библиогр.: 5 назв.

**УДК 547.(075.8)**

**ББК 24.2я7**

*Издается по решению редакционно-издательского совета  
Воронежского государственного технического университета*

ISBN 978-5-7731-1200-6

© Хорохордина Е. А., Рудаков О. Б.,  
составление, 2024

© ФГБОУ ВО «Воронежский государственный  
технический университет», 2024

## ВВЕДЕНИЕ

Данный лабораторный практикум является важной составной частью в химической подготовке бакалавров, так как он помогает учащимся практически ознакомиться с характерными общими свойствами и реакциями различных органических соединений и с индивидуальными особенностями их важнейших представителей.

Издание предназначено для студентов второго курса, обучающихся по направлению 22.03.01 «Материаловедение и технологии материалов» (профиль «Функциональные материалы») и направления 22.03.01 «Материаловедение и технологии материалов» (профиль «Экспертиза качества функциональных материалов») отражает многолетний опыт работы кафедры химии и химической технологии материалов по совершенствованию тематики и методики лабораторного практикума.

Для успешного выполнения студентами лабораторных работ необходима предварительная подготовка, поэтому перед каждой работой даны краткие теоретические сведения по изучаемым вопросам. Однако они ни в коей мере не заменяют углубленного изучения темы по лекционному курсу и учебникам. Предлагаемые для самостоятельного решения упражнения и задачи служат для осмысливания и закрепления изучаемого материала.

Важное место при выполнении лабораторных работ занимают выводы, которые студент должен сделать на основании выполненного эксперимента, что должно показать его умение находить в полученных данных подтверждение теоретическим закономерностям.

## ОРГАНИЗАЦИЯ РАБОТЫ И ВЕДЕНИЕ ЛАБОРАТОРНОГО ЖУРНАЛА

Подготовка к каждой лабораторной работе проводится студентами заранее по рекомендованной литературе, лекционным записям.

Перед началом работы в химической лаборатории следует получить и подготовить всё необходимое оборудование и материалы. Все размещаются в специальных настольных реактивных ящиках.

Во время проведения опыта на рабочем столе не должно быть ничего лишнего. Следует пользоваться чистыми реактивами и посудой. Если реактив взят в избытке, категорически запрещается выливать его обратно в склянку. Все пролитое или рассыпанное на столе или на полу следует тотчас же убрать и при необходимости нейтрализовать. Некоторые опыты необходимо проводить строго в вытяжном шкафу, о чем при описании работы сделаны соответствующие указания. Растворы концентрированных кислот, щелочей, токсичные реактивы после выполнения опыта нельзя сливать в раковину, а надо вылить в специальную склянку для слива, находящуюся в вытяжном шкафу.

При нагревании жидкости пробирку в держателе следует располагать отверстием от себя и людей, находящихся рядом. Наливая раствор, необходимо держать пробирку и склянку на некотором отдалении от себя, над поверхностью стола во избежание попадания жидкости на одежду.

После окончания лабораторной работы студенты возвращают все реактивы на место, тщательно моют химическую посуду и убирают свое рабочее место.

При подготовке и проведении лабораторных работ студенты должны вести все записи в отдельной тетради- лабораторном журнале. В нем отмечаются: дата, номер и наименование темы, номер и название опыта, химизм процесса, все наблюдаемые явления и краткие выводы.

Особое внимание следует обратить на запись наблюдений, отмечая изменение окраски, выпадение или растворение осадка, появление характерного запаха, а так же на краткие выводы.

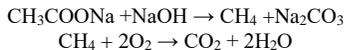
В качестве примера рассмотрим запись в лабораторном журнале.

1. Дата: 10.09.20\_\_г.

2. Тема Лабораторная работа №3 Предельные углеводороды.

3. Опыт 3.3.2.1. Получение и свойства метана

4. Химизм процесса:



5. Наблюдения: выделяется газ, который горит голубым несветящимся пламенем.

6. Вывод: нагревание натриевых солей карбоновых кислот с натронной известью является общим лабораторным способом получения предельных углеводородов.

## **ПРАВИЛА ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ**

Работая в химической лаборатории, студенты должны выполнять требования по технике безопасности, предварительно ознакомившись с ними в инструкциях по технике безопасности. После прохождения инструктажа студент должен расписаться в журнале, который имеется в каждой учебной лаборатории.

Работа с небольшими количествами химических веществ снижает возможность несчастных случаев до минимума, но не исключает их полностью. Поэтому каждому работающему в химической лаборатории нужно знать и строго выполнять все правила техники безопасности.

Работа с концентрированными кислотами и щелочами требует максимального внимания и осторожности, особенно при нагревании. При небрежном выполнении опыта возможны ожоги кислотами и щелочами. В этом случае необходимо немедленно промыть обожженный участок большим количеством воды, а затем остатки кислоты нейтрализовать 2% -м раствором соды; а щелочи – 2%-м раствором борной кислоты.

Нельзя наклоняться над пробиркой в которой кипит жидкость. Нельзя нюхать какие бы то ни было вещества в лаборатории, даже если количество вещества очень мало, направляя к себе пары или газ движением руки.

Нельзя какие-либо вещества в лаборатории пробовать на вкус.

Все опыты с дурно пахнущими веществами, а также с ядовитыми веществами (бром, фенол и др.) проводить в вытяжном шкафу. При работе с газоотводной трубкой убирать горелку из -под пробирки с реакционной смесью можно лишь тогда, когда конец трубки, опущенный в жидкость, удален из нее. Если убрать горелку преждевременно, то жидкость засосет в реакционную пробирку и может произойти разбрызгивание реакционной смеси на руки и лицо.

Категорически запрещается проводить опыты, не относящиеся к данной работе. По окончании работы необходимо тщательно убрать рабочее место и вымыть посуду.

# Лабораторная работа № 1

## КАЧЕСТВЕННЫЙ ЭЛЕМЕНТАРНЫЙ АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

### 1.1. Цель работы

1.1.1. Усвоить какие еще элементы, кроме углерода входят в состав молекул органических веществ.

1.1.2. Для определения элементов, входящих в состав органических веществ, необходимо научиться переводить их в неорганические соединения, после чего применять качественный анализ.

1.1.3. Познакомиться с общими правилами присущими качественному анализу органических соединений.

### 1.2. Подготовка к работе

1.2.1. Ознакомьтесь с основами качественного анализа.

1.2.2. Повторите: а) наиболее простые способы качественного определения основных элементов (С, Н, галогены); б) основные правила техники безопасности при работе с щелочными металлами.

Литература: [1 - гл. 16, § 16.1-16.3]; [4]; [5].

### 1.3. Рабочее задание

#### **Опыт №1. Определение углерода пробой на обугливание (Опыт проводят в вытяжном шкафу!)**

1. На кончик скальпеля помещают несколько кристаллов глюкозы и осторожно нагревают в пламени горелки. Глюкоза расплавляется, темнеет, загорается и сгорает. На скальпеле остается обуглившаяся масса черного цвета- это углерод. Сделайте вывод, чем является глюкоза?

2. На кусочек фильтровальной бумаги (клетчатка) помещают каплю раствора серной кислоты. При высыхании на бумаге не остается следа. Осторожно подогревают бумагу над пламенем горелки. Участок фильтровальной бумаги, смоченный серной кислотой, обугливается раньше, чем чистая бумага. Сделайте вывод, чем является клетчатка?

#### **Опыт № 2. Определение углерода и водорода сожжением вещества с окисью меди**

В сухую пробирку 1 (рис. 1) насыпают черный порошок окиси меди (слой высотой около 5 мм). Добавляют половину микролопатки глюкозы и тщательно перемешивают. В верхнюю часть пробирки помещают небольшой комочек ваты, на который насыпают немного белого порошка безводной серноокислой меди ( $\text{CuSO}_4$ ). Пробирку закрывают пробкой с газоотводной трубкой. При этом конец

трубки должен почти упираться в вату с  $\text{CuSO}_4$ . Нижний конец трубки опускают в пробирку 2, предварительно налив в нее 5-6 капель баритовой (или известковой) воды. Пробирку 1 нагревают на пламени горелки. Через несколько секунд из газоотводной трубки начинают выходить пузырьки газа, и баритовая вода мутнеет вследствие выделения белого осадка углекислого бария.

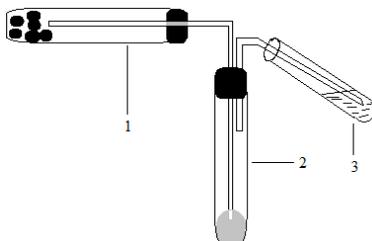
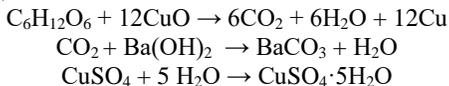


Рис. 1. Прибор для определения качественных реакций на углерод и водород

Пробирку 2 удаляют. Продолжают нагревать пробирку 1, пока пары воды не достигнут белого порошка обезвоженного медного купороса, находящегося на ватной пробке, и не вызовут посинения его вследствие образования кристаллогидрата  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

Химизм процесса:



Метод основан на том, что при прокаливании органического вещества в смеси с окислителем ( $\text{CuO}$ ) происходит окисление углерода органического вещества в углекислый газ, а водорода - в воду.  $\text{CuO}$  восстанавливается до металлической меди. Выделение углекислого газа доказывается появлением белого осадка углекислого бария. Воду в продуктах сжигания обнаруживают по образованию синих кристаллов медного купороса.

### Опыт № 3. Качественная реакция на галогены

Галогены проще всего открываются по пробе Бейльштейна, который заключается в прокаливании органического вещества с окисью меди в пламени горелки.

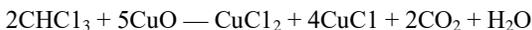
Медную проволоку длиной 10 см с петлей на конце прокалывают на пламени горелки до исчезновения посторонней окраски пламени (признак отсутствия загрязнения медной петли).

Остывшую петлю, покрытую черным налетом окиси меди, опускают в

пробирку с каплей испытуемого вещества, например хлороформа, и вновь вносят в пламя горелки. Немедленно появляется характерная ярко-зеленая окраска пламени.

При прокаливании кислород окиси меди окисляет углерод и водород органического вещества в углекислый газ и воду, медь же образует с галогеном летучие соединения, которые и окрашивают пламя горелки в зеленый цвет. Появление зеленого окрашивания указывает на присутствие в органическом соединении галогена.

Химизм процесса:



Для очистки проволоку смачивают соляной кислотой и снова прокалывают.

Следует сделать контрольный опыт, опуская проволоку в заведомо не содержащую галоген жидкость (дистиллированная вода).

## 1.4. Выводы

1.4.1. Перечислите основные методы определения углерода в органическом соединении.

1.4.2. Где применяют пробу Бейльштейна?

## 1.5. Домашнее задание

1.5.1. В чем заключается метод Степанова? Преимущества его и недостатки.

1.5.2. Какие правила техники безопасности необходимо соблюдать при выполнении качественных реакций на галогены? Почему?

1.5.3. Как можно определить азот сплавлением органического вещества с металлическим натрием?

1.5.4. В чем заключается качественный анализ серы в органическом веществе?

1.5.5. В чем заключается химизм процесса сплавления серы с металлическим натрием? Представьте уравнения реакций.

## Лабораторная работа № 2 ТЕОРИЯ СТРОЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ. НОМЕНКЛАТУРА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

### 2.1. Цель работы

2.1.1. Усвоить правила изображения структурных формул органических соединений. Научиться составлять структурные формулы изомеров и гомологов.

2.1.2. Освоить электронные представления о строении органических соединений: валентные состояния атома углерода, характеристики связей в органических соединениях, пространственное строение молекул.

2.1.3. Познакомиться с общими правилами номенклатуры органических соединений.

## 2.2. Подготовка к работе

2.2.1. Ознакомьтесь с первыми теоретическими воззрениями в органической химии.

2.2.2. Повторите: а) электронные представления о строении атомов на примере элементов – органогенов (С, О, N, S); б) повторить теорию химической связи и ее характеристики.

Литература: [8 - с. 8 - 20, 36 - 38, 42 - 46]; [9].

## 2.3. Рабочее задание

### 2.3.1. Теория химического строения А. М. Бутлерова, явления гомологии и изомерии

Назовите три основных положения теории химического строения А.М. Бутлерова.

Объясните явление изомерии с позиции этой теории и представьте структурные формулы изомеров соединений, которым соответствует валовая формула: а)  $C_7H_{16}$ , б)  $C_6H_{12}$ .

Представьте валовые и структурные формулы ближайших гомологов соединения, которому соответствует формула: а)  $C_5H_{12}$ , б)  $C_8H_{14}$ .

### 2.3.2. Валентные состояния углерода, характеристики его связей в органических соединениях и пространственное строение органических соединений

Представьте электронное строение атома углерода в нормальном и возбужденном состояниях.

Объясните термодинамическую необходимость гибридизации орбиталей валентных электронов углерода и пространственное положение гибридных электронных орбиталей для первого, второго и третьего валентного состояния углерода.

Представьте пространственное строение молекул:

а)  $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_3H_8$ ,

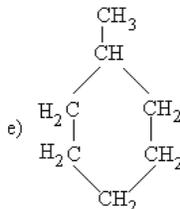
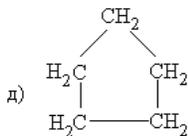
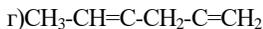
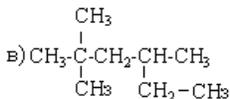
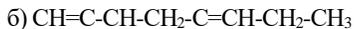
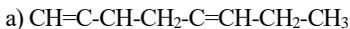
б)  $CH_2=CH_2$ ,  $CH_3-CH=CH_2$ ,  $CH_3-CH=CH-CH_3$ ,

в)  $HC\equiv HC$ ,  $CH_3-C\equiv HC$ ,  $CH_3-C\equiv C-HC$ .

Сравните геометрические и энергетические особенности связей  $C-C$ ,  $C=C$ ,  $C\equiv C$ .

Как это отразится на количестве изомеров и химической активности соединений, содержащих одинарные ( $\sigma$ ) связи и кратные двойные и тройные ( $\pi$ ) связи?





2. Напишите структурные формулы:

а) 2-метил-4-втор. бутилнонана; б) 2,5-диметил-6-изопропил-1,7-октадиена.

## 2.4. Выводы

2.4.1. Перечислите основные положения при помощи которых называют органические соединения.

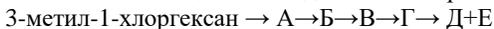
2.4.2. В чем различия между гомологами и изомерами?

## 2.5. Домашнее задание

2.5.1. Представьте структурные формулы изомеров соединения с валовой формулой  $\text{C}_6\text{H}_{10}$ , напишите формулы ближайших гомологов, назовите все соединения по систематической номенклатуре.

2.5.2. Напишите структурную формулу 2,5,5-триметил-6-изопропил-1-декена, обозначьте вторичные и третичные атомы углерода, укажите, в каком валентном состоянии находится каждый из атомов углерода основной цепи.

2.5.3. Напишите цепь последовательных реакций:



1    2    3    4    5

Условия реакций:

1. Протекает в присутствии  $\text{KOH}$ , катализатор – спиртовой раствор щелочи;

2. Протекает в присутствии  $\text{HCl}$ ;

3. Протекает в присутствии  $\text{KOH}$ , катализатор – спиртовой раствор щелочи;

4. Протекает в присутствии  $\text{O}_3$ ;

5. Протекает в присутствии  $\text{H}_2\text{O}$ .

2.5.4. Перечислите виды изомерии на конкретных примерах.

2.5.5. Среди представленного ряда углеводородов выберите изомеры и гомологи: 3-метилпентан, 2,2,3-триметилбутан, бутан, 2-метилпентан.

## Лабораторная работа № 3 ПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

### 3.1. Цель работы

- 3.1.1. Познакомиться со строением и методами получения насыщенных углеводородов.  
3.1.2. Изучить типичные реакции насыщенных углеводородов.

### 3.2. Подготовка к работе

- 3.2.1. Познакомьтесь с основными сырьевыми источниками углеводородов.  
3.2.2. Повторите валентные состояния атома углерода ( $sp^3$ ,  $sp^2$ ,  $sp$  –гибридизация), характеристики  $\sigma$ - и  $\pi$ - связей (l-длина, E-энергия,  $\mu$ -полярность,  $\kappa$ -направленность) и зависимость пространственного строения молекул углеводородов от характера углеродных связей.  
3.2.3. Усвойте представления о типах и механизмах химических реакций органических соединений.

#### 3.2.4. Теоретические сведения

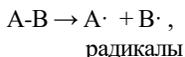
Предельные углеводороды (алканы) – соединения, состоящие только из углерода и водорода, в котором все атомы связаны простыми (одинарными) связями. В процессе реакций у насыщенных углеводородов могут разрываться либо связи C-C, либо связи C-H.

Атом углерода в алканах находится в состоянии  $sp^3$ -гибридизации, за счет четырех одинаковых  $sp^3$  – гибридных орбиталей образуют четыре простых связи с соседними атомами углерода и водорода. Атом углерода располагается в вершине тетраэдра, и валентные углы равны  $109^{\circ}29'$ .

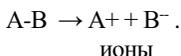
Тип реакции определяется внешними признаками: если разрывается C-C связь – это реакция крекинга, если разрывается C-H связь и атом водорода обменивается на другой атом или группу атомов – это реакция замещения.

Но часто реакции классифицируют по механизму разрыва связей реагирующих веществ:

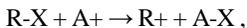
**гомолитические** реакции или радикальные



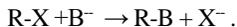
**гетеролитические** реакции или ионные



В последнем случае в зависимости от того, какая из частиц будет более активной, различают реакции **электрофильные**



и **нуклеофильные**



Механизм реакции зависит от характера атакующего реагента, природы связи в реагирующей молекуле и от условий проведения процесса.

Литература: [8, - с. 19-32, 39 – 55, 63 – 73].

### 3.3. Рабочее задание

#### 3.3.1. Получение углеводородов простой перегонкой нефти

Опыт проводится с помощью установки, представленной на рис. 2.

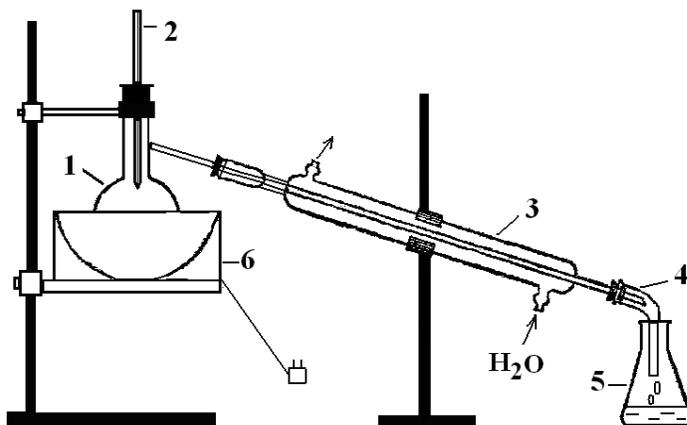


Рис. 2. Схема установки для простой перегонки: 1 – перегонная колба; 2 – термометр; 3 – холодильник; 4 – аллонж; 5 – приёмник; 6 - колбонагреватель

В перегонную колбу налейте до половины её объёма нефти, бросьте несколько керамических кусочков (для равномерного кипения), плотно закройте её пробкой с термометром (шкала до 300<sup>0</sup>С), проверьте плотность соединения частей установки. Затем пустите воду в рубашку охлаждения холодильника и

включите плитку. По мере нагревания смеси начнется постепенное испарение углеводородов и их конденсация в холодильнике (перегонка).

В ходе перегонки следите за равномерностью кипения смеси, за показаниями термометра и за поступлением отгона в приемник.

Отберите следующие фракции дистиллята:

I – t = 70 – 120°C (газолин)	Бензин,
II – t = 120 – 180°C (лигроин),	
III – t = 180 – 200°C (уайт – спирт)	Керосин,
IV – t = 200 – 250°C (газойль).	

Остаток – мазут.

Приблизительно по объёму полученных фракций укажите состав нефти, выразив его в процентах. Укажите практическое использование продуктов перегонки нефти.

### 3.3.2. Химические свойства насыщенных углеводородов

Парафины при обычных условиях проявляют химическую инертность. При довольно жестких условиях ( $t^\circ$ ,  $h\nu$ ) они вступают в гомолитические (радикальные) реакции:

#### замещения

$R - H + Hal_2 \rightarrow RHal + HHal$  (Hal - Cl, Br, F) (галогенирование),

$R - H + HNO_3 \rightarrow R - NO_2 + H_2O$  (нитрование),

$R - H + H_2SO_4 \rightarrow R - SO_3H + H_2O$  (сульфирование),

#### крекинга

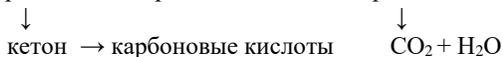
$C_4H_{10} \rightarrow (t^\circ) C_3H_8$  (пропан),  $C_3H_6$  (пропен),

(бутан)  $C_2H_6$  (этан),  $C_2H_4$  (этилен),

$CH_4$  (метан),

#### окисления

парафин +  $O_2 \rightarrow$  гидропероксид  $\rightarrow$  спирт  $\rightarrow$  альдегид  $\rightarrow$  карбоновая кислота



#### 3.3.2.1. Получение и свойства метана

Тщательно измельчите в фарфоровой ступке около 2 г обезвоженного уксуснокислого натрия  $CH_3COONa$  и отдельно около 4 г натронной извести (смесь  $NaOH$  и  $CaO$ ). Смешайте вещества и поместите в сухую пробирку. Закройте пробирку пробкой с газоотводной трубкой и укрепите в зажиме штатива (рис. 3).

Налейте в одну пробирку 2 мл подкисленного раствора перманганата калия  $KMnO_4$ , а в другую – такой же объём бромной воды.

Сначала осторожно прогрейте пробирку 1 с реакционной смесью, а затем приступите к сильному нагреву. Выделяющийся метан  $CH_4$  последовательно

пропускайте в течение 1 – 2 мин через раствор перманганата калия и бромную воду. Окраска растворов при этом не изменяется, что служит доказательством устойчивости метана к действию окислителей при комнатной температуре. Осторожно подогрейте обе пробирки в стакане с горячей водой. Наблюдайте протекание реакции. К отверстию пробирки с бромной водой поднесите стеклянную палочку, смоченную раствором аммиака, или синюю лакмусовую бумажку, смоченную водой, и убедитесь, что реакция сопровождается выделением бромистого водорода.

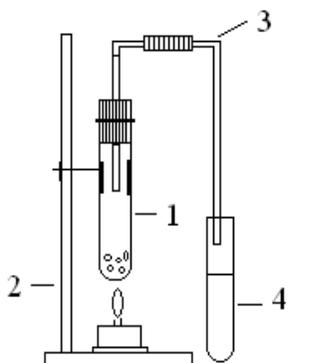
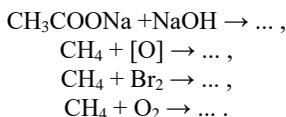


Рис. 3. Схема прибора для получения метана: 1 – пробирка с реакционной смесью; 2 – штатив; 3 – газоотводная трубка; 4 – пробирка с раствором реагента

Не прекращая нагревания реакционной смеси, поднесите пламя горелки к концу газоотводной трубки. Наблюдайте горение метана.

Допишите уравнения реакций получения метана из ацетата натрия и натронной извести, его окисления, бромирования (при повышенных температурах) и горения.



Напишите реакцию получения гексана этим же способом. Представьте уравнения реакций получения насыщенных углеводородов другими методами на примере октана.

### 3.3.2.2. Бромирование насыщенных углеводородов

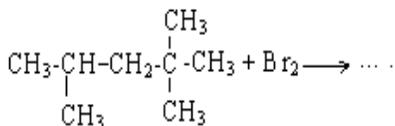
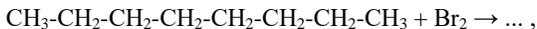
Налейте в две пробирки по 1 мл октана и изооктана и прибавьте к ним по несколько капель раствора брома.

Содержимое пробирок встряхивайте некоторое время. Если желтая окраска брома не исчезнет, то подогрейте обе пробирки в стакане с горячей водой, а ещё лучше поместите их под прямые солнечные лучи.

Поднесите к отверстию пробирок стеклянную палочку, смоченную раствором аммиака, или синюю лакмусовую бумажку, смоченную водой, и убедитесь, что реакции в пробирках сопровождаются выделением бромистого водорода.

Обратите внимание на скорость обесцвечивания смеси в обеих пробирках.

Допишите уравнения реакций бромирования октана и изооктана и объясните их разную реакционную способность, укажите тип и механизм реакций.



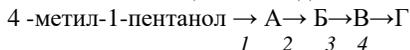
### 3.4. Выводы

3.4.1. Перечислите основные источники органических соединений.

3.4.2. Дайте характеристику реакционной способности и химических свойств алканов.

### 3.5. Домашнее задание

3.5.1. Напишите цепь последовательных превращений:



*Условия реакций:* 1. Протекает в присутствии  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , при температуре;

2. Протекает в присутствии  $\text{HCl}$ ;

3. Протекает в присутствии  $\text{KOH}$ , катализатор – спиртовой раствор щелочи;

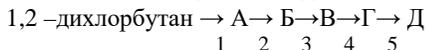
4. Полимеризация при высокой температуре.,

3.5.2. Напишите реакции хлорирования метана, объясните их механизм и укажите использование образующих веществ.

3.5.3. Представьте схему последовательного окисления пропана.

3.5.4. Какие продукты могут быть получены при крекинге гексана? Ответ подтвердите уравнениями реакций.

3.5.5. Напишите цепь последовательных превращений:



*Условия реакций:* 1. Протекает в присутствии  $\text{Zn}$ ;

2. Протекает в присутствии  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;

3. Протекает в присутствии  $\text{H}_2\text{O}$ ;

4. Протекает в присутствии  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;

5. Полимеризация при высокой температуре.

## Лабораторная работа № 4 НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

### 4.1. Цель работы

4.1.1. Познакомиться с некоторыми представителями ненасыщенных углеводородов: методами их получения, строения, физическими свойствами.

4.1.2. Изучить типичные реакции ненасыщенных углеводородов алифатического ряда.

### 4.2. Подготовка к работе

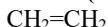
4.2.1. Повторите валентные состояния углерода, характеристики углерод-углеродных связей и зависимость пространственного строения ненасыщенных углеводородов от природы  $\pi$ -связей.

#### 4.2.2. Теоретические сведения

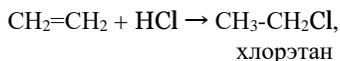
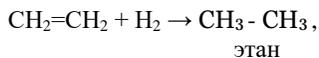
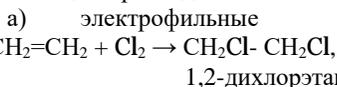
Ненасыщенные (непредельные) углеводороды - это органические соединения, молекулы которых содержат двойные и тройные углерод - углеродные связи.

$\pi$  - связи более слабые, чем  $\sigma$  - связи, поэтому большинство реакций этих соединений протекают с разрывом  $\pi$  - связей:

#### Алкены ( $C_nH_{2n}$ )

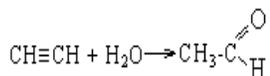
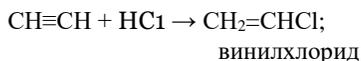
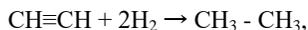
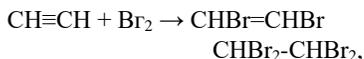


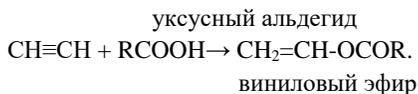
#### 1. Реакции присоединения:



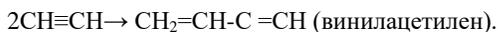
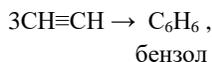
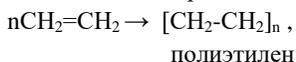
б) нуклеофильные

#### Алкины ( $C_nH_{2n-2}$ )

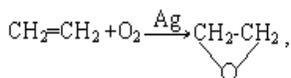
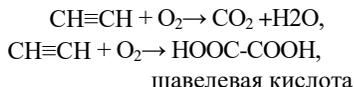
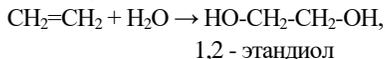




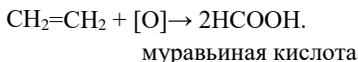
2. Реакции полимеризации:



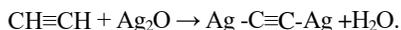
3. Реакции окисления:



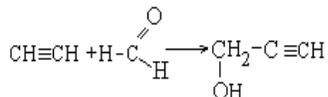
окись этилена



4. Реакции замещения:



5. Реакции конденсации:



Качественными реакциями на непредельные углеводороды служат реакции с  $\text{Br}_2$  и  $\text{KMnO}_4$ . О наличии двойных и тройных связей судят по обесцвечиванию темно-желтой окраски бромной воды и фиолетовой окраски перманганата калия.

В отличие от алкенов, углеводороды ряда ацетиленов вступают в реакции конденсации и замещения за счет подвижного водорода, стоящего у углерода с тройной связью. Склонность к таким реакциям отличает алкины от других непредельных углеводородов.

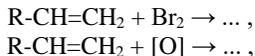
Литература: [8 - § 9-13, § 15-18].

### 4.3. Рабочее задание

#### 4.3.1. Химические свойства этиленовых углеводородов

В три сухие пробирки внесите по 1 мл стирола  $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$  или скипидара  $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2$ . В первую пробирку добавьте 3-4 капли раствора брома в органическом растворителе, во вторую – 1 мл раствора  $\text{KMnO}_4$ , в третью – концентрированной серной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , после чего все пробирки встряхните. Отметьте наблюдаемые явления.

Допишите уравнения реакций бромирования и окисления стирола (скипидара).



где  $[\text{O}]$  – окислитель.

Сделайте предположения о возможных реакциях с серной кислотой  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и запишите их уравнения.

Сравните поведение ненасыщенных углеводородов с алканами в данных условиях. Какие из них химически более активны?

### 4.3.2. Получение и свойства ацетилена

(опыт проводится в вытяжном шкафу)

На дно сухой пробирки с отверстием в дне поместите немного стеклянной ваты, а на неё 3 – 4 кусочка карбида кальция, поверх которых также положите стеклянную вату. Пробирку закройте пробкой с газоотводной трубкой и винтовым зажимом. При закрытом зажиме подведите под пробирку стакан с водой так, чтобы уровень воды был выше слоя карбида в пробирке. При открывании зажима вода входит в пробирку через нижнее отверстие и образующийся ацетилен выделяется через газоотводную трубку (см. рис.4.)

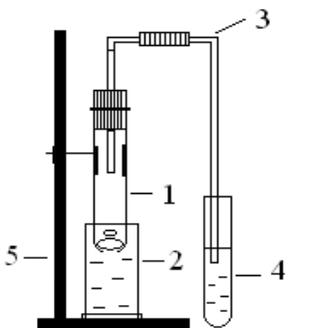


Рис. 4. Схема прибора для получения ацетилена: 1 – пробирка с карбидом кальция; 2 – химический стакан с водой; 3 – газоотводная трубка; 4 – пробирка с раствором реагента; 5 – штатив



## 5.1. Цель работы

5.1.1. Изучить строение и свойства ароматических углеводородов.

5.1.2. Познакомиться с важнейшими представителями углеводородов ароматического ряда и их использованием.

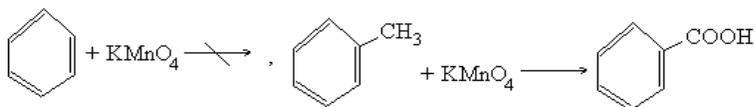
## 5.2. Подготовка к работе

5.2.1. Повторите свойства насыщенных и ненасыщенных углеводородов алифатического ряда.

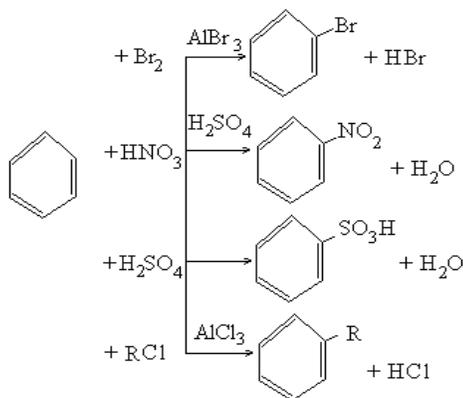
### 5.2.2. Теоретические сведения

К ароматическим углеводородам относится большая группа соединений карбоциклического ряда, молекулы которых содержат устойчивую группировку атомов – бензольное кольцо. «Ароматичность» - это совокупность следующих свойств:

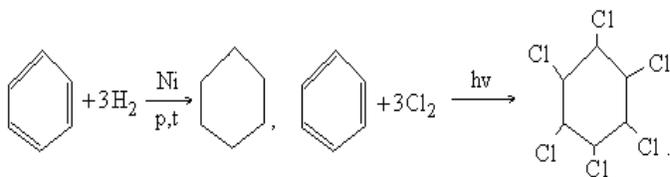
1) устойчивость ароматического кольца к действию окислителей:



2) склонность к реакциям замещения, а не присоединения, несмотря на формальную ненасыщенность кольца:



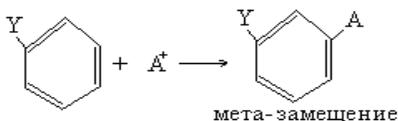
3) реакции присоединения идут в жестких условиях по всем π-связям:



Под влиянием заместителей, имеющихся в бензольном кольце, нарушается равномерное распределение электронной плотности. Заместители в бензольном кольце делятся на две группы – I и II рода.

*Заместители I рода (X):* -OH, -NH<sub>2</sub>, -CH<sub>3</sub>, -C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -Cl, -Br, -J. Они обладают электронодонорными свойствами (смещают электронную плотность на кольцо) и ориентируют новый заместитель в орто- и пара-положения:

*Заместители II рода (Y):* -NO<sub>2</sub>, -SO<sub>3</sub>H, -COOH. Они обладают электроноакцепторными свойствами (уменьшают электронную плотность кольца), затрудняют вхождение заместителя в кольцо, ориентируя его в мета-положение.



Литература: [1, гл. IX, §§ 1-11].

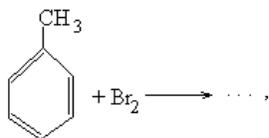
### 5.3. Рабочее задание

#### 5.3.1. Бромирование ароматических углеводородов:

а) *в отсутствие катализатора (гомолитический процесс)*

В две пробирки налейте по 1 мл бензола и толуола. В каждую пробирку добавьте 0,5 мл раствора брома, закройте пробирки пробками и энергично встряхивайте в течение 2-3 мин, затем содержимое обеих пробирок нагрейте до кипения. Толуол при этом бромится легко, а бромирование бензола не происходит даже при нагревании.

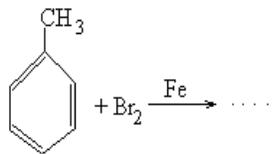
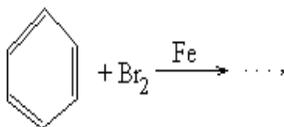
Допишите реакцию бромирования толуола в боковую цепь и объясните неактивность бензола.



б) в присутствии катализатора (гетеролитический процесс)

В две пробирки прилейте по 1 мл бензола и толуола, добавьте ~ 0,5 мл раствора брома и на кончике микрошпателя катализатор (железные опилки). Встряхивайте 2-3 минуты, а затем нагрейте. Убедитесь, что в присутствии катализатора бромруется не только толуол, но и бензол.

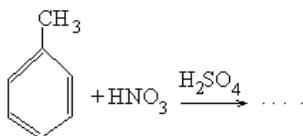
Допишите уравнения соответствующих реакций, учитывая, что в присутствии катализатора замещаются атомы водорода бензольного кольца.



### 5.3.2. Нитрование толуола

Приготовьте нитрующую смесь, смешав в сухой пробирке 1 мл концентрированной азотной кислоты и 1,5 мл концентрированной серной кислоты. Охладите смесь кислот и добавьте 1 мл толуола. Энергично встряхивайте содержимое пробирки 3-4 минуты, периодически помещайте пробирку в водяную баню, нагретую до 50-55<sup>0</sup> С. Затем вылейте реакционную смесь в заранее подготовленную пробирку с водой. На дно пробирки опускается капля тяжелого чуть желтоватого нитротолуола, имеющего запах горького миндаля.

Допишите уравнение реакции нитрования толуола.



Укажите роль концентрированной серной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в этой реакции.

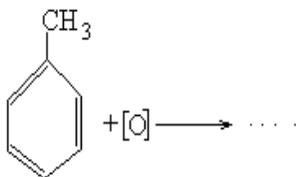
Почему гомологи бензола нитруются легче, чем бензол? Какие изомеры при этом получаются?

### 5.3.3. Окисление толуола

Налейте в пробирку 1 мл раствора перманганата калия и 1 мл серной кислоты. Добавьте 1 мл толуола и энергично встряхивайте в течение 1–2 мин. Розовая окраска постепенно исчезает, и перманганат калия обесцвечивается, восстанавливаясь до  $\text{MnSO}_4$ . Проведите аналогичный опыт с бензолом и убедитесь, что розовая окраска  $\text{KMnO}_4$  не исчезает.

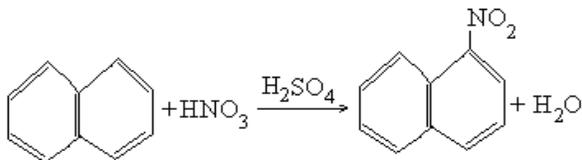
Гомологи бензола окисляются легче, чем бензол, но и в них ароматическое кольцо более устойчиво к действию окислителя, чем соединенный с кольцом углеводородный радикал.

Допишите уравнение наблюдаемой реакции.



Как окисляются другие гомологи бензола, например пропилбензол и диметилбензол? Ответ подтвердите уравнениями химических реакций.

### 5.3.4. Получение $\alpha$ – нитронафталина



В фарфоровом стакане на 100 мл смешайте 13 мл концентрированной серной кислоты  $H_2SO_4$  с 7 мл воды и прилейте 7 мл азотной кислоты  $HNO_3$ . К нитрующей смеси, нагретой до  $50^\circ C$  (термометр в смеси), присыпьте 12,8 г тонко растертого нафталина. Перемешивание (с помощью механической мешалки) ведите в течение одного часа при  $50^\circ C$ . Затем повысьте температуру до  $60^\circ C$  и перемешивайте еще один час (рис. 5).

После охлаждения слейте кислую воду с застывшего в виде лепешки  $\alpha$ -нитронафталина и отмойте его от кислоты двукратной обработкой кипящей водой. При этом с парами воды отгоняются остатки нафталина. Расплавленный  $\alpha$ -нитронафталин вылейте в энергично перемешиваемую холодную воду. Он застывает в виде маленьких шариков - гранул, которые отфильтровывают и сушат на воздухе.

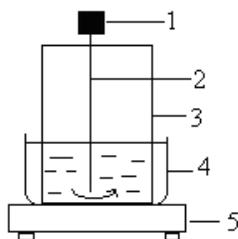


Рис. 5. Схема установки для получения  $\alpha$  - нитронафталина: 1- мотор; 2 – механическая мешалка; 3 – реакционный стакан; 4 – водяная баня; 5 – электроплитка

Часть сырого  $\alpha$ -нитронафталина перекристаллизуйте из пропилового спирта, то есть растворите в спирте при температуре его кипения, а затем охладите.  $\alpha$ -Нитронафталин выпадает в виде желтых игл, которые отфильтруйте на воронке Бюхнера (рис. 6).

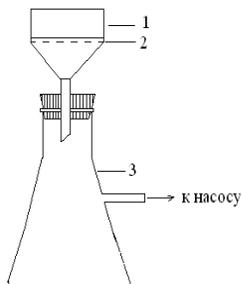


Рис. 6. Схема установки для фильтрации: 1 – воронка Бюхнера; 2 – фильтр; 3 – колба Бунзена

Отфильтрованные кристаллы высушивают и определяют температуру их плавления на приборе (рис. 7).

Высушенные кристаллы  $\alpha$ -нитронафталина разотрите скальпелем на часовом стекле и набейте их в капилляр, запаянный с одного конца. Для этого погрузите открытый конец капилляра в кучку растертых кристаллов. Затем бросайте капилляр запаянным концом вниз через стеклянную трубку длиной  $\sim 50$  см, поставленную вертикально на часовое стекло.

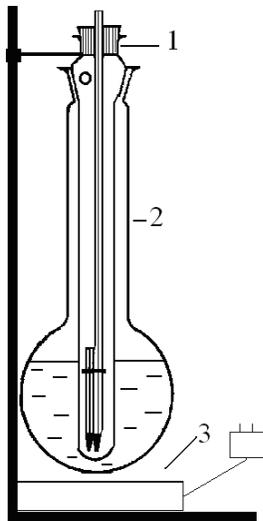


Рис. 7. Схема прибора для определения температуры плавления: 1- термометр с капилляром; 2 – колба с нагревательной жидкостью; 3 - электроплитка

Заполненный на 0,5 см капилляр прикрепляют резиновым кольцом к термометру на уровне ртутного шарика. Прибор нагрейте медленно и фиксируйте температуру, когда кристаллы в капилляре превращаются в жидкость. Затем сравните полученную температуру плавления с литературными данными и судите о чистоте полученного продукта [6].

## 5.4. Выводы

5.4.1. Сформулируйте суть понятия «ароматичность» органических веществ.

5.4.2. Сравните реакционную способность бензола и его гомологов.

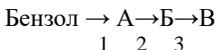
## 5.5. Домашнее задание

5.5.1. Напишите формулы изомерных углеводородов диметилбензола. Дайте названия.

5.5.2. Напишите реакции сульфирования бензола, этилбензола, нитробензола. Какое из этих соединений сульфируется наиболее легко, а какое – наиболее трудно. Почему?

5.5.3. Напишите уравнения реакций окисления ортодиметилбензола и этилбензола (окислитель – перманганат калия).

5.5.4. Заполните схему и определите все неизвестные вещества: А, Б, В:



*Условия реакций:* 1. +  $\text{CH}_3\text{Cl}$  в качестве катализатора  $\text{AlCl}_3$ ;

2. Протекает в присутствии  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и температуре;

3. Протекает в присутствии  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  в качестве катализатора  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ;

5.5.5. Выберите из предложенных заместителей заместители I рода и объясните повышение ими активности ароматического кольца:  $\text{C}_3\text{H}_7$ ,  $\text{C}\equiv\text{N}$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\text{NHR}$ ,  $\text{OR}$ ,  $\text{Cl}$ .

## Лабораторная работа № 6 СПИРТЫ И ФЕНОЛЫ

### 6.1. Цель работы

6.1.1. Познакомиться со строением, классификацией, номенклатурой спиртов и фенолов.

6.1.2. Изучить свойства спиртов, фенолов и понять зависимость между их строением и свойствами.

### 6.2. Подготовка к работе

6.2.1. Повторите разделы: представления о типах и механизмах реакций органических соединений.

6.2.2. Усвойте классификацию кислородсодержащих производных углеводородов, их изомерию, номенклатуру.

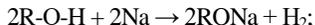
#### 6.2.3. Теоретические сведения

Спирты (алкоголи) - производные углеводородов, содержащие в своем составе одну или несколько гидроксильных групп ( $-\text{OH}$ ). Общая формула спиртов **R-OH**.

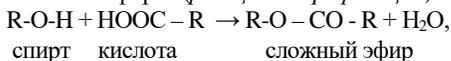
Химические свойства спиртов определяются, во-первых, присутствием реакционноспособной гидроксильной группы и, во вторых, строением связанного с ней радикала. Реакции, идущие с участием гидроксильной группы, могут сопровождаться разрывом связи O - H или C - O. Поскольку эти связи полярные, реакции спиртов и фенолов, в основном, протекают по гетеролитическому (ионному) механизму.

Важнейшие реакции спиртов:

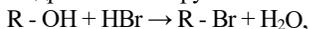
1) образование алкоголятов



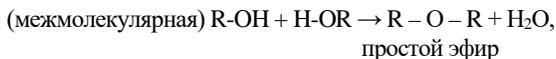
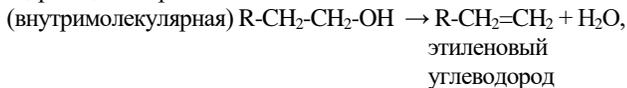
2) образование сложных эфиров (*реакция этерификации*)



3) замещение гидроксильной группы на галоген

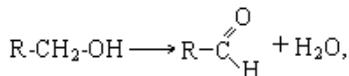


4) дегидратация спиртов

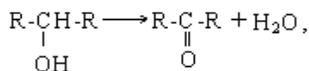


5) окисление спиртов:

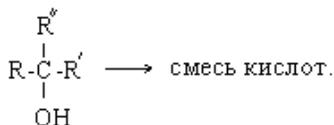
первичные спирты окисляются сравнительно легко до альдегидов



вторичные спирты окисляются до кетонов

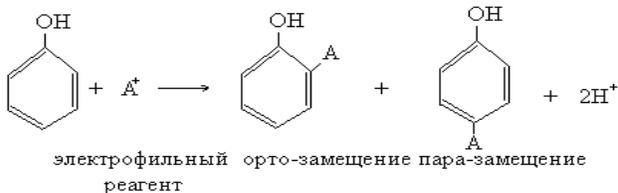


третичные спирты окисляются с разрывом углеродной цепи до смеси кислот, окисление протекает в жестких условиях:



используя реакции окисления, можно определить положение в цепи гидроксильной группы;

б) реакции электрофильного замещения ароматического кольца фенола (ОН-заместитель I рода)



Литература: [8 - гл. III, § 1 – 5; гл. IX, § 16].

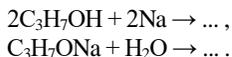
### 6.3. Рабочее задание

#### 6.3.1. Отношение спиртов и фенолов к активным металлам, гидроксидам и солям

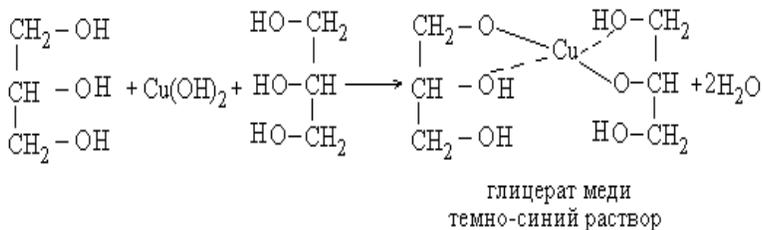
а) В сухую пробирку поместите кусочек металлического натрия и добавьте 1 мл спирта. Поднесите горящую спичку к отверстию пробирки и убедитесь в выделении водорода.

После растворения натрия в спирте добавьте в ту же пробирку 1-2 мл воды и несколько капель фенолфталеина для определения реакции среды.

Допишите уравнения реакций образования алкоголята и его гидролиза.



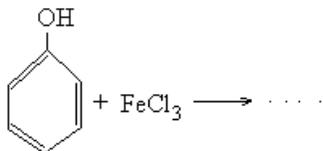
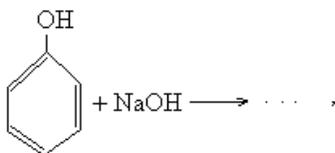
б) В две пробирки внесите по 1 мл раствора  $\text{CuSO}_4$ , затем добавьте в каждую пробирку по 1 мл раствора  $\text{NaOH}$ . Наблюдайте образование голубого студенистого осадка гидроксида меди. В первую пробирку добавьте немного пропилового спирта, а во вторую - глицерина. Встряхните содержимое пробирок и опишите свои наблюдения.



Реакция с гидроксидом меди  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  является *качественной* на многоатомные спирты. Она свидетельствует о более кислых свойствах гидроксогрупп глицерина по сравнению с одноатомными спиртами.

в) Поместите в пробирку несколько кристаллов фенола ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ), добавьте ~ 2 мл воды и встряхните. Образовавшуюся эмульсию фенола разлейте на две пробирки, в первую пробирку добавьте несколько капель  $\text{NaOH}$ , во вторую - раствора  $\text{FeCl}_3$ .

Допишите уравнения реакций взаимодействия фенола со щелочью и хлоридом железа (III). Реакция взаимодействия фенола с  $\text{FeCl}_3$  является *качественной* реакцией на фенолы.



Какие выводы о кислотности спиртов и фенолов можно сделать на основании проведенных опытов и как это объяснить?

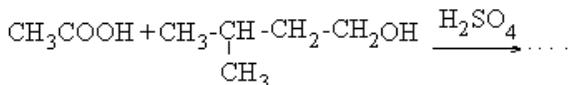
### 6.3.2. Образование сложных эфиров (реакция этерификации)

а) В пробирку поместите 1 мл концентрированной серной кислоты и осторожно добавьте 0,5 мл изоамилового спирта ( $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ ). Смесь часто встряхивайте и охлаждайте, погружая её в холодную воду. По окончании реакции получается однородная жидкость, почти не имеющая запаха. Допишите реакцию образования сложного эфира изоамилового спирта и серной кислоты.



б) В большой пробирке смешайте 1 мл концентрированной уксусной кислоты ( $CH_3COOH$ ), 2 мл изоамилового спирта ( $C_5H_{11}OH$ ) и 0,5 мл концентрированной серной кислоты. Смесь нагревайте на водяной бане в течение нескольких минут, затем охладите и вылейте потемневшую жидкость в стакан с водой. Отметьте запах и растворимость эфира в воде.

Допишите уравнение реакции образования сложного эфира изоамилового спирта



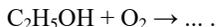
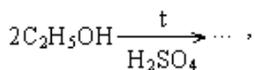
Какую роль играет серная кислота ( $H_2SO_4$ ) в обеих реакциях?

Какие природные соединения относятся к сложным эфирам? Где применяются эти производные?

### 6.3.3. Дегидратация спиртов

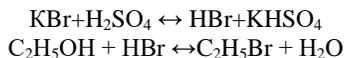
В пробирку налейте по 1 мл этилового спирта и концентрированной серной кислоты. Смесь осторожно нагрейте до начала кипения. Прекратите нагревание и осторожно прилейте 5–10 капель спирта: образуется эфир, который обнаруживается по специфическому запаху. Затем поместите пробирку в деревянный держатель и снова нагревайте её, поджигая пары образовавшегося эфира. Эфир горит светящимся пламенем, пламя горящего спирта – бесцветно. Чем объяснить это различие?

Напишите уравнения реакций получения диэтилового эфира и его горения.



Какие побочные продукты могут образоваться в этом опыте. Ответ проиллюстрируйте уравнениями реакций.

### 6.3.4. Получение бромистого этила



Для проведения данного опыта соберите установку (рис. 8).

Как видно из приведенных уравнений, обе реакции являются обратимыми, но так как конечный продукт – бромистый этил – все время удаляется из реакционной среды, процесс протекает почти до конца.

Для более полного использования бромистоводородной кислоты спирт берут в некотором избытке.

К реакционной смеси добавляют воду с целью воспрепятствовать вспениванию реакционной массы, уменьшить образование побочного продукта – этилового эфира и потери бромистоводородной кислоты.

В круглодонную колбу влейте 40 мл спирта, добавьте 35 мл воды и при постоянном помешивании и охлаждении постепенно приливайте 75 мл концентрированной серной кислоты. Смесь охладите до комнатной температуры и при перемешивании прибавьте тонко растертый бромистый калий (60 г). Колбу соедините с дефлегматором и длинным, хорошо действующим водяным холодильником, к которому присоединен алонж, к которому присоединен приемник.

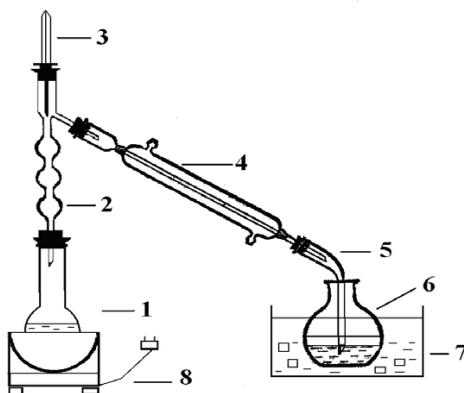


Рис. 8. Схема прибора для получения бромистого алкила: 1 – реакционная колба; 2- дефлегматор; 3- термометр; 4 – холодильник; 5 – алонж; 6 – приемник; 7 – вода со льдом; 8 – колбонагреватель

Так как бромистый этил чрезвычайно летуч, то для уменьшения потерь вследствие испарения погон соберите в ледяную воду. В приемник налейте немного воды с несколькими кусочками льда и погрузите в нее конец алонжа. Реакционную смесь нагрейте на песчаной бане до тех пор, пока в приемник перестанут поступать маслянистые капли, опускающиеся на дно. Если реакционная смесь в колбе начинает сильно пениться, то на короткое время прервите нагревание.

По окончании реакции отделите при помощи делительной воронки (рис. 9) бромистый алкил от воды и соберите его в плоскодонную колбу.

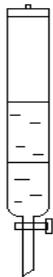


Рис. 9. Делительная воронка

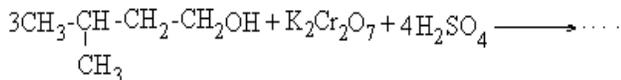
Для осушения бромистого алкила (удаления воды) в колбу добавьте несколько кусочков прокаленного хлористого кальция.

Через 30-40 мин бромистый алкил становится прозрачным и его можно более тщательно очистить перегонкой на установке (рис. 7).

### 6.3.5. Окисление спиртов и фенолов

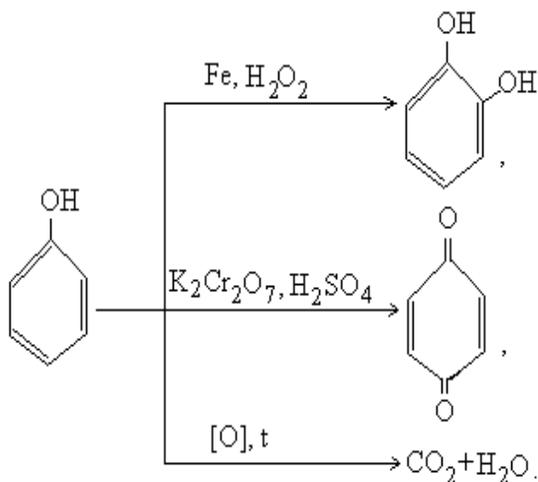
а) В сухую пробирку поместите 1 мл изоамилового спирта ( $C_5H_{11}OH$ ), несколько капель концентрированной серной кислоты и раствора бихромата калия  $K_2Cr_2O_7$ . Содержимое пробирки осторожно нагрейте. Наблюдайте изменение окраски раствора из оранжевой в зелёную вследствие восстановления  $Cr^{+6}$  до  $Cr^{+3}$  за счет окисления спирта.

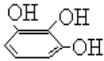
Допишите уравнения проводимой реакции:



Как можно, используя реакцию окисления, отличить пропиловый, изопропиловый и трет. бутиловый спирты? Ответ подтвердите уравнениями реакций.

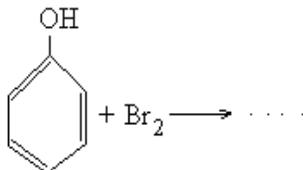
б) Фенолы окисляются очень легко, образуя в зависимости от окислителя и условий реакции самые разные продукты:



Поместите в пробирку  $\sim 0,5$  г пирогаллола (  ) прибавьте 1 мл концентрированного раствора NaOH, быстро закройте пробирку пробкой с газоотводной трубкой, конец которой опустите до дна в другую пробирку, наполненную подкрашенной водой. Встряхните пробирку с пирогаллолом и опишите наблюдаемые явления. Предложите практическое использование этой реакции. Какие выводы можно сделать об окислительной активности фенолов в зависимости от числа гидроксогрупп?

### 6.3.6. Бромирование фенола

В пробирку поместите несколько кристалликов фенола  $C_6H_5OH$  и  $\sim 1$  мл воды и встряхните. К полученному водному раствору фенола добавьте по каплям бромную воду. Отметьте наблюдаемые изменения. Допишите уравнение реакции бромирования фенола и сравните ее с бромированием бензола и его гомологов, укажите причины различия этих реакций (работа 4).



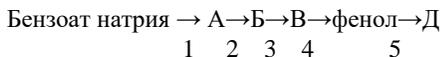
## 6.4. Выводы

6.4.1. Дайте сравнительную характеристику реакционной способности и химических свойств спиртов и фенолов.

## 6.5. Домашнее задание

6.5.1. Составьте схему последовательного окисления этилового спирта до конечных продуктов и назовите образующиеся вещества по систематической номенклатуре.

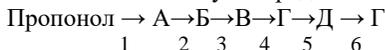
6.5.2. Заполните схему и определите все неизвестные вещества: А, Б, В, Г, Д.



- Условия реакций: 1. Протекает в присутствии  $\text{+NaOH}$ ;  
2. Протекает в присутствии  $\text{+H}_2\text{SO}_4$ ;  
3. Протекает в присутствии  $\text{+HCl}$ ;  
4. Протекает реакция гидролиза;  
5. Реакция в избытке  $\text{Br}_2$ .

6.5.3. Как различить одноатомные, многоатомные спирты и фенолы? Ответ проиллюстрируйте уравнениями реакций.

6.5.4. Заполните схему и определите все неизвестные вещества: А, Б, В, Г, Д.



- Условия реакций: 1.  $\text{+HBr}$  (реакция замещения);  
2. Протекает в присутствии  $\text{+NaOH}$  (спиртовой раствор);  
3. Протекает в присутствии  $\text{+H}_2\text{SO}_4$ ;  
4. Протекает реакция гидролиза;  
5. Реакция окисления в присутствии  $\text{CuO}$ ;  
6. Реакция гидрирования в качестве катализатора  $\text{Ni}$ .

6.5.5. Напишите уравнения реакций нитрования, сульфирования фенола. Где применяются полученные вещества?

## Лабораторная работа №7 АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

### 7.1. Цель работы

- 7.1.1. Познакомиться со строением, номенклатурой альдегидов и кетонов.  
7.1.2. Изучить свойства альдегидов и кетонов.

7.1.3. Понять зависимость между строением карбонилсодержащих соединений и их свойствами.

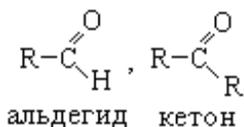
## 7.2. Подготовка к работе

7.2.1. Повторите разделы: свойства ненасыщенных углеводородов, представление о типах и механизмах реакций органических соединений.

7.2.2. Изучите классификацию кислородсодержащих производных углеводородов, изомерию и номенклатуру альдегидов и кетонов.

### 7.2.3. Теоретические сведения

Альдегиды и кетоны - производные углеводородов, в которых содержится карбонильная группа  $>C=O$

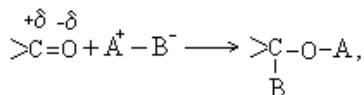


По своей природе альдегиды и кетоны имеют много общего, что проявляется в их химических свойствах. Поэтому рассматривать эти соединения удобно вместе, сопоставляя и подчеркивая сходство и различия между ними.

Альдегиды и кетоны - реакционноспособные соединения, вступающие в многочисленные реакции, обусловленные, главным образом, присутствием карбонильной группы ( $C=O$ ).

Для двойной связи карбонильной группы характерны те же реакции, что и для этиленовых углеводородов, но её полярный характер приближает альдегиды и кетоны по свойствам к ацетиленам:

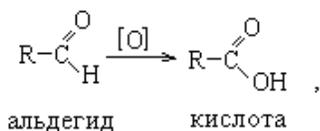
1) реакции нуклеофильного присоединения:



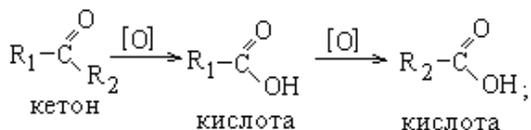
где A - B это HCN, NaHSO<sub>3</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, R - OH, R - COOH и т. д;

2) реакции окисления

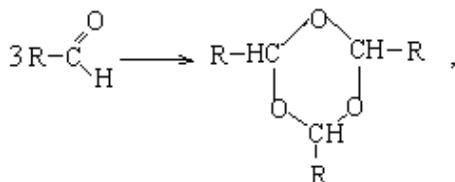
очень мягкие условия:



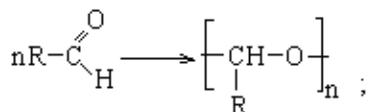
жесткие условия:



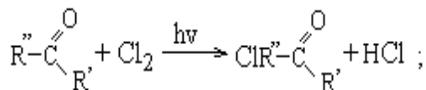
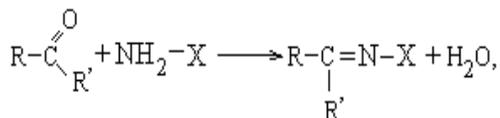
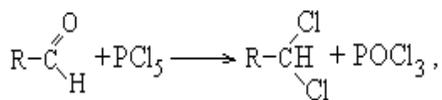
3) полимеризация (только для низших альдегидов):  
реакция циклизации



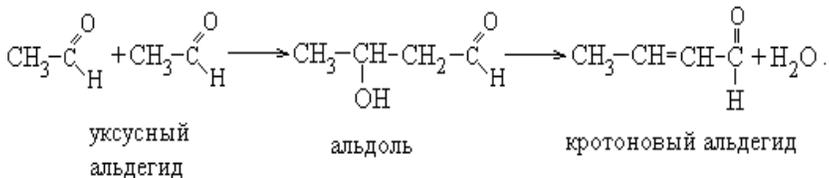
линейная полимеризация



4) реакции замещения:



5) реакции конденсации:



Альдегиды обладают большей реакционной способностью, чем кетоны, благодаря большей полярности связи C=O.

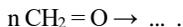
Литература: [1 – гл. III, § 11-14, § 18-23].

### 7.3. Рабочее задание

#### 7.3.1. Полимеризация формальдегида (демонстрационное)

К 3 мл формалина (40% раствор формальдегида в воде) добавьте 1 мл концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и сильно встряхните.

При охлаждении через 20-30 мин выделяется осадок полимера. Допишите уравнение реакции и укажите, где применяется полимер формальдегида.

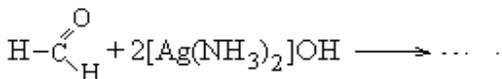


#### 7.3.2. Окисление альдегидов

Приготовьте предварительно раствор оксида серебра: к 1 мл раствора нитрата серебра прибавьте по каплям водный раствор аммиака до растворения первоначально образующегося осадка.

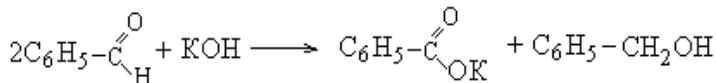
Налейте в пробирку 1 мл – раствор формальдегида (формалина) и добавьте 1 мл свежеприготовленного аммиачного раствора оксида серебра. Для ускорения процесса добавьте ещё несколько капель щелочи. Встряхнув пробирку, наблюдайте образование серебра в виде зеркального налета на стенках пробирки. Если серебро не выделяется, то осторожно подогрейте смесь.

Допишите уравнение реакции «серебряного зеркала», которая является качественной реакцией на альдегиды.



Кетоны в этих условиях не окисляются. Почему? Как окисляются кетоны? Продемонстрируйте это на примере метилэтилкетона.

### 7.3.3. Окисление-восстановление бензойного альдегида (реакция Канницаро)



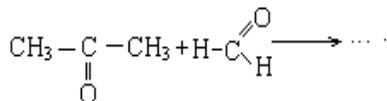
В плоскодонной колбе смешайте 20 г бензойного альдегида с охлажденным раствором 18 г едкого калия (KOH) в 12 мл воды и встряхните до образования стойкой эмульсии. Смесь оставьте стоять на ночь.

Затем к смеси прибавьте небольшое количество воды до полного растворения осадка и дважды извлеките бензиловый спирт эфиром по 20 мл с помощью делительной воронки (рис.8). Для удаления не прореагировавшего бензальдегида соединенные эфирные вытяжки промойте концентрированным раствором бисульфита натрия (два раза по 5 мл) и раствором соды. Эфирный раствор сушите безводным сернокислым натрием и отгоняйте эфир на водяной бане используя установку (см. рис.1). Заменяв водяной холодильник воздушным, перегоняйте бензиловый спирт, температура кипения которого равна 205,5° С.

Водный раствор подкислите соляной кислотой, выделившуюся бензойную кислоту отфильтруйте с помощью колбы Бунзена и воронки Бюхнера (рис. 5) и перекристаллизовывайте из горячей воды. Температуру плавления определите на приборе (рис. 7).

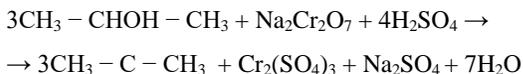
### 7.3.4. Конденсация альдегидов и кетонов

К 1 мл формалина добавьте 0,5 мл концентрированного раствора щелочи и 1 мл ацетона. Встряхните осторожно смесь. Отметьте наблюдаемые явления и допишите реакции альдольно-кетоновой конденсации.



### 7.3.5. Получение ацетона

Получение ацетона протекает по следующей реакции:



Соберите установку (рис. 10). В круглодонную колбу емкостью 50 мл налейте пипеткой 4 мл изопропилового спирта и соедините колбу с обратным холодильником. В небольшом стакане растворите 3 г бихромата натрия в 12 мл воды. К раствору осторожно добавьте (пользуясь мерным цилиндром на 5 мл) 3,6 мл концентрированной серной кислоты. Постепенно раствор хромовой смеси пипеткой через холодильник влейте в колбу. При прибавлении первых же капель начинается бурная реакция и содержимое колбы закипает. Прежде чем прибавлять следующую порцию окислителя, надо подождать, чтобы реакция замедлилась.

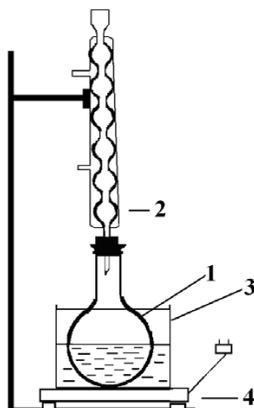


Рис. 10. Схема прибора для получения ацетона: 1 – реакционная колба; 2 – обратный холодильник; 3 – водяная баня; 4 – электроплитка

Когда вся хромовая смесь будет прибавлена, колбу нагрейте на водяной бане в течение 10 мин. Затем обратный холодильник замените на прямой и проводите перегонку на водяной бане. В пробирку соберите фракцию, кипящую в пределах 55-58° С.

#### 7.4. Выводы

7.4.1. Сравните активность альдегидов и кетонов и отметьте причины различий.

7.4.2. Укажите основной механизм реакций, характерных для альдегидов и кетонов.

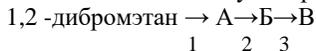
## 7.5. Домашнее задание

7.5.1. Какие кислоты образуются при окислении 2-метилгексанола-3? Напишите уравнения реакций.

7.5.2. Представьте структурную формулу кетона, при окислении которого образуются муравьиная, 3-метилбутановая, уксусная и 2-метилпропановая кислоты.

7.5.3. Напишите реакции конденсации бензальдегида с аминбензолом, ацетона с ацетиленом, уксусного и муравьиного альдегидов.

7.5.4. Заполните схему и определите все неизвестные вещества: А, Б, В.



Условия реакций: 1. + KOH (спиртовой раствор);

2. Реакция М.Г. Кучерова;

3. Реакция окисления с дихроматом калия в присутствии  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ;

7.5.5. Приведите уравнения реакций, с помощью которых можно отличить  $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$  (альдегид) и метилэтилкетон (кетон).

## Лабораторная работа №8 КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

### 8.1. Цель работы

8.1.1. Познакомиться со строением, классификацией, номенклатурой карбоновых кислот и их производных.

8.1.2. Изучить свойства кислот и их производных.

### 8.2. Подготовка к работе

8.2.1. Повторите раздел: «Кислородсодержащие производные углеводородов», представление о типах и механизмах реакций органических соединений.

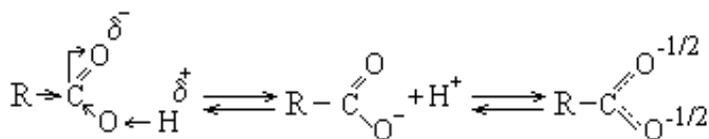
#### 8.2.2. Теоретические сведения

Карбоновыми кислотами называются производные углеводородов, которые содержат одну или несколько карбоксильных групп - **COOH**,



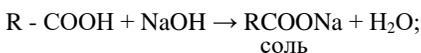
В зависимости от природы радикала, связанного с карбоксильной группой, карбоновые кислоты делятся на предельные, непредельные, ароматические. Число карбоксильных групп определяет *основность* кислот.

Химические свойства карбоновых кислот зависят в первую очередь от карбоксильной группы. Строение этой группы и распределение электронной плотности в ней определяют высокую химическую активность кислот.

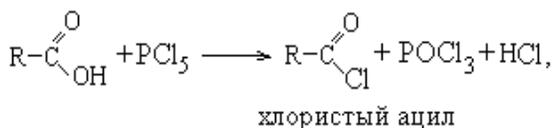


Карбоновые кислоты образуют следующие производные:

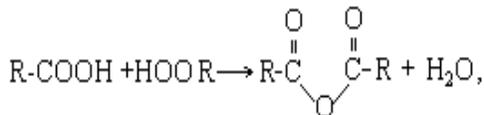
а) соли



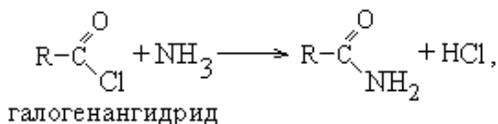
б) галогенангидриды



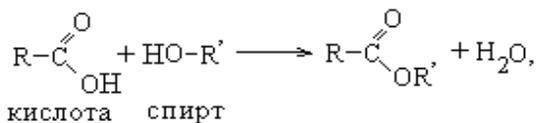
в) ангидриды



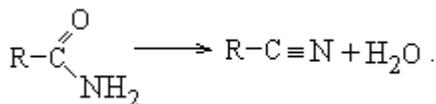
г) амиды



д) сложные эфиры



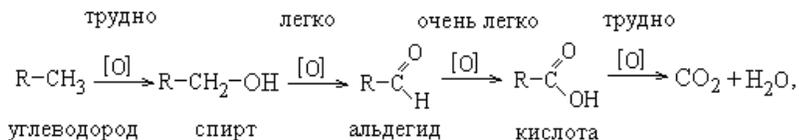
е) нитрилы



Карбоновые кислоты вступают также в реакции, идущие за счет углеводородного радикала:

- реакции замещения насыщенных и ароматических кислот;
- реакции присоединения, полимеризации, окисления непредельных кислот.

Кислоты являются устойчивыми соединениями, занимающими предпоследнее место в цепи окисления углеводов



вследствие чего они очень распространены в природе и широко применяются в практической деятельности человека. Кислоты и их производные используются как растворители, пластификаторы, исходные для получения полимеров, поверхностно-активных веществ и других очень важных материалов.

Литература: [1 – гл. III, § 11-14, § 18-23].

## 8.3. Рабочее задание

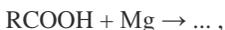
### 8.3.1. Кислотные свойства карбоновых кислот

а) Поместите в три пробирки по 1 мл уксусной кислоты. В первую пробирку добавьте 1 каплю метилоранжа, во вторую - фенолфталеина, в третью - немного магниевых опилок. Что наблюдаете? Какие можно сделать выводы?

б) Несколько капель или кристаллов каждой из исследуемых кислот (уксусная; щавелевая, бензойная, стеариновая) взболтайте с 1 мл воды в пробирке.

В те пробирки, где содержится нерастворившаяся кислота, добавьте несколько капель концентрированного раствора щелочи и встряхните.

Какие выводы можно сделать о растворимости кислот? Допишите реакции диссоциации, образования солей карбоновых кислот при взаимодействии их с металлами и щелочами.



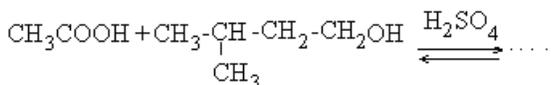
### 8.3.2. Образование и гидролиз сложных эфиров

Смешайте в пробирке: 2 мл изоамилового спирта и 2 мл ледяной уксусной кислоты ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ), добавьте 0,5 мл концентрированной  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Встряхнув содержимое пробирки, поместите её в горячую водяную баню ( $60-70^\circ\text{C}$ ). Затем охладите пробирку в холодной воде и добавьте 2 мл воды. Отметьте запах образовавшегося продукта.

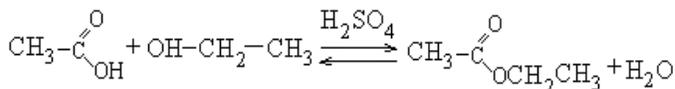
Взяв пипеткой часть образовавшегося эфира (верхний слой), поместите примерно равные его количества в две пробирки. В каждую пробирку добавьте по 1 мл воды, а затем в первую несколько капель  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , во вторую – несколько капель концентрированного раствора щелочи.

Нагрейте при встряхивании обе пробирки в горячей воде, отмечая различия в скорости исчезновения капель, а также запаха сложного эфира.

Допишите уравнения реакций образования и гидролиза сложного эфира и укажите на их практическое значение.



### 8.3.3. Получение уксусноэтилового эфира



В колбу Вюрца на 250 мл, снабженную капельной воронкой и соединенную с холодильником Либиха (рис. 11), влейте 5 мл этилового спирта и 5 мл концентрированной серной кислоты, нагрейте на масляной бане до  $140^\circ\text{C}$  (температура бани).

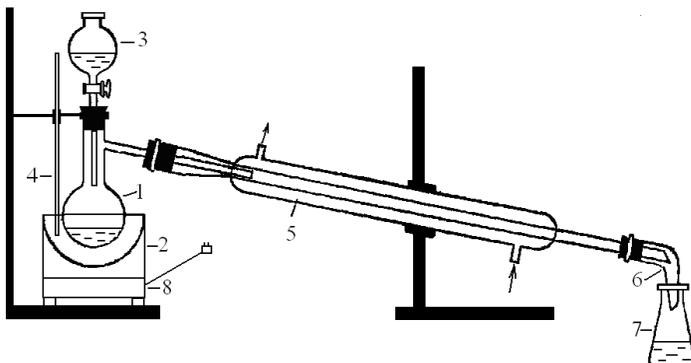


Рис. 11. Схема прибора для получения уксусноэтилового эфира:  
 1 – колба Вюрца, 2 – масляная баня, 3 – капельная воронка, 4 – термометр,  
 5 – холодильник, 6 – алонж, 7 – приемник; 8- электроплитка

Как только эта температура будет достигнута, начните постепенно приливать из капельной воронки смесь 40 мл ледяной уксусной кислоты ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) и 40 мл этилового спирта с такой же скоростью, с какой отгоняется образующийся уксусноэтиловый эфир.

После окончания реакции содержимое приемника перенесите в делительную воронку и промойте концентрированным раствором соды для удаления уксусной кислоты (проба на лакмус).

Эфирный слой отделите и встряхните его с насыщенным раствором хлористого кальция для удаления не прореагировавшего спирта (с первичными спиртами хлористый кальций дает кристаллическое молекулярное соединение  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , которое нерастворимо в уксусноэтиловом эфире). Эфирный слой отделите от водного и сушите безводным сернистым натрием.

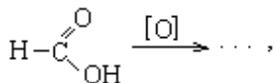
Высушенный эфир перегоните из колбы Вюрца. При  $71-75^\circ\text{C}$  будет отгоняется смесь спирта и уксусноэтилового эфира, выше  $75^\circ\text{C}$  - уксусноэтиловый эфир. Температура кипения чистого уксусноэтилового эфира  $78^\circ\text{C}$ .

### 8.3.4. Окисляемость органических кислот

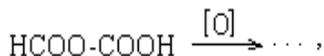
Приготовьте водные растворы исследуемых органических кислот (муравьиная, уксусная, бензойная, щавелевая, фумаровая). К каждому из полученных растворов добавьте по несколько капель растворов  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и перманганата калия ( $\text{KMnO}_4$ ).

Различие в ходе окисления обнаруживаются по изменению окраски растворов сразу же или при стоянии в течение нескольких минут. Те растворы, которые почти не меняют окраску, встряхните и осторожно нагрейте.

Какие продукты образуются при окислении кислот? Какие кислоты легко окисляются и почему? Допишите уравнения реакций.



муравьиная кислота



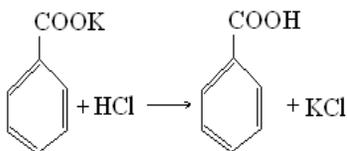
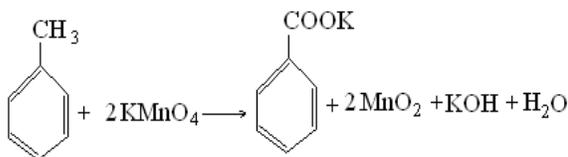
щавелевая кислота



фумаровая кислота

### 8.3.5. Получение бензойной кислоты

Получение бензойной кислоты протекает по следующей реакции:



В круглодонной колбе (0,5 л), снабженной обратным холодильником (рис. 9), кипятите в течение 3 ч на песчаной бане 5 мл толуола с 300 мл воды и 17 г мелко растертого перманганата калия (KMnO<sub>4</sub>). Для равномерного кипения реакционной смеси в колбу бросите несколько кусочков керамики. После окончания реакции бесцветный раствор охладите, выпавшую двуокись марганца отфильтруйте и дважды промойте водой (по 10-15 мл).

Фильтрат упарьте до объема 100-150 мл и подкислите концентрированной соляной кислотой до кислой реакции по конго. При этом осаждается бензойная кислота. Ее отфильтруйте, промойте небольшим количеством холодной воды и

высушите, а затем определите температуру плавления на приборе (рис. 6). Температура плавления 120 -121°С.

#### 8.4. Выводы

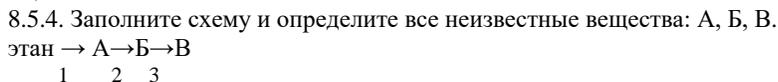
- 8.4.1. Объясните высокую химическую активность карбоновых кислот.  
8.4.2. Назовите свойства сложных эфиров, их распространение в природе и практическое применение.  
8.4.3. Отметьте отношение кислот различного строения к окислителям.

#### 8.5. Домашнее задание

8.5.1. Приведите уравнения реакций образования уксусной и щавелевой кислот.

8.5.2. Как можно обнаружить присутствие непредельных карбоновых кислот в смеси с другими кислотами? Ответ подтвердите уравнениями реакций.

8.5.3. Какие продукты могут быть получены в ходе следующих превращений:



*Условия реакций: 1. Реакция дегидрирования протекает при температуре в присутствии катализаторов: Pt+Ni;*

*2. Реакция гидратации, протекает при температуре 300°С;*

*3. Реакция окисления.*

*4. Реакция «серебряного зеркала».*

8.5.5. Проследите процесс превращения карбоновых кислот в нитрилы и обратно. Напишите уравнения химических реакций на примере пропионовой кислоты, назовите все вещества и условия превращений.

### Лабораторная работа № 9 ПРОИЗВОДНЫЕ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ: ЖИРЫ И МАСЛА

#### 9.1. Цель работы

9.1.1. Познакомиться с методикой определения склонности масел и жиров к самовозгоранию путем определения йодного числа.

9.1.2. Провести сравнительную характеристику различных животных и растительных жиров по их склонности к тепловому самовозгоранию.

#### 9.2. Подготовка к работе

9.2.1. Повторите следующие темы: «Насыщенные и ненасыщенные углеводороды», «Многоатомные спирты, карбоновые кислоты и сложные эфиры».

## 9.2.2. Теоретические сведения

*Жиры* представляют собой смесь сложных эфиров глицерина и высших жирных кислот (глицеридов). В состав жиров, как правило, входят остатки пальмитиновой  $C_{15}H_{31}COOH$ , стеариновой  $C_{17}H_{35}COOH$ , олеиновой  $C_{17}H_{33}COOH$ , линолевой  $C_{17}H_{31}COOH$ , линоленовой  $C_{17}H_{29}COOH$  и других кислот. Пальмитиновая и стеариновая кислоты являются предельными, остальные – непредельными. *Твердые животные жиры состоят, в основном, из глицеридов насыщенных кислот, жидкие растительные жиры (масла) – из глицеридов непредельных кислот.*

Жиры и масла склонны к тепловому самовозгоранию, т.е. к резкому увеличению скорости экзотермических реакций в веществе, приводящему к возникновению очага горения. Последнее происходит под воздействием внешнего нагрева вещества выше температуры его самонагревания, но ниже температуры самовозгорания. *Чем больше в масле (жире) глицеридов непредельных кислот, тем более оно склонно к самовозгоранию.*

Существуют также машинное, трансформаторное, соляровое масла. Они представляют собой смесь, главным образом, предельных углеводов, поэтому к самовозгоранию не способны, за исключением отработанных минеральных масел, которые могут содержать примеси непредельных соединений и, следовательно, могут самовозгораться.

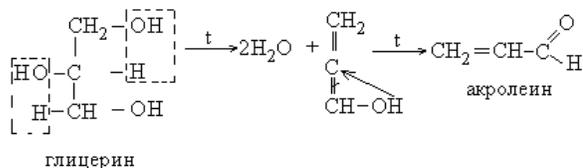
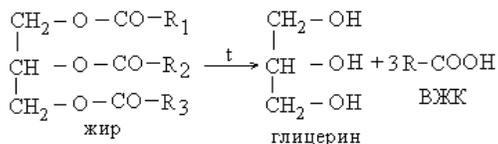
Самовозгорание масел и жиров часто является причиной пожаров. В соответствии с ГОСТ 12.1.044 – 89 склонность к самовозгоранию масел и жиров можно определить с помощью прибора Маккея и качественных реакций на жиры: акролеиновой пробы, эллаидиновой пробы, определением йодного числа.

Литература: [2, гл. XV, § 173]; [6 - гл. III, §§ 27-28].

## 9.3. Рабочее задание

### 9.3.1. Акроленовая проба

Данный анализ основан на разложении жира (масла) до акролеина при нагревании по следующей схеме:



Получите у преподавателя вариант рабочего задания в соответствии с табл.

2

Возьмите 1г исследуемого жира (масла), поместите в пробирку, добавьте 2 г гидросульфата калия  $\text{KHSO}_4$  и нагрейте на горелке. Обнаруживают акролеин по резкому запаху и раздражению слизистой оболочки глаз. Образовавшийся акролеин (непредельный альдегид) свидетельствует о склонности жира (масла) к самовозгоранию.

На основании результатов эксперимента сделайте вывод о том, склонен ли исследуемый жир (масло) к самовозгоранию.

Таблица 2

### Состав жиров и масел

Номер варианта	Жиры и масла	Глицериды кислот, % (масс.)				Йодное число
		пальмитиновой и стеариновой	олеиновой	линолевой	линолеиновой	
	<b>Жиры</b>					
1	Бараний	60	38	2	0	
2	Говяжий	60	40	0	0	
3	Свиный	46	50	4	0	
	<b>Масла</b>					
4	Подсолнечное	9	38	53	0	
5	Хлопковое	25	25	47	3	
6	Льняное	5	18	30	47	

### 9.3.2. Определение йодного числа

Йодным числом называется количество граммов йода, присоединяющееся в определенных условиях к 100 г жира. Определение йодного числа основано на

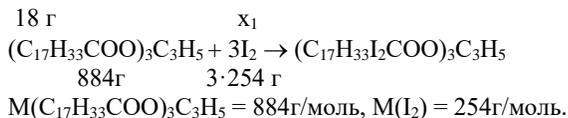
способности галогенов присоединяться к непредельным соединениям по месту разрыва двойных связей. При этом жирные ненасыщенные карбоновые кислоты переходят в производные насыщенного ряда. По количеству прореагировавшего йода количественно оценивают непредельность карбоновых кислот, входящих в состав жира (масла).

Чем больше йода прореагирует с навеской исследуемого вещества, тем выше его непредельность и, значит выше склонность к самовозгоранию. Склонными к самовозгоранию считаются масла с йодным числом больше 50.

### Пример расчета йодного числа

Определите йодное число льняного масла, состав которого указан в табл. 19.

**Решение.** Глицериды пальмитиновой и стеариновой кислот являются предельными, поэтому при низких температурах не присоединяют йод. Определим количество  $I_2$ , присоединяющегося к глицериду олеиновой кислоты:



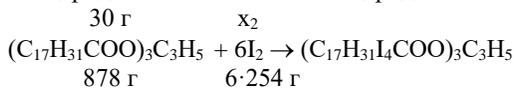
Составим и решим пропорцию:

$$884 \text{ г } (C_{17}H_{33}COO)_3C_3H_5 - 3 \cdot 254 \text{ г } I_2$$

$$18 \text{ г } (C_{17}H_{33}COO)_3C_3H_5 - x_1$$

$$X_1 = \frac{18 \cdot 3 \cdot 254}{884} = 15,5 \text{ г.}$$

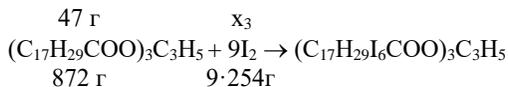
Аналогично определим количество  $I_2$ , присоединяющегося соответственно к 30 г глицерида линолевой и 47 г глицерида линоленовой и др. кислот.



$$30 \text{ г } (C_{17}H_{31}COO)_3C_3H_5 - 6 \cdot 254 \text{ г } I_2$$

$$878 \text{ г } (C_{17}H_{33}COO)_3C_3H_5 - x_2$$

$$x_2 = 52 \text{ г.}$$



$$872 \text{ г } (C_{17}H_{29}COO)_3C_3H_5 - 9 \cdot 254 \text{ г } I_2$$

$$47 \text{ г } (C_{17}H_{29}COO)_3C_3H_5 - x_3$$

$$x_3 = 124,3$$

Йодное число =  $x_1 + x_2 + x_3 = 15,5 + 52 + 124,3 = 191,8$  (г).

Йодное число = 191,8 г > 50, следовательно, льняное масло склонно к самовозгоранию.

Получите у преподавателя вариант задания из табл. 19. Рассчитайте Йодное число жира (масла), данного в вашем варианте.

Начертите в рабочей тетради табл. 19, внесите в неё данные всех вариантов (рассчитанных другими студентами) и сделайте вывод о том, какой из жиров (масел) наиболее склонен к самовозгоранию.

### 9.3.3. Определение кислотного числа

Кислотное число характеризует кислотность жира и измеряется оно количеством миллиграммов гидроокиси калия, необходимого для нейтрализации свободных жирных кислот, содержащихся в 1 г жира.

Кислотное число наряду с другими физико-химическими показателями характеризует качество масла. При хранении масла наблюдается гидролиз глицеридов. Который приводит к накоплению свободных жирных кислот, то есть к нарастанию кислотности. Повышенная кислотность масла указывает на снижение его качества.

Для определения кислотного числа навеску жира (масла) в 2 г помещают в коническую колбу и растворяют в 10 мл нейтральной смеси спирта и эфира (1:1). После растворения жира в колбу вносят 1-2 капли раствора фенолфталеина и титруют спиртовым раствором гидроксида калия КОН с концентрацией ( $C_m = 0,1$  моль/л) до слабо-розового окрашивания. Окраска после взбалтывания не должна исчезать 1 мин.

Кислотное число определяют по формуле:

$$\text{Кислотное число} = V \cdot T / a,$$

где V - количество (в мл) раствора КОН, израсходованное на титрование взятой навески жира; T - титр раствора КОН (в мг); a - навеска жира (в г).

## 9.4. Выводы

9.4.1. Перечислите основные методы определения склонности жиров и масел к самовозгоранию.

9.4.2. Объясните, почему растительные жиры более склонны к самовозгоранию, чем животные.

## 9.5. Выполните упражнения

9.5.1. Напишите уравнение реакции этерификации трехатомного спирта – глицерина стеариновой кислотой  $C_{17}H_{35}COOH$ . Назовите полученный продукт.

К каким природным соединениям он относится? Склонен ли он к самовозгоранию?

9.5.2. Составьте уравнение щелочного гидролиза сложного эфира, полученного в задании №1. Что представляет собой полученный продукт?

9.5.3. С глицеридом какой из нижеприведенных кислот будет при обычных условиях взаимодействовать I<sub>2</sub>: C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>COOH, C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>COOH, C<sub>17</sub>H<sub>33</sub>COOH? Напишите уравнение реакции.

## Лабораторная работа № 10 ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА

### 10.1. Цель работы

- 10.1.1. Повторить тему: «Гетерогенные дисперсные системы».
- 10.1.2. Изучить строение поверхностно-активных веществ (ПАВ) и механизм их действия.
- 10.1.3. Освоить методы получения ПАВ и их свойства.

### 10.2. Подготовка к работе

#### 10.2.1. Теоретические сведения

**Поверхностно-активными (ПАВ)** называются органические вещества, снижающие поверхностное натяжение ( $\sigma$ ) вследствие их адсорбции на границе раздела фаз.

Поверхностно-активные вещества имеют дифильное строение, то есть в молекулах ПАВ содержатся одновременно гидрофобная и гидрофильная группы. *Гидрофобной группой*, как правило, является углеводородный радикал, содержащий 10 – 18 атомов углерода. В качестве *гидрофильных групп* выступают –COOH, –COONa, –SO<sub>3</sub>Na, –OH, –NH<sub>2</sub>. На границе раздела фаз молекулы ПАВ располагаются так, что гидрофильная часть молекулы направлена к воде и растворена в ней, а гидрофобная – выталкивается из воды.

Обычно молекулы ПАВ изображаются следующим образом:

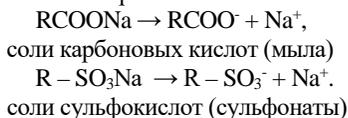


В зависимости от соотношения гидрофильной и гидрофобной групп каждое ПАВ характеризуется определенным гидрофильно-гидрофобным балансом (ГГБ).

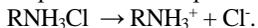
Истинная растворимость ПАВ мала. Но при некоторой концентрации – *критической концентрации мицеллообразования (ККМ)* – в растворе начинают образовываться агрегаты молекул – *мицеллы*, формирующие коллоидный раствор, и общая растворимость ПАВ резко увеличивается. ККМ является важнейшей характеристикой ПАВ. Величина ККМ связана с гидрофильно-гидрофобным балансом молекулы ПАВ.

ПАВ в соответствии с особенностями их строения и поведения в воде делятся на три основные группы: анионоактивные, катионоактивные, амфолитные и неионогенные.

**Анионоактивные ПАВ (АПАВ)** диссоциируют в воде, образуя отрицательно заряженные поверхностно-активные ионы, например:



**Катионоактивные ПАВ (КПАВ)**, диссоциируя в воде, образуют положительно заряженные поверхностно-активные ионы, например:



**Амфолитные ПАВ (АПАВ)** содержат одновременно анионо- и катионоактивные группы. В кислой среде эти ПАВ ведут себя как катионы, а в щелочной – как анионы:



**Неионогенные ПАВ (НПАВ)** – такие вещества, молекулы которых не способны к диссоциации. Дифильные молекулы НПАВ состоят из длинной углеводородной цепочки с несколькими полярными, но неионогенными группами, обычно гидроксильными или эфирными, например:  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m\text{OH}$ .

Суть действия ПАВ сводится к ориентированной адсорбции их молекул на границе раздела фаз, что приводит к изменению характера поверхности дисперсной фазы. На рис. 12 показана стабилизация поверхностно-активным веществом эмульсии типа «масло в воде» и «вода в масле».

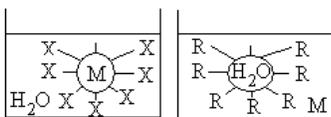


Рис. 12. Схема стабилизации эмульсии поверхностно-активным веществом

Поверхностно-активные вещества используются как моющие средства, стабилизаторы дисперсных систем, эмульгаторы, пенообразователи, смачиватели. Поверхностно-активные вещества находят широкое применение в строительстве для двух основных целей: во-первых, в качестве стабилизаторов для битумных эмульсий; во-вторых, в качестве промоторов адгезии между битумными вяжущими и минеральной составляющей асфальтобетонной смеси.

Литература: [1- гл. 6, § 6.3]; [2 - гл. X, § 105]; [8 - гл. 10, § 1-7].

### 10.3. Рабочее задание

#### 10.3.1. Омыление жиров щелочью (получение мыла)

В фарфоровую чашку поместите 3 г жира и 6-7- мл концентрированного раствора щелочи. Нагревайте смесь на песчаной бане 20 - 30 минут до кипения, часто помешивая палочкой. Время от времени подливайте в смесь дистиллированную воду взамен выкипающей, сохраняя первоначальный объём.

Через 20 минут после начала нагревания проверьте полноту омыления, для чего отлейте несколько капель смеси в пробирку, добавьте 5 мл дистиллированной воды и нагрейте раствор на спиртовке. Если проба растворяется в воде нацело, не выделяя капель жира, омыление можно считать законченным. В противном случае смесь жира и щелочи продолжайте нагревать ещё несколько минут, после чего снова проверьте полноту омыления.

Когда полное омыление будет достигнуто, добавьте в чашку при перемешивании палочкой 10-15 мл насыщенного раствора поваренной соли (NaCl), после чего дайте отстояться и остыть. На поверхности водного раствора всплывает слой мыла, затвердевающий при охлаждении, выньте его и используйте для следующих опытов.

Напишите уравнение реакции получения мыла. Определите характер групп молекулы мыла и класс мыла как поверхностно-активного вещества.

#### 10.3.2. Растворимость и обменные реакции мыла

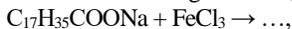
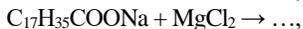
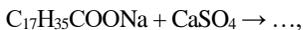
1. В водном растворе мыла часть молекул присутствует в свободном состоянии (истинный раствор), часть молекул агрегирует, т.е. сцепляется своими гидрофобными концами, образуя более или менее крупные агрегаты - мицеллы (коллоидный раствор).

Разбавленные коллоидные растворы - золи, концентрированные, в которых мицеллы контактируют друг с другом и образуют связнодисперсную систему - гели.

В две пробирки поместите ~ 0,2 г одного и того же мыла и добавьте в одну пробирку 1 мл, а в другую - 8 мл дистиллированной воды. Нагрейте обе пробирки при постоянном встряхивании до растворения кусочка мыла, затем охладите их в стакане с холодной водой.

Обратите внимание на состояние растворов в обеих пробирках. Что происходит с их содержанием при сильном встряхивании?

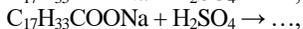
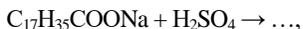
Полученный разбавленный раствор мыла разделите на три пробирки и добавьте в первую - раствор  $\text{CaSO}_4$ , в другую -  $\text{MgCl}_2$ , в третью -  $\text{FeCl}_3$ . Встряхните содержимое пробирок, отметьте изменение в них и сравните с поведением мыла в дистиллированной воде. Объясните происходящие процессы с помощью уравнений химических реакций. Какое значение имеют эти процессы на практике? Допишите уравнения реакций:



### 10.3.3. Выделение свободных жирных кислот из мыла

В пробирку помещаем 5 капель раствора мыла (раствор концентрированный), добавляем 1 каплю раствора серной кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и немного подогреваем на ад пламенем горелки. После чего, мы наблюдаем, что всплывает белый маслянистый слой свободных жирных кислот, водный раствор осветляется. Содержимое пробирки оставляем для следующего опыта (!).

Допишите уравнения реакций:



### 10.3.4. Доказательство неопределенности жирных кислот, входящих в состав мыла

В пробирку с выделенными жирными кислотами (см. опыт 10.3.3) добавляем пипеткой 3 капли бромной воды и энергично встряхиваем. Что происходит? Почему?

Допишите уравнения реакций:



## 10.4. Выводы

10.4.1. Отметьте, каким строением должны обладать молекулы вещества, чтобы проявлять свойства ПАВ.

10.4.2. Назовите основные направления использования ПАВ в строительстве.

10.4.3. В состав жирных кислот входят предельные или непредельные кислоты?

### 10.5. Выполните упражнения

10.5.1. Напишите уравнения реакций сульфирования насыщенных углеводородов, высших жирных спиртов и определите класс полученных таким способом поверхностно-активных веществ.

10.5.2. Графически изобразите адсорбцию ПАВ на границе раздела фаз вода-воздух.

10.5.3. Выберите правильный ответ: характерный для олеиновая кислота

1) относится к предельным одноосновным карбоновым кислотам;

2) обесцвечивает бромную воду;

3) образует простые эфиры.

10.5.4. Выберите правильный вариант ответа: с какими из предложенных веществ могут вступать в реакции как стеариновая, так и пальмитиновая кислоты?

1) водород;

2) медь;

3) глицерин.

10.5.5. Заполните схему и определите все неизвестные вещества: А, Б, В.

Триглицерид олеиновой кислоты  $\rightarrow$  А  $\rightarrow$  Б  $\rightarrow$  В

1      2      3

*Условия реакций:*

1. + NaOH;

2. + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>;

3. Реакция бромирования.

## Лабораторная работа 11 ИДЕНТИФИКАЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

### 11.1. Цель работы

11.1.1. Познакомиться с последовательным ходом идентификации органических веществ.

11.1.2. Освоить методы обнаружения функциональных групп.

11.1.3. Провести пробный учебный анализ по идентификации набора химических соединений.

### 11.2. Подготовка к работе

11.2.1. Повторите типичные химические свойства важнейших (изученных) классов органических соединений: углеводов, галогенпроизводных, кислородсодержащих и азотсодержащих соединений.

### 11.2.2. Теоретические сведения

До сравнительно недавнего времени идентификацию органических веществ можно было осуществить только с помощью систематического химического анализа: проведение предварительных испытаний, качественных реакций на функциональные и нефункциональные группы, получение различных производных. Широкое внедрение спектроскопии в органическую химию позволяет теперь составить представление о строении того или другого соединения на основании анализа его спектров: УФ, ИК, масс-спектрокопия, ЯМР и др. Наряду с этим широко стали применять и другие физические и физико-химические методы исследования: оптические, рентгеноструктурные, электрические, хроматографические и др.

Но, несмотря на развитие и внедрение в органический анализ современных, сложных аппаратурных методов, сначала следует провести предварительные испытания, чтобы определить, к какому классу относится исследуемое вещество: спирты и фенолы, альдегиды и кетоны, карбоновые кислоты и их производные, amino- и нитросоединения, углеводороды и галогенпроизводные. Принадлежность к определенному классу устанавливают с помощью элементарного и функционального анализа.

Качественный элементарный анализ позволяет определять, из атомов каких элементов построены молекулы органического вещества; количественный элементарный анализ устанавливает состав соединения и его простейшую формулу. Для установления истинной формулы определяют молекулярную массу изучаемого вещества.

При выполнении элементарного анализа органические вещества «минерализуют», то есть разлагают таким образом, чтобы углерод превратился в углекислый газ ( $\text{CO}_2$ ), водород в воду ( $\text{H}_2\text{O}$ ), азот в  $\text{NH}_3$  и так далее, а уже их определение проводят обычными методами аналитической химии.

Данных элементарного анализа недостаточно для отнесения вещества к определенному классу соединений, гомологическому ряду (явление изомерии). Эта задача решается с помощью функционального анализа, то есть определения наличия в соединении группировок, обладающих характерной реакционной способностью (функциональные группы):  $-\text{OH}$ ,  $>\text{C}=\text{O}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{NO}_2$  и другие. В функциональном анализе применяются химические, физические и физико-химические методы.

*Для качественных проб на функциональные группы выбирают реакции, при которых происходит изменение окраски, выпадение осадка, выделение газа. Большое значение при этом имеет избирательность и чувствительность реакций. Реакций, характерных только для какой-либо одной функциональной*

группы, известно немного, и для того, чтобы установить класс вещества, нужно проделать несколько качественных реакций. Вывод, сделанный на основании качественных проб и физико-химических данных, обычно подтверждают получением производных.

Очень часто вещества, подлежащие определению, не являются новыми неизвестными веществами, а были получены ранее и описаны в литературе. В этом случае нужно установить, что исследуемое вещество имеет физические и химические свойства, идентичные свойствам одного из ранее описанных веществ (идентификация).

Литература: [3 - гл. 16, § 16.1-16.3]; [4]; [5].

### **11.3. Рабочее задание**

#### **11.3.1. Предварительные испытания**

Получите у преподавателя комплект из нескольких контрольных веществ.

Первый этап работы заключается в выяснении того, к какому классу: углеводородам, спиртам, фенолам, альдегидам или кетонам, карбоновым кислотам относится каждое из предложенных веществ.

##### **11.3.1.1. Определение растворимости**

Налейте в шесть пробирок по 2 мл воды, диэтилового эфира, пропилового спирта, 5 %-ой соляной кислоты, 5 %-ой щелочи, 5 %-ого раствора углекислого натрия. Добавьте по 0,1 г исследуемого вещества в каждую пробирку и интенсивно встряхните. Если вещество не растворяется или плохо растворяется, то пробирку подогрейте. По растворимости разделите вещества на группы:

- в воде растворимы, в диэтиловом эфире нерастворимы или плохо растворимы низшие альдегиды и кетоны, низшие кислоты, многоатомные спирты, амиды, окси – и многоосновные кислоты;

- в диэтиловом эфире растворимы, в воде нерастворимы или труднорастворимы углеводороды, галогенпроизводные углеводородов, высшие спирты, большинство карбонильных соединений, аминов, диолов, карбоновых кислот и их производных;

- растворимы в воде и диэтиловом эфире низшие альдегиды и кетоны, низшие спирты, карбоновые кислоты, многоатомные фенолы, амины;

- труднорастворимы как в воде, так и в диэтиловом эфире высокомолекулярные соединения, производные высших кислот.

В разбавленной соляной кислоте растворяются все вещества, растворимые в воде, и кроме того вещества основного характера, то есть амины. Если одно или несколько веществ растворились в воде, то нужно, определить реакцию вод-

ных растворов (индикаторный метод). Кислую реакцию, имеют растворы карбоновых кислот и сульфокислот, а также нитрофенолов, а щелочную реакцию – только растворы аминов.

В спиртовые растворы добавляют несколько капель раствора 2,4 – динитрофенилгидразина и концентрированной серной кислоты.

Если при этом образуется осадок, то растворимое в спирте вещество является альдегидом или кетоном. Если вещество нерастворимо в щелочи, то оно, скорее всего, относится к спиртам, а если растворимо, то это фенол.

С раствором бикарбоната реагируют только карбоновые кислоты и фенолы, имеющие в кольце электроакцепторные группы (выделение  $\text{CO}_2$ ), то есть вещества сильнокислого характера. Принадлежность веществ к спиртам или фенолам устанавливают по реакции с хлорным железом. Данные исследования запишите в табл. 3.

Таблица 3

#### Результаты исследования растворимости анализируемых веществ

№ образца	Растворители						Предполагаемый класс соединения
	вода	эфир	спирт	кислота	щелочь	сода	
1	р при $t^\circ$	н	р		р		
2							
3							

Примечание: р- растворимо, р при  $t^\circ$  – растворимо при нагревании, н – нерастворимо.

#### 11.3.1.2. Проба на сожжение

Несколько кристаллов или капель вещества помещают на металлическую ложку и медленно сжигают в пламени горелки.

Ненасыщенные, ароматические углеводороды горят коптящим пламенем, алифатические – светящимся пламенем с небольшим выделением сажи. Кислородсодержащие вещества горят слабо светящимся пламенем.

Несгораемый остаток дает основание предположить, что в соединении присутствуют металлы или примеси неорганических соединений. Вещества, содержащие серу можно узнать по запаху оксида серы (IV)  $\text{SO}_2$ .

#### 11.3.1.3. Перманганатная проба (по Вагнеру)

В раствор исследуемого вещества прибавляют по каплям 2 % -ный раствор перманганата калия ( $\text{KMnO}_4$ ). Проба считается отрицательной, если обесцвечи-

вается только 1-3 капли раствора перманганата калия. Если присутствуют соединения, содержащие в радикале двойную (C=C) связь, альдегиды, муравьиная кислота, многоатомные фенолы, аминифенолы, то окраска перманганата калия исчезает и образуется коричневый хлопьевидный осадок оксида магния (IV)  $MnO_2$ .

#### 11.3.1.4. Реакция с бромом

К раствору исследуемого вещества прибавляют по каплям раствор брома в  $CCl_4$ . Красно-коричневая окраска брома исчезает в присутствии ненасыщенных соединений. Если обесцвечивание сопровождается выделением бромистого водорода (выделение пузырьков), это свидетельствует о том, что идет реакция замещения. В этих условиях к замещению водорода на бром способны фенолы и ароматические амины.

### 11.3.2. Обнаружение функциональных групп (качественные реакции)

Для подтверждения предположений и уточнения некоторых деталей строения вещества после предварительных испытаний следует провести с каждым образцом некоторые качественные реакции. Полученные результаты в виде внешних наблюдений и уравнений химических реакций запишите для каждого исследуемого образца.

#### 11.3.2.1. Реакции на альдегидную группу

- *С раствором Фелинга.*

Раствор Фелинга готовят непосредственно перед употреблением, смешивая равные количества раствора 17,3 г кристаллического сульфата меди ( $CuSO_4$ ) в 250 мл воды и раствора 25 г едкого натрия (NaOH) и 85 г сегнетовой соли (калиево-натриевая соль винной кислоты) в 250 мл воды.

Нагрейте ~ 50 мг исследуемого вещества с 3 мл фелинговой жидкости в течение 5 мин на водяной бане. Выпадает желтый или красный осадок закиси меди. Ароматические альдегиды не дают этой реакции.

- *С раствором Толленса (реакция серебряного зеркала).*

Реактив Толленса готовят из трех растворов: 1) 10 г нитрата серебра ( $AgNO_3$ ) в 100 мл воды, 2) 10 г едкого натра (NaOH) в 100 мл воды, 3) концентрированный водный раствор аммиака. Сначала смешивают первый и второй растворы, а затем добавляют третий раствор.

В чистой пробирке смешайте 50 мг исследуемого вещества с 3 мл свежеприготовленного раствора Толленса. На стенке пробирки должно образоваться серебряное зеркало, если этого не происходит, пробирку слегка нагрейте.

- *Общая реакция на альдегиды и кетоны.*

Концентрированный раствор гидросульфита натрия ( $\text{NaHSO}_3$ ) получают насыщением сернистым газом раствора 40 г  $\text{NaOH}$  в 150 мл воды. Конец насыщения определяют по отсутствию окраски фенолфталеина.

В пробирку к 3 мл насыщенного раствора гидросульфита натрия ( $\text{NaHSO}_3$ ) добавляют несколько капель раствора исследуемого вещества. Образуется осадок, если в соединении есть карбонильная ( $\text{C}=\text{O}$ ) группа.

### 11.3.2.2. Реакции на фенолы

- 50 мл исследуемого вещества растворяют в спирте, добавляют 2 мл воды и затем несколько капель 5 % - ого раствора  $\text{FeCl}_3$ . Присутствие фенола узнают по появлению зеленого, фиолетового или красного окрашивания. В случае *мета*- замещенных фенолов окраска при добавлении  $\text{FeCl}_3$  бывает менее интенсивной, а иногда и вообще не появляется. Проба с хлоридом железа более чувствительна в хлороформе, чем в водном растворе.

- С бромной водой фенолы образуют осадок моно-, ди- и трибромфенолов.

### 11.3.2.3. Качественные реакции на кислоты

Водный раствор кислоты дает кислую реакцию на лакмус, реакция сохраняется и после добавления капли 10 % -ого раствора соды, при дальнейшем прибавлении раствора соды наблюдается выделение углекислого газа ( $\text{CO}_2$ ).

## 11.4. Выводы

11.4.1. На основании проведенных предварительных испытаний и реакций на функциональные группы сделайте выводы о классе контрольных образцов и проверьте правильность выводов у преподавателя. При несовпадении выводов с заданием исследование необходимо повторить.

## 11.5. Домашнее задание

11.5.1. Определите присутствие в образцах первичного, вторичного и третичного спирта.

11.5.2. Отличите образец фенола, гликоля и высшего жирного спирта.

11.5.3. Как используя реакцию бромирования различить алкан, алкен, алкин и ароматический углеводород.

11.5.4. С помощью  $\text{KMnO}_4$  обнаружьте акриловую кислоту, этилбензол и пропиловый спирт.

11.5.5. Величина, зависящая от концентрации анализируемого вещества в

методе спектрофотометрии, называется ...

- |                             |                          |
|-----------------------------|--------------------------|
| 1) интенсивность излучения; | 2) длина волны;          |
| 3) интенсивность окраски;   | 4) оптическая плотность. |

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Данный лабораторный практикум содержит краткие теоретические сведения, вопросы для подготовки, описание методики выполнения лабораторных работ, выводы и домашние задания по каждой теме.

Выполнение лабораторных работ дает возможность студентам освоить приемы работы с органическими веществами.

Практикум поможет развить у студентов навыки самостоятельного, логического мышления, а также способность интегрировать полученные знания применительно к решению конкретных задач профессиональной деятельности, связанных с использованием органических веществ в строительной отрасли.

Чтобы работы проходили успешно необходимо перед их проведением освоить теоретические сведения. Подтверждением усвоения материала является выполнение домашнего задания, а также полнота и правильность выводов в конце каждой работы.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Артеменко, А.И. Органическая химия: учеб. для строит. спец. вузов / А.И. Артеменко.- 5-е изд., испр. – М.: Высшая школа, 2002. – 559 с.
2. Номенклатура органических соединений: метод. указания для студ. спец. 270104, 280101 / О.Б. Рудаков, Л.Г. Барсукова, С.С. Глазков, А.В. Калач. - Воронеж. гос. арх.-строит. ун-т. – Воронеж, 2009. – 40 с.
3. Коровин, Н.В. Общая химия: учеб. для техн. направ. и спец. вузов / Н.В. Коровин. – М.: Высшая школа, 2001. – 558 с.
4. Аналитическая химия. Химическая идентификация и анализ вещества: метод. указания к внеаудиторной самостоятельной работе и подготовке к интернет-тестированию для студ. 1-го курса всех спец. / Воронеж. гос. арх.-строит. ун-т; сост. О.В. Слепцова, О.Б. Кукина, О.Б. Рудаков. – Воронеж, 2011. – 38 с.
5. Справочник химика. Том 2. Основные свойства неорганических и органических соединений / под ред. Б.П. Никольского. – Л.: Химия, 1966. – 1168 с.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>Введение</b> .....	3
<b>Организация работы и ведение лабораторного журнала</b> .....	4
<b>Правила техника безопасности при работе в химической лаборатории</b> .....	5
<b>Лабораторная работа № 1. Качественный элементарный анализ органических соединений</b> .....	6
<b>Лабораторная работа № 2. Теория строения органических соединений. Номенклатура органических соединений</b> .....	8
<b>Лабораторная работа № 3. Предельные углеводороды</b> .....	12
<b>Лабораторная работа № 4. Непредельные углеводороды</b> .....	18
<b>Лабораторная работа № 5. Ароматические углеводороды (арены)</b> .....	22
<b>Лабораторная работа № 6. Спирты и фенолы</b> .....	28
<b>Лабораторная работа № 7. Альдегиды и кетоны</b> .....	37
<b>Лабораторная работа № 8. Карбоновые кислоты</b> .....	42
<b>Лабораторная работа № 9. Производные карбоновых кислот: жиры и масла</b> .....	49
<b>Лабораторная работа № 10. Поверхностно-активные вещества</b> .....	53
<b>Лабораторная работа № 11. Идентификация органических соединений</b> .....	58
<b>Заключение</b> .....	62
<b>Библиографический список</b> .....	64

**Учебное издание**

# **ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ**

Лабораторный практикум

Составители:

**Хорохордина** Елена Алексеевна

**Рудаков** Олег Борисович

Издается в авторской редакции

Компьютерный набор Е. А. Хорохориной

Подписано к изданию 10.2024.

Объем данных Мб

ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет»  
394006 Воронеж, ул. 20-летия Октября, 84