

УДК 547(075.8)

Затверджено на засіданні Вченої ради ПНТУ
імені В.Г. Короленка
(Протокол №14 від 30 червня 2023 року)

Укладач: кандидат хімічних наук, доцент кафедри хімії та методики викладання хімії Полтавського національного педагогічного університету імені В. Г. Короленка Кузнецова Тетяна Юріївна

РЕЦЕНЗЕНТИ:

Кандидат хімічних наук, доцент, В.Ю.Крикунова

Кандидат хімічних наук, доцент, В.І.Шинкаренко.

Кузнецова Т. Ю. Лабораторний практикум з органічної хімії : навчальний посібник. Полтава : ПНПУ імені В. Г. Короленка, 2023. 193 с.

Навчальний посібник містить матеріал для підготовки до лабораторних занять та самостійної роботи здобувачів освіти спеціальності 102 Хімія: теоретичні питання для самостійної підготовки студентів, методичні рекомендації до виконання лабораторних робіт з органічної хімії, завдання для самостійної роботи та список рекомендованої літератури для підготовки. Наведено опис лабораторних робіт з дисципліни «Органічна хімія». Для кожної роботи надано короткі теоретичні відомості, вказівки щодо виконання лабораторних робіт та оформлення звіту. Навчальний посібник містить рекомендації щодо організації самостійної роботи студентів.

© Кузнецова Т.Ю., 2023

© ПНТУ імені В.Г. Короленка, 2023

Лабораторна робота № 1

Тема: ТБ. Елементний аналіз в органічній хімії

Мета роботи. Практично ознайомитися з якісним аналізом органічних сполук.

Питання для підготовки:

1. Предмет органічної хімії та її роль у зміцненні матеріально-технічної бази нашої країни;
2. Історія розвитку органічної хімії та промисловості органічного синтезу;
3. Роль О.М.Бутлерова у створенні теорії будови органічних сполук

Теоретична частина

ПРАВИЛА З ТЕХНІКИ БЕЗПЕКИ ПРИ РОБОТАХ В ЛАБОРАТОРІЇ ОРГАНІЧНОЇ ХІМІЇ

1. Загальні положення

1. Усі співробітники і студенти несуть відповідальність за невиконання правил техніки безпеки і виробничої санітарії при виконанні хімічних робіт.

2. До роботи в хімічній лабораторії допускаються особи, які ознайомлені з правилами техніки безпеки

3. При виконанні всіх робіт треба бути максимально обережними, пам'ятати, що необережність, неухважність, недостатнє знання властивостей речовин і правил роботи з приладами, може бути причиною нещасного випадку. При використанні речовин, фізіологічні властивості яких Вам не відомі, поводитися з ними треба так, як з високотоксичними речовинами.

4. Не зберігати ніяких речовин у посуді без етикеток чи надписів.

5. Пити, приймати їжу в хімічній лабораторії категорично заборонено! Нюхати будь-які речовини в лабораторії слід обережно, не схилиючись над посудом і не вдихати на повні груди, а направляючи до себе пари чи газу рукою. Сильні отрути взагалі нюхати не можна.

6. Виносити з лабораторії реактиви, передавати їх стороннім особам категорично заборонено.

7. Більшість органічних речовин є леткими і горючими. Пари їх вибухонебезпечні. Тому нагрівання таких речовин треба проводити особливо обережно.

8. Усі працюючі в лабораторії повинні мати халати для захисту верхнього одягу від пошкоджень хімічними речовинами.

9. У лабораторії повинні бути протипожежні засоби: вогнегасник, ящик з піском, протипожежна ковдра.

10. Студенту забороняється працювати в лабораторії одному, а також у відсутності викладача чи лаборанта.

2. Вимоги безпеки перед початком роботи

1. Приміщення, в якому проводяться хімічні роботи (лабораторія, кабінет), повинно мати добре діючу витяжну шафу.

2. Хімічні лабораторії і кабінети повинні мати постійний приток свіжого повітря, що досягається шляхом природної вентиляції (відкриті вікна, квартирки)

3. Робочі місця повинні бути добре освітлені як природним, так і штучним освітленням

4. До робочих місць підведені газові пальники, які повинні мати загальний запірний кран. Перевірка стану газових пальників і кранів повинна проводитись систематично.

5. Робочі столи повинні бути покриті вогнетривким і антикорозійним матеріалом.

6. На робочому місці повинні знаходитись лише реактиви і посуд, необхідні для роботи. Не загромождайте столи сторонніми речами.

7. Не залишайте запалених пальників і ввімкнених ламп, ввімкнених нагрівальних приладів, виходячи з лабораторії, навіть ненадовго.

3. Вимоги безпеки під час виконання роботи.

1. При виконанні хімічних дослідів суворо дотримуйтесь вимог методики, яка описана в практикумі.

2. Виконувати можна лише ті досліди і спроби, які передбачені планом заняття.

3. Беручи речовину для досліду, треба уважно читати етикетку, а при найменшому сумніві наводити довідку або проводити перевірку.

4. Пробірку, в якій нагрівається рідина, слід тримати отвором вбік, а не до себе чи до сусіда. Рідина внаслідок перегрівання нерідко викидається з пробірки. Для попередження цього треба прогрівати весь вміст пробірки.

5. Будь який прилад перед дослідом повинен бути ретельно оглянутим і перевіреном. Неприпустимо проведення дослідів, під час яких виділяється газ, або відбувається нагрівання, в герметично закритому посуді.

6. Не нагрівати плоскодонних колб та іншого плоскодонного посуду на відкритому вогні, необхідно підкладати азбестові сітки або просто лист азбесту.

7. При виконанні особливо небезпечних дослідів користуйтеся засобами індивідуального захисту (гумові рукавички, окуляри тощо).

8. Подрібнення їдких лугів, натронного вапна, йоду, солей двохромової кислоти, солей аніліну та інших речовин, що дають отруйний газ або пил, а також всі маніпуляції з отруйними газами і парами, проробляти у витяжній шафі (або одягати протигаз).

9. При змішуванні речовин, що супроводжується виділенням тепла, користуватися тонкостінним або фарфоровим посудом, так як товстостінний хімічний посуд при нагріванні може тріснути.

10. Не запалювати водень та інші горючі гази без попередньої їх перевірки на чистоту в пробірці.

11. При збиранні приладів для дослідів з гарячими газами або парами використовувати запобіжні трубки з мідними сітками (для ацетилену брати залізну сітку).

12. Слідкувати, щоб в лабораторії не було витікання газу. При виявленні запаху газу:

- а) потушити всі пальники;
- б) не включати і не виключати електричний струм;
- в) закрити двері;
- г) відкрити вікна чи кватирки;
- д) перевірити, чи відкритий де-небудь газовий пальник, чи немає отвору в гумовій трубці чи газопроводі. Зупинити витікання газу.
- е) провітрити приміщення до повного зникнення запаху газу.

13. Користуючись газовим пальником слідкувати, щоб полум'я не проскакувало всередину пальника. Якщо таке трапилось, треба закрити кран і дати пальнику повністю охолонути, лише після цього знову запалити його.

14. При всіх дослідах, які можуть супроводжуватися вибухом, розбризкуванням чи розкиданням речовини, працювати особливо уважно, дотримуючись всіх мір безпеки:

- а) одягати захисні окуляри;
- б) в особливо небезпечних випадках демонструвати дослід за товстим склом.

15. При роботі з натрієм та калієм:

- а) одягати захисні окуляри;
- б) різати на сухому папері;
- в) остерігатися води, тримати пінцетом чи щипцями (у випадку необхідності можна брати сухими руками, змоченими гасом);
- г) повністю зрізати кірку і уважно видаляти всі включення, що не мають металевого блиску;
- д) обрізки одразу зібрати в банку з гасом.

16. При роботі з масляними і парафіновими банями оберігатися води. Невелика кількість води при нагріванні під шаром масла перегрівається, і відбувається вибух.

17. Треба бути надзвичайно обережними при роботі з горючими речовинами і рідинами, які легко займаються (сірковуглець, етери, бензин, вуглеводні тощо):

- а) не тримати на столі великої кількості (не більше 200 мл) горючих рідин;
- б) не розливати горючі рідини;
- в) не тримати їх біля вогню;
- г) не виливати в раковину;
- д) не гріти на відкритому вогні і у відкритому посуді, а тільки на водяній бані, користуючись зворотним холодильником.

4. Вимоги безпеки після закінчення роботи

1. Погасити газовий пальник, спочатку закрутивши гвинт на пальнику, а потім перекривши кран на робочому столі.
2. Відключити електроприлади, що використовувалися під час роботи.
3. Привести до порядку робоче місце: вимити посуд (пробірки, колби, стакани, чашки тощо), перекрити воду, витерти стіл.
4. Перевіривши, чи закриті всі банки з реактивами, поставити їх на місце.

5. Вимоги безпеки в екстремальних ситуаціях

1. У лабораторії повинні знаходитись медичні засоби на випадок опіків, порізів. При деяких дослідах повинна бути заздалегідь приготовлена протиотрута. Якщо будь-який реактив потрапить на шкіру, то, перш за все, потрібно змити реактив водою, а вже потім використовувати нейтралізуючі речовини. Особливо важливо швидко промити очі, якщо в них потрапив будь-який реактив. Можна промити очі під краном, а ще краще із звичайної промивалки з приєднаним наконечником.

2. Для нейтралізації кислот і лугів, що потрапили на тіло чи одяг, слід використовувати розчини соди, амоніаку, оцтової кислоти, борної кислоти.

3. У всіх випадках поранення – глибокого порізу, отруєння, серйозних опіків тощо необхідно терміново звернутися до лікаря, але насамперед треба допомогти потерпілому, використовуючи всі засоби індивідуальної першої допомоги.

4. При отруєнні газами треба швидко і щільно зачинити дверці витяжної шафи, в якій проводився дослід, припинити дослід, перекрити крани газових пальників, відкрити вікна і двері. Потерпілого швидко винести на повітря, розстебнути одяг, зняти пояс, облили груди, голову і обличчя холодною водою, піднести до носа потерпілого хустину чи вату, змочену нашатирним спиртом. Коли потерпілий опритомніє, дати йому міцного чаю. При неглибокому отруєнні хлором чи бромом необхідно дати понюхати суміш етилового спирту з нашатирним спиртом.

5. При отруєнні лугами (каустичною содою, нашатирним спиртом, поташем і т.д.) дати випити молока або соку лимона. Не давати блювотних засобів.

6. При отруєнні кислотами потерпілому давати пити воду з льодом, з тертою крейдою, золою, 1%-м розчином питної соди, борошно з водою. Не давати блювотних засобів і не промивати шлунок.

7. При отруєнні скипидаром і вуглеводнями потерпілому слід промити шлунок, викликати блювоту, дати понюхати нашатирний спирт, винести його на свіже повітря. В разі необхідності зробити штучне дихання.

8. У випадку пожежі використовувати протипожежні засоби, які є в лабораторії.

9. У випадку, коли спалахне горюча рідина (при розтріскуванні посуду), спокійно, без паніки:

- а) потушити пальник;
- б) відставити посуд з вогненебезпечними речовинами;
- в) прикрити полум'я рушником;
- г) якщо не потухне, то засипати його піском;
- д) якщо не потухне, то використати вогнегасник;
- е) якщо не потухне - викликати пожежну службу.

10. Якщо загориться одяг:

- а) не бігти;
- б) тушити полум'я, обгорнувши тіло ковдрою, пальто і т.п.

11. Фосфор та лужні метали, які загорілися, тушити піском.

ХІМІЧНИЙ ПОСУД І ЛАБОРАТОРНЕ ОБЛАДНАННЯ

У лабораторних умовах найчастіше використовують скляний посуд. Він стійкий до дії більшості хімічних реагентів, легко миється, і, що також важливо – прозорий. Скляним посудом не можна користуватися при роботах з фтороводнем і з розплавленим лугом, в ньому не можна нагрівати концентровані розчини лугу. Лабораторний посуд має порівняно невеликий коефіцієнт лінійного розширення, що дуже важливо при змінних температурах хімічного експерименту.

Для лабораторного посуду дуже часто використовують *боросілікатне скло*, яке відрізняється високою стійкістю до лугів і кислот. Це скло достатньо термостійке і може витримувати нагрівання до 190°C. Його використовують для виготовлення холодильників, дефлегматорів, колб для перегонки.

Покращений сорт лабораторного боросілікатного скла – скло *пірекс*. Поряд з високою хімічною стійкістю цей сорт лабораторного скла має менший коефіцієнт розширення порівнюючи із звичайним лабораторним склом, що дозволяє виготовляти з нього товстостінний посуд з підвищеною механічною міцністю. Воно витримує температуру нагрівання до 280°C.

Стакани виготовляють або з звичайного хімічно стійкого скла, або з тугоплавкого скла (термостійкі). Не можна нагрівати стакани з звичайного скла на відкритому полум'ї. Нагрівати можна лише на азбестовій сітці, або на водяній бані. Ємкість стаканів коливається від 50 до 2000 мл. Їх використовують для допоміжних робіт з органічними рідинами і водними розчинами різних сполук.

Пробірки бувають різної величини і діаметру. Звичайні лабораторні пробірки виготовляють з легкоплавкого скла, але в особливих випадках (при необхідності нагрівання до високих температур) з пірексу.

У хімічній лабораторії пробірки використовуються для проведення реакцій з різноманітними речовинами. При перемішуванні реактивів пробірку тримають за верхню частину великим, вказівним і середнім пальцями лівої руки, а вказівним пальцем правої руки легенько вдаряють по її нижній частині декілька разів. Не можна струшувати пробірку, закривши її пальцем, бо при цьому забруднюються речовини, що перемішуються, а

при проведенні дослідів з їдкими речовинами може бути травмована шкіра руки.

При нагріванні пробірки з реакційною сумішшю на відкритому полум'ї слід пам'ятати таке:

1. відкритий кінець пробірки повинен бути повернений в бік від людей, що працюють поряд;
2. перед локальним нагріванням пробірки її необхідно рівномірно прогріти по всій довжині;
3. для запобігання бурхливого скіпання і викидання реакційної суміші з пробірки, її слід обережно нагрівати у верхній частині полум'я до появи перших ознак скіпання, потім треба забрати її з полум'я і продовжити нагрівання гарячим повітрям; в міру необхідності пробірку можна на короткий час вносити в полум'я пальника.

Колби бувають плоскодонні, конічні, круглодонні і грушоподібні (рис.1). Плоскодонні і конічні колби звичайно використовують в якості приймачів при перегонці рідин, для приготування розчинів і кристалізації. Їх не можна застосовувати при нагріванні речовин до високих температур і використовувати при зниженому тискові. Круглодонні колби використовують для перегонки речовин, в тому числі і під вакуумом. Довжина і діаметр горла круглодонних колб можуть бути різними. Такі колби бувають двох-, тригорлими і т.д. Круглодонні колби з відвідною трубкою називають колбами Вюрца. Вони призначені для перегонки при атмосферному тискові. Для перегонки при зниженому тискові застосовують колби Кляйзена.

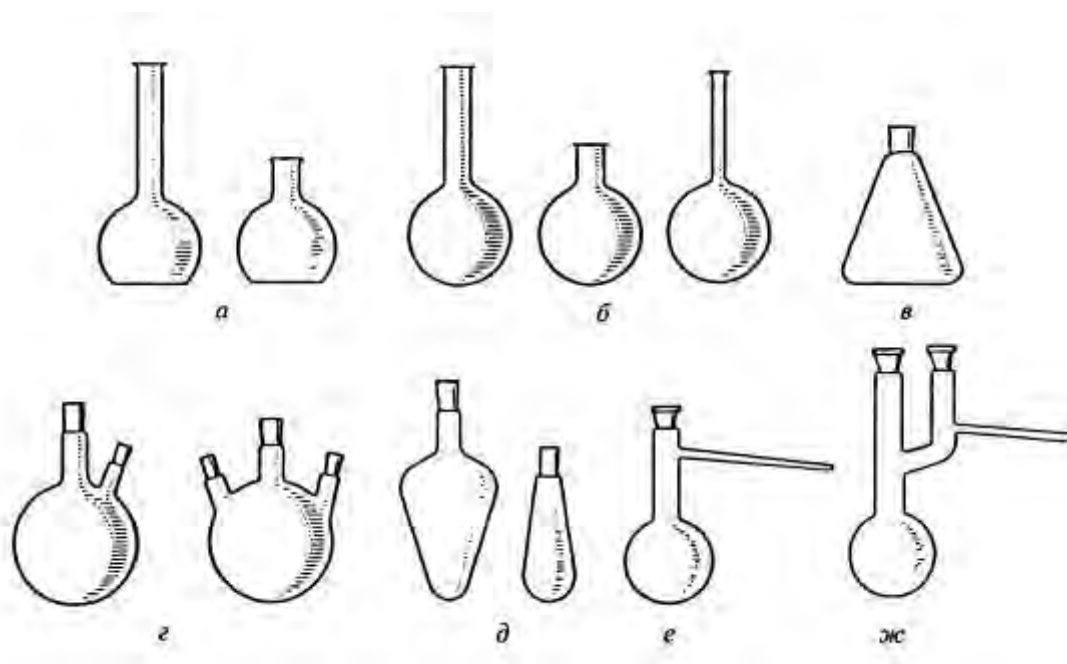


Рис.1.Колби:

а – плоскодонні; *б* – круглодонні; *в* – конічні; *г* – двох- і трьохгорлі;
д – грушоподібні; *е* – колба Вюрца; *ж* – колба Кляйзена

Холодильники (рис.2) служать для охолодження і конденсації парів, що утворюються при кипінні органічних рідин. Щоб уникнути втрат низькокиплячих компонентів, колби (а іноді і пробірки) наділяють *зворотними холодильниками*, де пари охолоджуються і конденсат вертається в реакційну суміш. При перегонці речовина конденсується в холодильник і відводиться в колбу-приймач. Такі холодильники називають *низхідними* (вони кріпляться під кутом до столу вбік приймача).

Найпростішим є *повітряний холодильник*, який являє собою довгу скляну трубку. Він годиться лише для роботи з висококиплячими рідинами, оскільки охолоджувальна ефективність повітря невелика. Повітряні холодильники можна використовувати для перегонки рідин, що мають температуру кипіння більшу ніж 150°C.

У *холодильнику Лібіха* для охолодження і конденсації парів використовується проточна вода. Його застосовують в якості низхідного холодильника для перегонки речовин з температурою кипіння менш ніж 160°C. В якості зворотного холодильника він малоефективний, так як має малу поверхню, що охолоджується. Більш ефективними в якості зворотних холодильників є *кулькові, змійовикові холодильники*. Найбільш ефективним вважається *холодильник Дімрота*.

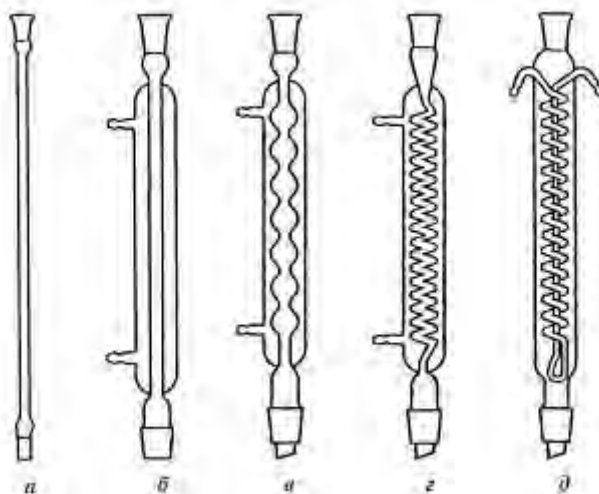


Рис.2. Холодильники:

а – повітряний; *б* – Лібіха; *в* – кульковий; *г* – змійовиковий; *д* - Дімрота

При роботі з холодильниками, в яких охолоджувальним засобом є вода, необхідно пам'ятати, що до водопровідного крану приєднується завжди нижній відросток оболонки холодильника, а верхній відводять у раковину. При цьому холодильник повинен бути повністю заповнений водою, і її циркуляція через оболонку холодильника не повинна припинятися, бо відключення холодильника під час роботи може привести до пожежи, або вибуху.

Лійки.(Рис.3) *Лійки для фільтрування* випускають різних розмірів – діаметром від 35 до 300 мм. Звичайні лійки мають рівну внутрішню стінку, але для прискороного фільтрування іноді застосовують лійки з ребристою внутрішньою поверхнею.

Лійки Бюхнера відрізняються від звичайних тим, що вони зроблені з фарфору і мають перегородку з отворами, на яку поміщають паперовий фільтр. Лійку вставляють в колбу Бунзена, з якої потім відкачують повітря.

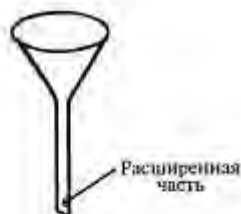


Рис. 3. Воронка

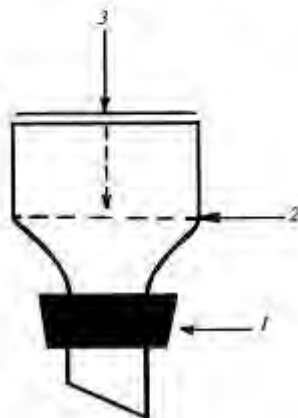


Рис.3. Лійки:

Угорі – лійка звичайна; внизу – лійка Бюхнера: 1.- пробка гумова під колбу Бунзена; 2.- перегородка з отворами; 3.- паперовий фільтр

Хлоркальційові трубки застосовують для захисту реакційної суміші від попадання в неї небажаних домішок із повітря (парів води, CO_2), а також від попадання в оточуюче середовище шкідливих речовин, що утворюються в процесі хімічної реакції. В хлоркальцієву трубку між двома ватними тампонами поміщають речовину-поглинач, який повин бути у вигляді гранул або грудочок. Речовиною-поглиначем може бути, наприклад, прожарений хлорид кальцію (якщо речовина, що поглинається – вода) або натронне вапно (речовини, що поглинаються – вода і CO_2).

Мірний посуд служить для виміру об'єму рідин. *Мірні циліндри* і *мензурки* придатні для виміру відносно великих об'ємів – від 5 до 2000 мл. *Бюретки* – прилади для виміру точних об'ємів рідини, що застосовуються переважно при титруванні. *Піпетки* відміряють найбільш точні об'єми – від 0,005 мл (для мікро піпеток) до 10-25 мл (для градуїрованих піпеток і піпеток Мора). *Мірні колби* застосовують для виготовлення розчинів точних

концентрацій. Вони мають тонке довге горло, на якому нанесена кільцева риска. При приготуванні розчину рівень рідини доводять до цієї мітки.

Кристалізатори – це низькобортні посудини, призначені для охолодження речовин при їх одержанні або кристалізації.

Ексикатори – це ємкості з товстостінного скла, що складаються з масивного корпусу і притертої до нього скляної кришки. Вони призначені для випаровування розчинів і висушування твердих речовин. Розрізняють звичайні і вакуум-ексикатори. Із останніх через трубку з краном за допомогою вакуум-насосів відкачують повітря. Речовину розміщують в ексикаторі в чашці Петрі. В якості осушувача застосовують прожарений хлорид кальцію, силікагель, оксид фосфору (V), натронне вапно, гідроксид натрію, сульфат магнію або натрію.

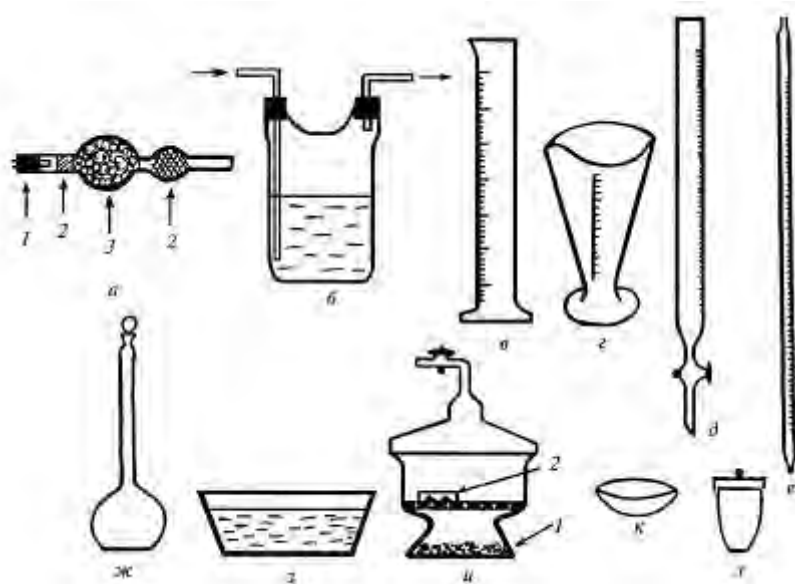


Рис.4.Лабораторне обладнання:

а – хлоркальцієва трубка (1 – пробка з трубкою, 2 – вата, 3 – поглинач);
б – промивна склянка (склярка Вульфа); *в* – мірний циліндр; *г* – мензурка;
д – бюретка; *е* – піпетка; *ж* – мірна колба; *з* – кристалізатор; *и* – ексика-
-тор (1 – осушувач, 2 – речовина, що висушується); *к* – фарфорова чашка
л – тигель

Фарфоровий посуд дозволяє вести прямий нагрів речовини до температури 1200°C. Недоліком цього посуду є його велика маса і непрозорість. *Чашки для випаровування* застосовують для нагрівання і випаровування різних розчинів. Цей процес можна проводити на відкритому полум'ї, але рівномірне випаровування зазвичай відбувається на азбестовій сітці або водяній бані. *Тиглі* застосовують для прожарювання різних речовин і для спалювання органічних сполук. З фарфорового посуду в хімічній лабораторії часто використовують стакани, ложки, шпателі і ступки.

Газові пальники (Рис.5) використовуються в хімічній лабораторії для нагрівання і прожарювання. Вони бувають двох основних типів: Бунзена і Теклю:

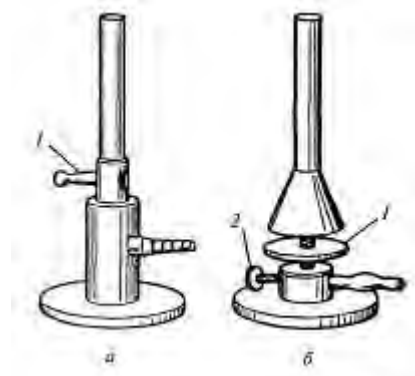


Рис.5. Газові пальники Бунзена (а) і Теклю (б):

1 – регулятор подачі повітря; 2 – гвинт, що регулює подачу газу

У залежності від доступу повітря, газові пальники можуть давати температуру полум'я від 500°C («холодне» світне полум'я) до 1500°C («гаряче» не світне полум'я). Найбільш висока температура (1540-1560°C) спостерігається у верхній частині полум'я. В нижній його частині температура досягає лише 300-520°C.

Нагрівальні бані. Пряме нагрівання на полум'ї газового пальника або на електричній плитці може призвести до місцевих перегрівів. Цього можна уникнути при використанні нагрівальних бань. В якості теплоносія в банях застосовують воду, повітря, пісок і масло.

Найпростішу *повітряну баню* можна одержати, якщо між полум'ям і колбою, що нагрівається, помістити азбестову сітку. *Пісочні бані* мають дуже велику теплову інерцію, що утруднює регуляцію температури. Найбільш зручними є *масляні* і *водяні бані*, так як вони забезпечують рівномірне нагрівання колби і завдяки незначній тепловій інерції дозволяють точно регулювати температуру реакційної суміші. Вибір бані визначається властивостями речовини або суміші, що нагрівається, а також температурою, необхідною для їх нагрівання. Водяні бані застосовують при нагріванні речовин до 100°C, масляні – до 150°C, пісочні – вище 400°C.

Необхідно пам'ятати, що водяні бані не можна використовувати при роботах з металевим натрієм і калієм.

Найбільш розповсюдженими елементами в органічних сполуках, крім Карбону, є Гідроген, Оксиген, Нітроген, Сульфур, Фосфор та галогени. Звичайні методи якісного аналізу не можуть бути застосовані для аналізу органічних сполук. Для виявлення Карбону, Нітрогену, Сульфуру та інших елементів органічну сполуку руйнують (мінералізують), при цьому більшість елементів переходить до неорганічних сполук. Наприклад, Карбон входить до складу карбон (IV) оксиду, Гідроген – до складу води, Нітроген – до складу Натрій ціаніду, Сульфур – до складу Натрій сульфідіду,

галогени – до складу Натрій галогенідів. Далі ці елементи відкривають звичайними методами аналітичної хімії.

Практична частина

Дослід 1. Визначення Карбону пробою на обвуглювання. (Тяга!)

Реактиви: цукор, папір, бензен, 1%-й розчин сульфатної кислоти, концентрована сульфатна кислота.

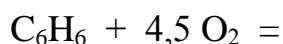
Обладнання: фарфорова чашка, фарфоровий трикутник, скальпель, хімічний стакан (50 мл), ступка з товчачиком.

Обвуглювання – найпростіша спроба для визначення карбону в органічних сполуках. Деякі органічні сполуки обвуглюються (чорніють) при прожарюванні, в інших випадках обвуглювання спостерігається при дії речовин, що відщеплюють воду, наприклад концентрованої сульфатної кислоти.

а) Розтирають в ступці 25 г швидкорозчинного цукру, додають 3 мл води і переносять в хімічний стакан. Потім при перемішуванні скляною паличкою додають 12,5 мл концентрованої сульфатної кислоти. Коли починається обвуглювання паличку виймають. Суміш здимається, чорний пористий «пиріг» піднімається вгору.

б) На білому чи фільтрувальному папері роблять надпис 1%-ним розчином сульфатної кислоти. При висиханні розчину надпис не видно. При обережному нагріванні паперу над полум'ям пальника ділянки паперу, що були змочені кислотою, обвуглюються – з'являється надпис.

в) У фарфорову чашку наливають 3 мл бензену і підпалюють його. Бензен горить кіптявим полум'ям, частина карбону виділяється у вигляді сажі. Завершіть рівняння реакції:

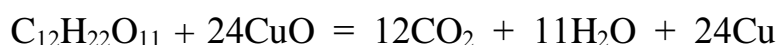


Дослід 2. Визначення Карбону і Гідрогену окисненням речовини Купрум (II) оксидом.

Реактиви: цукор (попередньо висушений), Купрум (II) оксид – порошок, вапнякова (або баритова) вода, безводний Купруму (II) сульфат – свіжопрожарений.

Обладнання: вигнуті газівідвідні трубки з пробками для пробірок, вата.

Окиснення органічної речовини Купруму (II) оксидом призводить до утворення оксиду карбону (IV) і води за рівнянням:



У суху пробірку з газівідвідною трубкою поміщають 0,2-0,3 г розтертого в порошок сухого цукру і 1-2 г оксиду Купруму (II). Вміст пробірки ретельно перемішують, зверху суміш засипають шаром Купруму (II) оксиду – приблизно 1 г. У верхню частину пробірки (під пробку) поміщають маленький жмуток вати, на який насипають невелику кількість

безводного сульфату купруму (II). Пробірку закривають пробкою з газовідвідною трубкою і закріплюють її горизонтально в лабораторному штативі. Вільний кінець газовідвідної трубки опускають в пробірку з вапняковою (баритовою) водою таким чином, щоб трубка майже торкалася поверхні розчину. Спочатку прогривають всю пробірку, потім сильно нагрівають ту частину, де знаходиться реакційна суміш.

Відмітьте, що відбувається з вапняковою водою. Чому Купруму (II) сульфат змінює забарвлення?

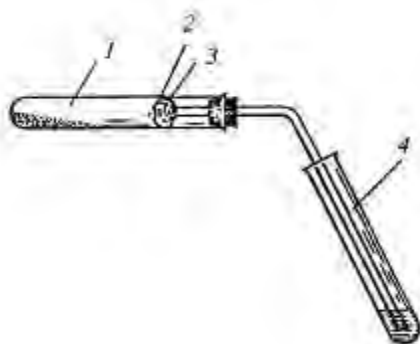


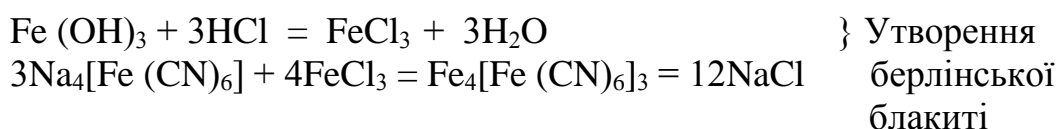
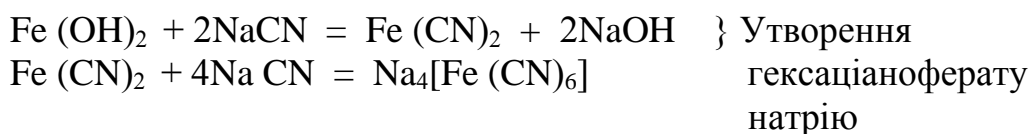
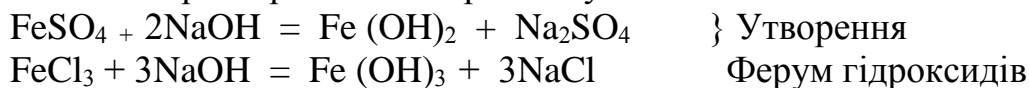
Рис.1. Прилад для одночасного визначення карбону і гідрогену в органічній речовині: 1 – суха пробірка із сумішшю сахарози і оксиду Купруму (II); 2 – вата; 3 – безводний сульфат Купруму; 4 – пробірка з вапняковою водою

Дослід 3. Відкривання Нітрогену сплавленням речовини з металевим натрієм. (Тяга! Захисні окуляри!)

Реактиви: сечовина, металевий натрій, 5%-й розчин Феруму (II) сульфату, 1%-й розчин Феруму (III) хлориду, 10%-й розчин хлоридної кислоти, етиловий спирт.

Обладнання: фільтрувальний папір, лійки, скальпель, пінцет.

Принцип методу полягає в тому, що при сплавленні з металевим натрієм органічна речовина розкладається, а Нітроген, що містився в ній, утворює з Карбоном і Натрієм ціанід Натрію. Цю сполуку виявляють шляхом перетворення її в берлінську блакить:



У суху пробірку поміщають декілька кристалів сечовини ($\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2$) і шматочок (з сірникову головку) металевого натрію. Нижню частину пробірки нагрівають до появи спалаху. (Захисні окуляри!). Пробірку нагрівають на сильному вогні і зразу ж опускають в хімічний стан з 10-15 мл дистильованої води, легенько постукуючи по дну стакана. При цьому пробірка тріскається і вода попадає в пробірку (Обережно! Можливий

повторний спалах!). Розчин, що утворився в стакані фільтрують через паперовий фільтр в чисту пробірку. До фільтрату додають 2-3 краплі 5%-го розчину FeSO_4 і 1 краплю 1%-го розчину FeCl_3 . Випадають осаді гідроксидів Феруму. Вміст пробірки перемішують і підкисляють розчином хлоридної кислоти. Осад суміші гідроксидів Феруму розчиняється і з'являється синє-зелене забарвлення.

Чому утворення берлінської блакиті відбувається в кислому середовищі?

Дослід 4. Відкривання Сульфуру сплавленням органічної речовини з металевим натрієм. (Тяга! Захисні окуляри!)

Реактиви: тіосечовина, металевий натрій, 2%-й розчин Плюмбум ацетату, 2%-й розчин Натрій нітропрусиду (свіже виготовлений), 10%-й розчин хлоридної кислоти.

Обладнання: фільтрувальний папір, лійки, скальпель, пінцет.

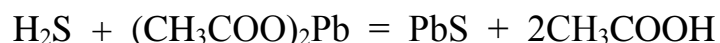
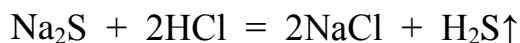
Сульфур відкривають в органічній сполуці подібно Нітрогену. Спочатку руйнують органічну сполуку сплавленням з металевим натрієм. При цьому Сульфур утворює з металевим натрієм Натрій сульфід (Na_2S). Далі відкривають сульфід-йон (S^{2-}) звичайними якісними реакціями.

Після фільтрування водного розчину його поділяють на дві частини.

а) До першої частини розчину додають 0,5 мл 2%-го розчину Натрій нітропрусиду. З'являється інтенсивне червоно-фіолетове забарвлення внаслідок утворення нової комплексної солі:



б) До другої частини розчину додають 2-3 мл 10%-ної хлоридної кислоти. Пробірку з реакційною сумішшю накривають клаптиком фільтрувального паперу попередньо змоченого розчином Плюмбум ацетату. Уміст пробірки обережно нагрівають на газовому пальнику. Через деякий час на фільтрувальному папері з'являється чорна пляма Плюмбум сульфиду:



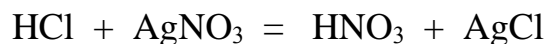
Дослід 5. Відкривання галогенів внаслідок руйнування речовини спалюванням. (Тяга!)

Реактиви: хлороформ, 1%-й розчин Аргентум нітрату.

Обладнання: фільтрувальний папір, стакан (150 мл), пінцет.

Хімічний стакан ополіскують дистильованою водою. Смушку фільтрувального паперу змочують хлороформом і підпалюють. (Тяга!); тримають над нею перевернутий догори дном вологий стакан. Після того, як папір згорить стакан перевертають і доливають в нього 2-3 мл дистильованої

води. Після цього додають декілька крапель розчину Аргентум нітрату. Утворюється білий осад Аргентум хлориду:



Дослід 6. Проба Бейльштейна* на галогени.

Реактиви: хлороформ, бромобензен, йодоформ і т.п.

Обладнання: мідний дріт довжиною до 10 см.

При прожарюванні органічної речовини з Купрум (II) оксидом відбувається її окиснення. Карбон при цьому перетворюється в карбон (IV) оксид, гідроген – у воду, а галогени

Завдання для самостійної роботи

1. Які з наведених нижче сполук відносяться до органічних? Відповідь мотивуйте.
 - а) KBr; г) MgCl_2 ; е) Na_2CO_3
 - б) CH_3OH ; д) CO; ж) CCl_4
 - в) H_2S ; е) C_2H_6 ; з) CH_3NH_2
2. Чому розділ хімії, що вивчає сполуки Карбону одержав назву «органічна хімія»?
3. Як Ви розумієте взаємний вплив атомів у молекулі?
4. Чому, на Вашу думку, кількість органічних речовин значно переважає кількість неорганічних?
5. Які українські вчені зробили вагомий внесок у розвиток органічної хімії?
6. Чим відрізняються органічні і неорганічні речовини?

Лабораторна робота № 2

Тема: Валентні стани атома Карбону. Основи електронної теорії органічних сполук. Основи конформаційного аналізу.

Мета роботи: Ознайомитися з будовою атому карбону та теорією електронних зміщень.

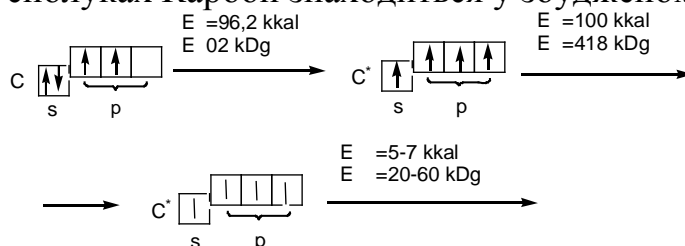
Питання для підготовки:

1. Валентні стани атому карбону;
2. Типи хімічних зв'язків, що їх утворює карбон, та їх характеристики;
3. Індуктивний ефект (+I та -I-ефекти): його рушійна сила та особливості впливу.
4. Електронодонорні та електроноакцепторні замісники за індуктивним механізмом.
5. Мезомерний ефект (+M та -M-ефекти): його рушійна сила та особливості впливу. Поняття спряження. Типи спряження. Електронодонорні та електроноакцепторні замісники за мезомерним механізмом.
6. Роль теорії електронних зміщень у поясненні реакційної здатності органічних сполук.

Теоретична частина

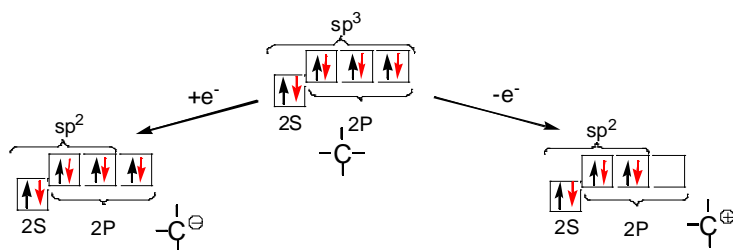
Атом карбону викликає у хіміків-органіків особливий інтерес. Всі без виключення органічні сполуки містять у своєму складі атоми (або атом) карбону. Деякі дослідники взагалі пропонували перейменувати органічну хімію в хімію Карбону. Положення Карбону у Періодичній системі елементів Д.І. Менделєєва обумовлює унікальні властивості цього елемента. Це єдиний елемент (за виключенням водню), у якого на зовнішньому електронному шарі кількість електронів дорівнює кількості орбіталей. Він може утворювати довгі і міцні карбонові ланцюги, утворювати подвійні і потрійні зв'язки як з другим атомом Карбону, так і з атомами інших елементів. Карбон утворює молекули різноманітної геометрії.

В своїх сполуках Карбон знаходиться у збудженому стані:



Збудження призводить до переміщення одного електрона з 2S-підрівня на вакантну орбіталь 2P-підрівня, завдяки чому ковалентні можливості атому Карбону подвоюються. Однак, перехід атому у валентний стан не зводиться лише до його збудження (промотування). При утворенні хімічних зв'язків електрони мають невизначену орієнтацію своїх спінів. Переорієнтація спінів також потребує значної затрати енергії.

Атом Карбону в сполуках може бути нейтральним, або мати заряд:



Електрони атому Карбону, що розміщені на зовнішньому електронному рівні (валентні електрони), знаходяться на різних орбіталях (S- і P-), бо (інша назва) – орбітальне.

У випадку розташування 4 електронів на 3 P-орбіталях і 1 S-орбіталі (А.), атом Карбону повинен утворювати два типи хімічного зв'язку. При цьому в молекулі метана три атоми гідрогена були б зафіксовані у просторі, а четвертий не мав би постійного розташування. Така модель повністю спростовується експериментом. Протиріччя між теорією і експериментом вдалося усунути Л.Полінгу і Ж.Слейтеру (1931 р.), які увели в науку поняття «гібридизації» валентних орбіталей.

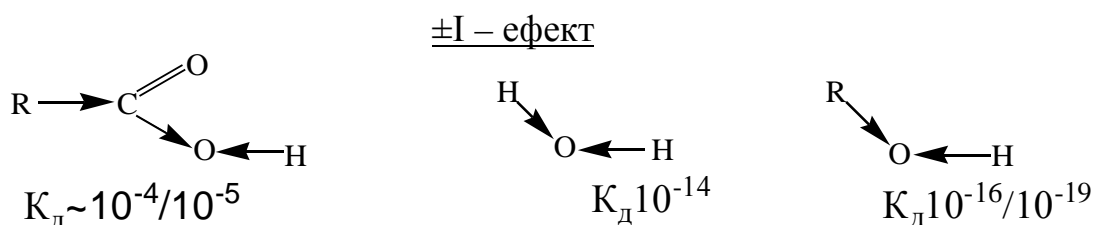
SP³- гібридизація (I валентний стан карбону) – тетраедрична;

SP²- гібридизація (II валентний стан карбону) – тригональна;

SP – гібридизація (III валентний стан карбону) – діагональна (лінійна).

Всі перераховані стани гібридизації характеризуються значно більш високими енергетичними рівнями валентним електронів, порівнюючі з вихідним, нульовим станом. Найбільш високий запас внутрішньої енергії карбон має в стані SP³-гібридизації.

ТЕОРІЯ ЕЛЕКТРОННИХ ЗМІЩЕНЬ

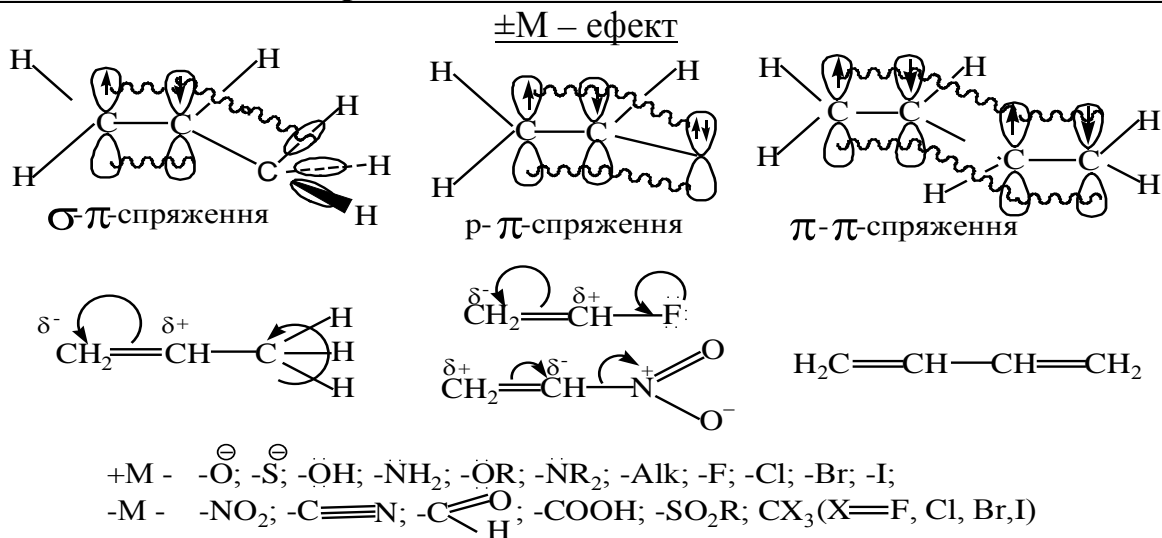


CH ₃ -COOH	1,82 · 10 ⁻⁵	CH ₃ CH ₂ CH ₂ -COOH	1,5 · 10 ⁻⁵
CH ₂ Cl-COOH	155 · 10 ⁻⁵	CH ₃ CH ₂ -CHCl-COOH	139 · 10 ⁻⁵
CHCl ₂ -COOH	5000 · 10 ⁻⁵	CH ₃ CHClCH ₂ -COOH	8,9 · 10 ⁻⁵
CCl ₃ -COOH	30000 · 10 ⁻⁵	CH ₂ ClCH ₂ CH ₂ -COOH	3 · 10 ⁻⁵

+I- -Alk; $\overset{\ominus}{\text{O}}$; $\overset{\ominus}{\text{S}}$; $\overset{\ominus}{\text{NH}}$; $\overset{\ominus}{\text{NR}}$; $\overset{\ominus}{\text{COO}}$

-I- $\overset{\oplus}{\text{NH}}_3$; -NO_2 ; $\text{-C}\equiv\text{N}$; -COOH ; $\text{-C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{matrix}$; -OH ; -OR ; NH_2 ; -F ; -Cl ; -Br ; -I

Рушійна сила $\pm I$ – ефекту – різниця в величинах електронегативності атомів. Особливості: передається по системі σ – зв’язків, затухає з ростом ланцюгу атомів; властивий принцип адитивності.



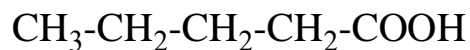
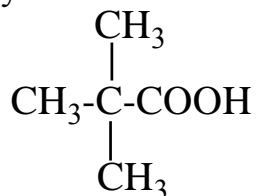
Рушійна сила $\pm M$ – ефекту – додаткова взаємодія π – орбіталей з σ -, p-, π -орбіталями. Особливості: передається по системі π – зв’язків; не затухає з ростом ланцюгу атомів.

Практична частина

Розв’язування задач.

1. Виходячи з принципу максимального розділення орбіталей, запропонуйте геометричну форму для:
 - а) трьох еквівалентних sp^2 – орбіталей.
 - б) двох еквівалентних sp – орбіталей.
2. Напишіть структури Льюїса для: а) Br_2 , б) CS_2 , в) C_2H_2 , г) C_2Cl_2 , д) H_2CO_3 .
3. Сполуки BF_3 і SF_6 не мають молекулярного дипольного моменту, не зважаючи на те, що вони мають полярні зв’язки. Поясніть цей факт.
4. Напишіть трьохмірне зображення для кожної з сполук, формули яких наведено нижче, і визначте, які з них будуть мати сумарний молекулярний дипольний момент і куди він буде направлений:
 - а) CHCl_3 ; б) CH_2ClBr ; в) CCl_4 ; г) $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}$; д) $\text{BrCH}=\text{CHBr}$ (дві відповіді)
5. Діетиловий етер $\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-C}_2\text{H}_5$ і н-бутанол $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-OH}$ однаково розчиняється у воді (~80г/л), але у спирта температура кипіння набагато вища ніж у етера (118⁰; 34⁰С відповідно). Яку роль в цьому відіграють водневі зв’язки.
6. Порівняйте і вкажіть відмінності в електронній будові атомів Карбону і Силіцію.
7. Чим обумовлена полярність σ і π – зв’язків?
8. Укажіть стрілками напрямком полярності зв’язків у молекулах:
 - а) F_2O б) $\text{CH}_3\text{-CH}=\text{CH-CH}_3$; в) $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{Cl}$, г) CH_3NH_2

9. Які продукти приєднання утворяться внаслідок взаємодії 1-нітро-1-бутену з:
 а) HBr; б) H₂O; в) CH₃OH; г) H₂S; д) HOCl;
10. Чому в сполуці CH₂=CH-X (де X=F, Cl, Br, I) електронодонорні властивості замісника зменшуються в ряду: F>Cl>Br>I?
11. Яка з двох ізомерних кислот буде мати більшу ступінь дисоціації? Чому?



12. Хімічні зв'язки Карбон-Оксиген і Бор-Флуор є полярними. Поясніть, чому сполуки CO₂ і BF₃ мають дипольний момент, що дорівнює нулю. Запропонуйте структурні формули цих сполук, які пояснюють відсутність дипольного моменту.

Завдання для самостійної роботи

1. Поясніть відмінність між основним і збудженим станами атома Карбону.
2. В яких валентних станах знаходиться атом Карбону в органічних сполуках? Чим вони відрізняються?
3. У чому полягає суттєва відміна гомолітичного і гетеролітичного розриву ковалентного зв'язку?
4. Що спільного і які відмінності мають σ- і π-зв'язки?
5. Назвіть основні характеристики ковалентних зв'язків.
6. Чи є подвійний зв'язок простою сумою двох одинарних зв'язків?

Лабораторна робота № 3.

Тема: Типи ізомерії органічних сполук.

Мета роботи. Практично ознайомитися з типами ізомерії органічних сполук.

Питання для підготовки:

1. Визначення ізомерії. Її класифікація.
2. Структурна ізомерія, її різновидності.
3. Геометрична ізомерія похідних алкенів і циклоалканів (*цис*-, *транс*- і *E*-, *Z*-номенклатури).
4. Оптична активність і оптична ізомерія. Енантіомерія і діастереомерія. (*R*-, *S*-номенклатура).
5. Основні поняття конформаційного аналізу.

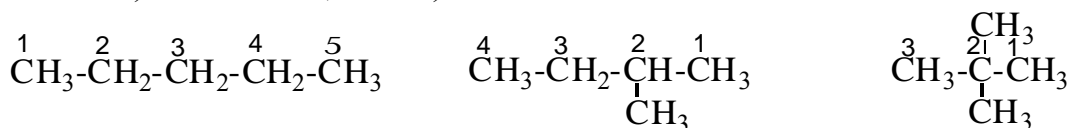
Теоретична частина

Під терміном **ізомерія** розуміють неідентичність молекул, що складаються з однакової кількості однакових атомів. Різним можливим ізомерам відповідає одна і та ж *брутто-формула*, яка відображує молекулярний склад і відповідає певній молекулярній масі.

Відкриття ізомерії було поштовхом для удосконалення уявлень про якісну специфіку різних індивідуальних сполук, оскільки знання тільки молекулярних формул для розкриття сутності цієї специфіки було явно недостатньо. Ізомерія обумовлена різницею хімічної будови молекул, що мають однаковий склад. Деякі різновидності ізомерії автоматично випливають з можливості побудови декілька структурних формул, виходячи з якогось заданого набору атомів різних елементів.

Існує декілька типів ізомерії. Найбільш поширеним типом є структурна ізомерія, яка в свою чергу поділяється на декілька видів.

1. Ізомерія карбонового скелету. Цей тип ізомерії впливає з можливості побудови різних (з різним ступенем розгалуженості) карбонових скелетів із деякого заданого числа n атомів карбону (при умові, що $n \geq 5$).

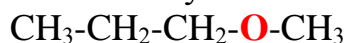


Кількість ізомерів зростає із збільшенням кількості атомів карбону (n) в молекулі:

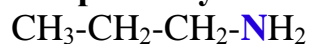
2. Ізомерія, що пов'язана з положенням гетероатому в ланцюгу.



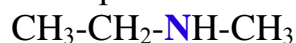
1-Бутанол



Метилпропіловий етер

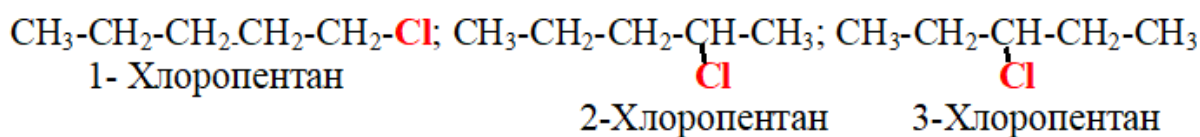


Пропіламін

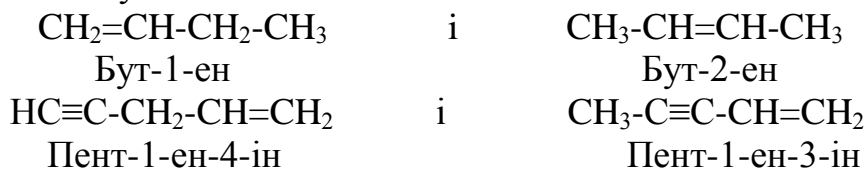


Етилметиламін

3.Ізомерія положення (замісників, кратних зв'язків тощо). Замісники можуть бути з'єднані з різними атомами карбонового скелету:



Сюди відноситься і ізомерія, пов'язана з різним розташуванням кратних зв'язків в карбоновому скелеті:

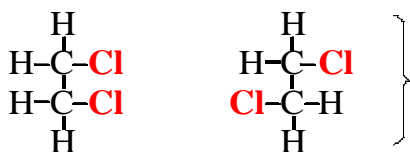


Всі розглянуті приклади відносяться до **структурної ізомерії**. Ізомери відрізняються один від другого порядком з'єднання атомів.

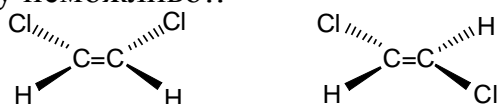
5.Геометрична ізомерія.

Коли порядок з'єднання атомів однаковий, але окремі структурні фрагменти по різному розташовані у просторі, мова йде про **геометричну ізомерію**.

Ця ізомерія обумовлена неможливістю обертання навколо C=C зв'язку.



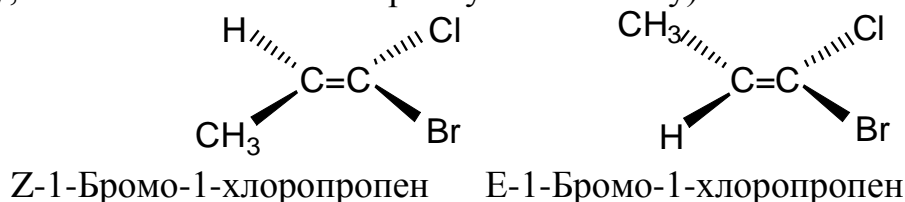
На відміну від попередніх сполук 1,2-дихлоретени є ізомерами. Ці сполуки не ідентичні і не можуть перетворюватися одна в другу, так як обертання навколо C=C зв'язку без розриву π -зв'язку неможливо!



цис-1,2-дихлоретен; *транс*-1,2-дихлоретен

Префікси *цис*- і *транс*- умовні, бо вони показують відносне розташування однакових (або подібних) замісників (найчастіше – атомів гідрогену). Якщо біля C=C зв'язку стоять декілька різних замісників треба застосовувати :

E-,Z-номенклатуру (це перші літери німецьких слів: *zusammen* – поряд і *entgegen* – навпроти). Для цього біля кожного атома карбону зв'язку C=C визначають старшинство замісників, беручи за основу атомні номери елементів, що входять до складу замісника (послідовно, починаючи від атому, зв'язаного з атомом карбону C=C зв'язку):



Якщо старші замісники розташовані в транс-положенні, перед назвою сполуки пишуть літеру *E*, якщо в цис-положенні – літеру *Z*.

Геометричні ізомери мають і циклоалкани. Поняття цис- і транс - в цьому випадку визначається відносно площини циклу:



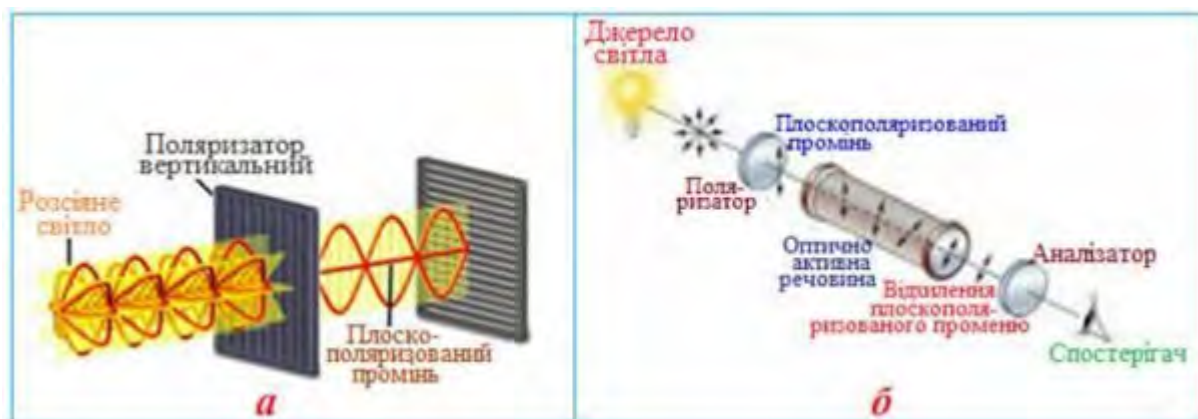
цис-1,2-Дихлорциклопропан *транс*-1,2-Дихлороциклопропан

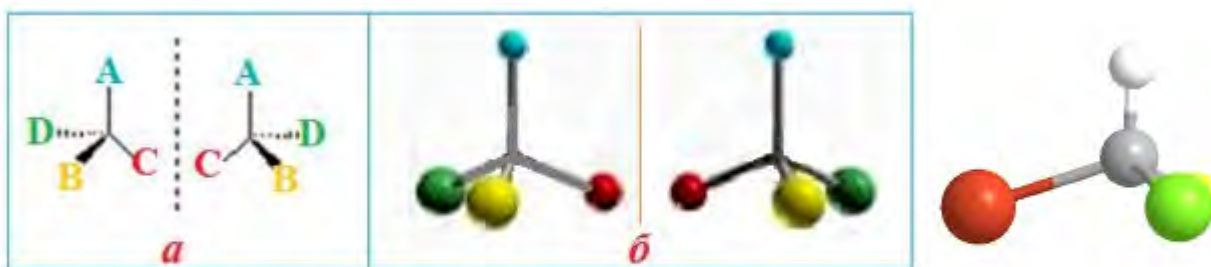
Дуже важливо пам'ятати: префікси *цис*- і *транс*- - відносні, а розташування замісників в просторі – абсолютне. Якщо біля одного і того ж атому Карбону (у першому валентному стані!) розташовано 4 різних замісника, (асиметричний атом Карбону), молекула стає асиметричною. Це обумовлює оптичну активність сполуки, тобто здатність її обертати площину поляризації світла в той чи інший бік.

6. Оптична ізомерія.

Оптична активність – здатність обертати площину поляризації світла, яка вперше була знайдена Луї Пастером. Енантіомери (оптичні антиподи, дзеркальні ізомери) – це пара оптично активних ізомерів, які відрізняються конфігурацією асиметричного атома вуглецю і мають протилежні за знаком, але однакові за величиною кути обертання площини поляризації світла. Енантіомери за звичайних умов не відрізняються між собою ні за фізичними, ні за хімічними властивостями

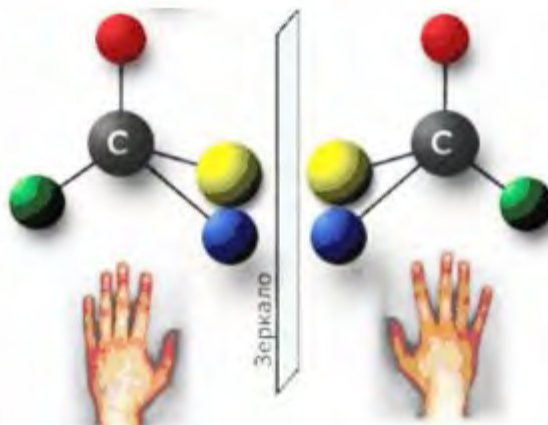
Оптична ізомерія або стереоізомерія зумовлюється наявністю в молекулі асиметричних атомів Карбону (в структурних формулах він позначається зірочкою: C*). Асиметричний атом C* – це sp³-гібридизований атом вуглецю, сполучений з чотирма різними за складом і будовою замісниками. Асиметричний атом має й іншу назву – хіральний центр (від грецького χείρ – рука), що наголошує на відсутності симетрії відносно лівого і правого боків (наприклад, хіральним є відображення об'єкту в ідеально плоскому дзеркалі, яке відрізняється від самого об'єкту).



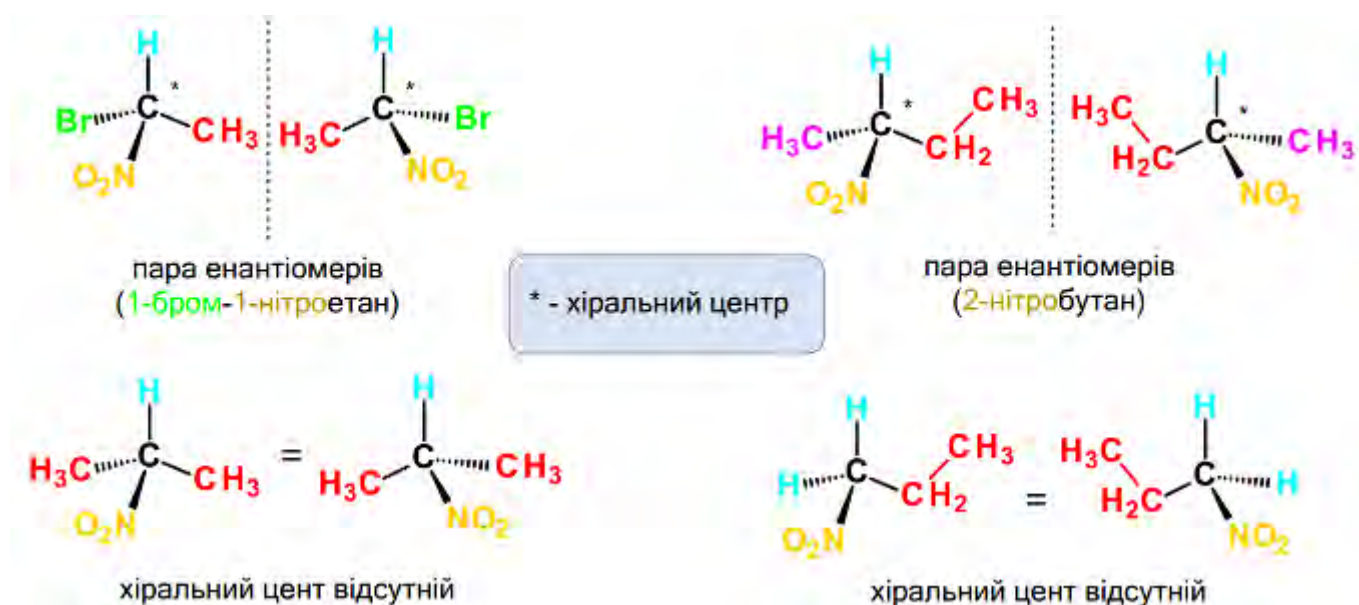


Дзеркальні зображення sp^3 -гібридизованого асиметричного (хірального) атома Карбону з чотирма різними замісниками А, В, С і D: а) графічна формула; б) кульково-стрижньова модель

Хіральність Хіра льність (від грец. χέρι — рука) — здатність будь-якого об'єкта мати своє дзеркальне відбиття, не тотожне оригіналу. Іншими словами об'єкт і його дзеркальне відбиття не можуть бути суміщені тільки обертанням і лінійним переміщенням; відсутність симетрії правої і лівої сторони об'єкта



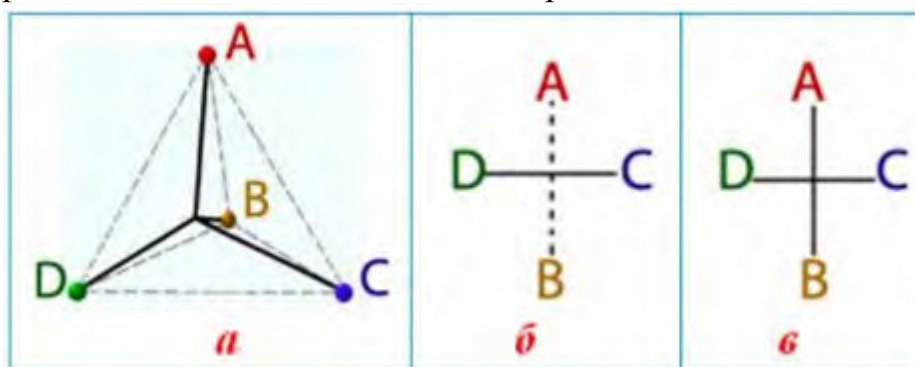
Хіральний центр



Проекційні формули Фішера

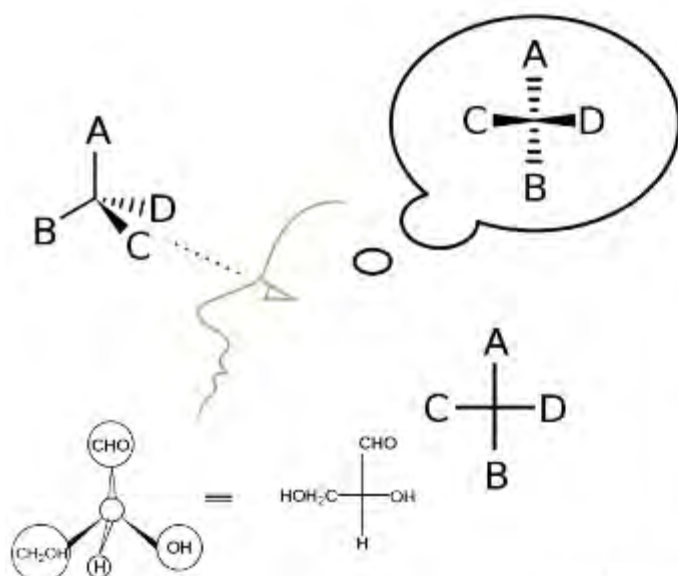
Для умовного зображення асиметричного атома Карбону на площині використовують проєкційні формули Фішера, які одержують шляхом проєктування на площину замісників – А, В, С і D, сполучених з асиметричним атомом С*. При цьому керуються такими правилами: • карбоновий скелет розміщують вертикально; • зверху записують старшу функціональну групу А; • хімічний символ самого асиметричного атома С* не записують, а лише позначають його у вигляді перехрещених ліній; • тетраедр орієнтують так, щоб хіральний центр знаходився на площині, причому вважається, що лівий (D) і правий (C) замісники розміщуються попереду від площини проєкції, а верхній (A) та нижній (B) – по вертикалі за площиною креслення.

Іноколи верхній та нижній замісники сполучають пунктирною лінією, щоб підкреслити їх віддаленість від спостерігача



Проекційні формули Фішера

Проекція Фішера (формула Фішера, 1891 рік) — спосіб зображення на площині просторової будови органічної сполуки, молекула якої містить один чи більше хіральних центрів.



Операції з проєкцією Фішера

Обертання формули у площині малюнка на 180°, дві перестановки замісників у одного хірального центру — не змінюють зміст формули Фішера.

Перестановка будь-якої одної пари замісників приводить до зміни конфігурації хірального центру.

Обертання у площині малюнка на 90° має сенс лише для формул молекул з одним хіральним центром і веде до зміни конфігурації (три перестановки). Дзеркальне відбивання формули (обертання на 180° з виходом із площини малюнка) змінює конфігурацію всіх хіральних центрів.

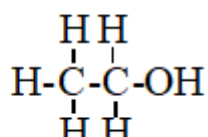
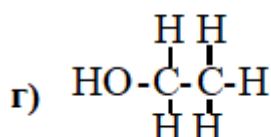
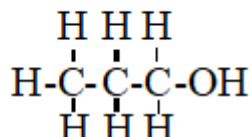
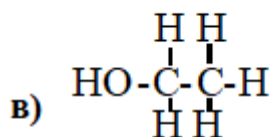
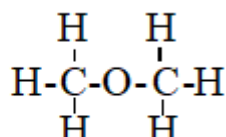
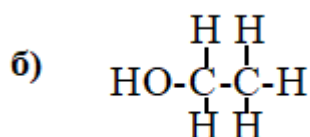
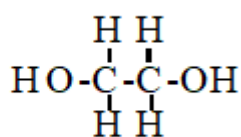
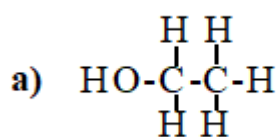
Рацемат

Оптично неактивна модифікація речовини, що містить асиметричні атоми і складається з однакових кількостей обох оптичних антиподів, називається рацемат. Інакше кажучи, рацемат – це суміш однакових кількостей оптичних ізомерів (рацемічна суміш), яка поводить себе як

індивідуальна хімічна сполука, що позбавлена оптичної активності і відрізняється за фізичними властивостями від кожного з антиподів. Тому, наявність у складі молекули асиметричного атома ще не є достатньою умовою оптичної активності речовини. У тому випадку, коли асиметричний центр виникає внаслідок реакції (наприклад, заміщення атомів Гідрогену в метиленовій групі CH_2 головного ланцюгу чи приєднання до подвійного зв'язку двох різних атомних груп), то імовірність утворення обох антиподних конфігурацій є однаковою, тому продукт реакції виявляється оптично неактивним, незважаючи на асиметрію кожної окремої молекули.

Практична частина

1. Які з наведених нижче пар сполук є ізомерами:



2. Які речовини називаються гомологами? Чим відрізняються між собою гомологи?

3. Обчисліть відносну густину бутану : а) за воднем; б) за повітрям.

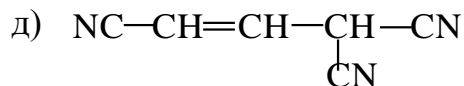
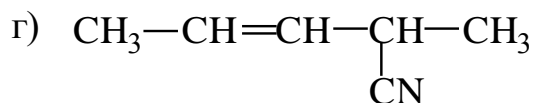
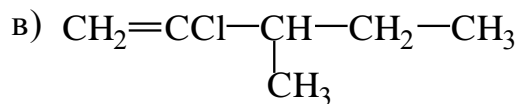
4. Скільки ізомерів має алкен складу C_5H_{10} ? Напишіть.

5. Напишіть структурні формули всіх ізомерів загальної формули $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{Cl}_2$ і назвіть їх за номенклатурою IUPAC.

6. Зразок технічного карбіді кальцію масою 1,2 г обробили водою. Ацетилен, що виділився, пропустили крізь бромну воду, взятую з надлишком. Внаслідок цього добуто тетраброметан масою 5,19 г. Визначте масову частку CaC_2 в технічному карбіді кальцію.

7. Які типи ізомерії можуть мати такі сполуки:





8. Напишіть структурні формули наступних гідроксилвмісних сполук та вкажіть які із них мають структурні ізомери:

1) 2-пропанол; 2) 2-метил-3-пентанол; 3) бутен-3-ол-2; 4) 2,3-диметил-2-бутанол; 5) 2-метилбутандіол-2,3; 6) 4,4-диметилпентен-1-3-ол; 7) пропін-2-ол-1; 8) 3-метил-2-пентанол; 9) 4-метил-3-гексанол; 10) 3-метил-1-метилпентанол.

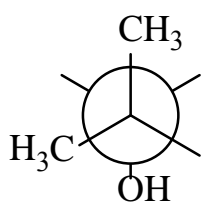
9. Виведіть молекулярну формулу вуглеводню, масова частка Карбону в якому становить 92,3%. Відносна густина вуглеводню за воднем – 13.

10. Напишіть всі можливі структурні формули для кожної з наведених нижче сполук, беручи до уваги валентність відповідних елементів (C – 4; O – 2; H – 1):

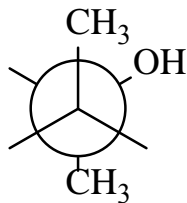


Завдання для самостійної роботи

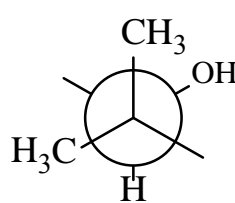
1. Визначте, скільки речовин зображено наведеними нижче формулами:



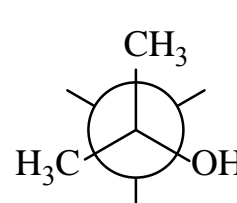
а)



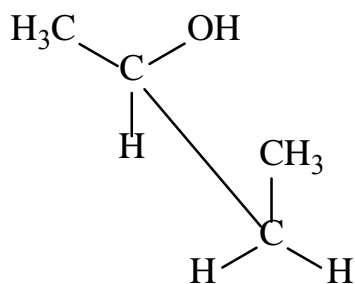
б)



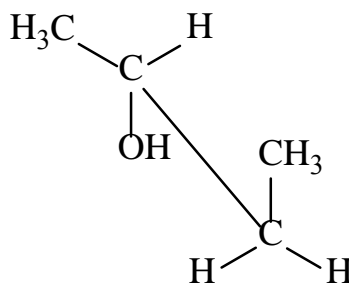
в)



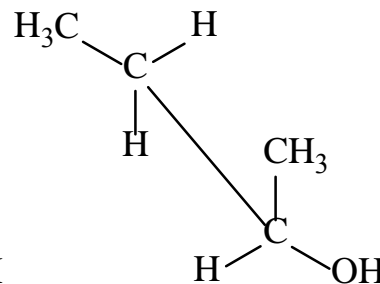
г)



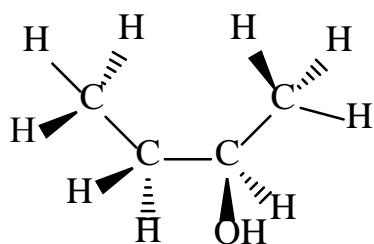
г)



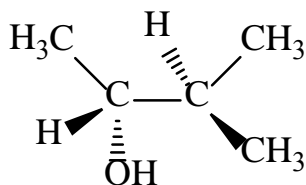
д)



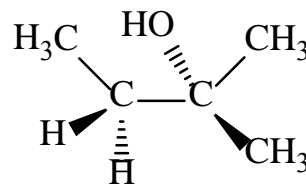
е)



є)



ж)



з)

Дайте їх назву за правилами IUPAC.

1. Напишіть структурні формули всіх ізомерів загальної формули $C_{10}H_{17}Cl_3$ і назвіть їх за номенклатурою IUPAC.
2. Визначте молекулярну формулу алкану, якщо відомо, що його пара в 2,5 раза важча, ніж аргон. (C_7H_{16}).
3. Який алкан (або алкани) з молекулярною масою 86 утворюють таку кількість монобромпохідних: а) два; б) три; в) чотири; г) п'ять?
4. Напишіть структурні формули для всіх ізомерів сполук, назви яких наведені нижче

а) дихлорциклопропани;	в) дихлорциклобутани;
б) хлор-1,1-диметилциклогексани;	г) трихлорциклобутани.

Лабораторна робота № 4.

Тема: Алкани. Галогенпохідні алканів.

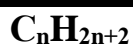
Мета роботи. Практично ознайомитися з хімічними властивостями алканів та їх галогенпохідними.

Питання для підготовки:

1. Гомологічний ряд алканів. Номенклатура. Ізомерія.
2. Методи синтезу алканів, розповсюдження їх в природі.
3. Хімічні властивості і застосування алканів.
4. Фізичні властивості алканів.
5. Ізомерія і номенклатура галогенопохідних алканів.
6. Способи одержання моно-, ди- та полігалогенопохідних алканів. Характеристика зв'язку C-Hal.
7. Хімічні властивості галогенопохідних алканів.
8. Застосування хлоро- і флуоропохідних у народному господарстві.

Теоретична частина

АЛКАНИ.

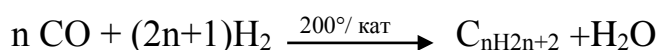


Способи одержання промислові:

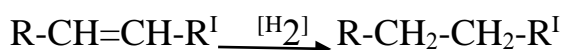
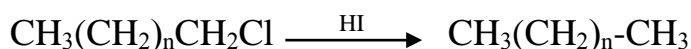
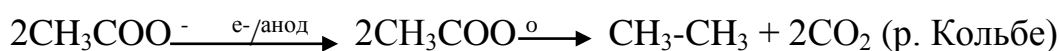
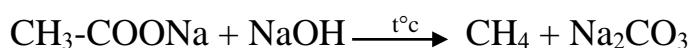
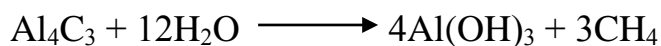
1. Фракційна розгонка нафти.
2. Гідрогенізація бурого вугілля.
3. Крекінг нафти



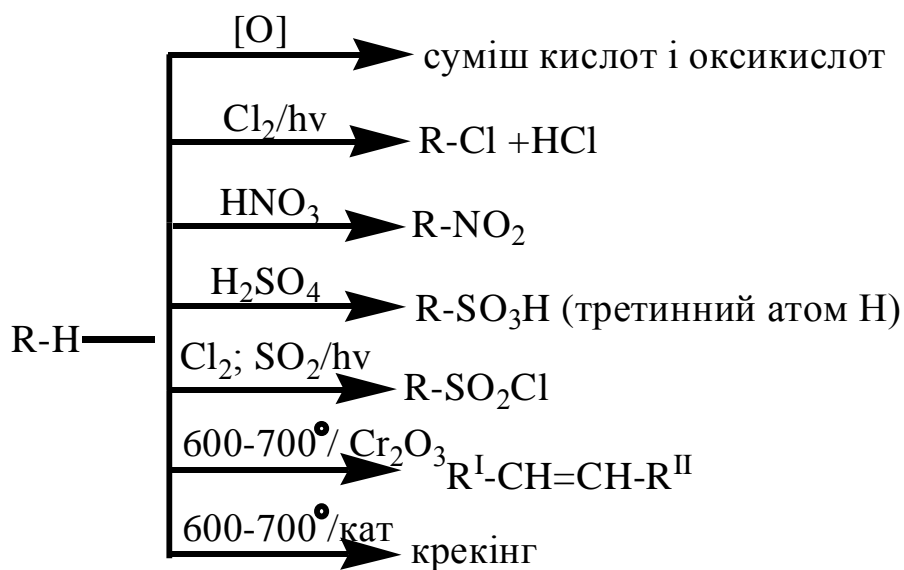
4. Синтез на основі CO:



Способи одержання лабораторні:



Хімічні властивості:



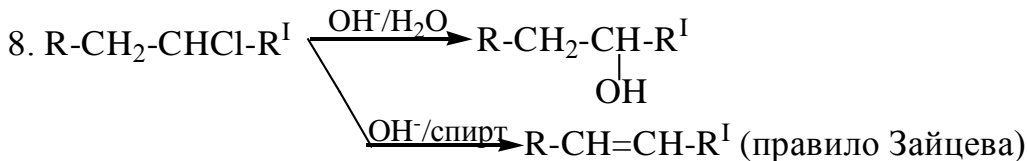
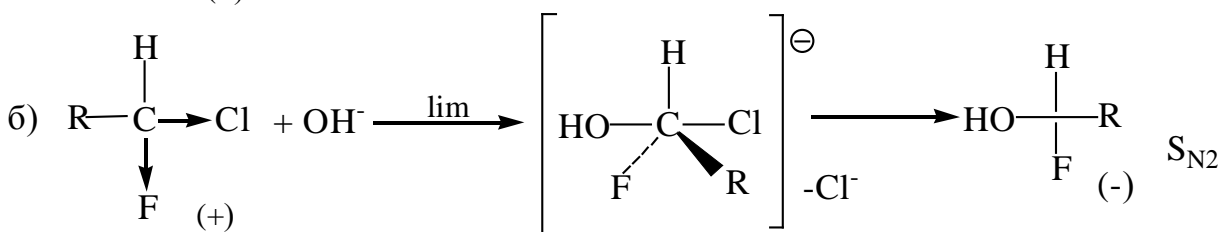
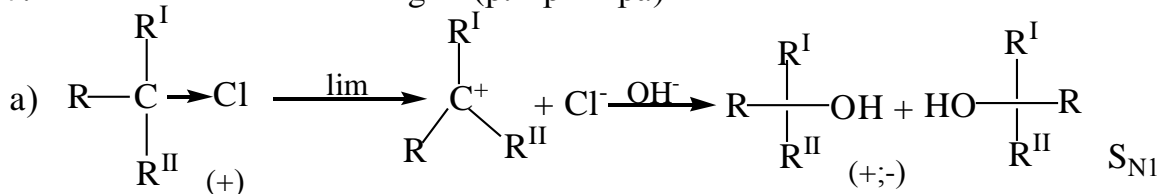
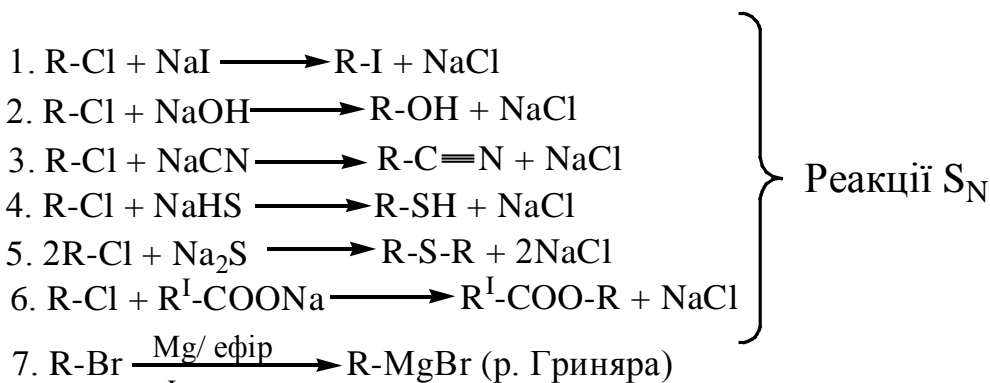
Фізичні властивості: C_1-C_4 – гази; $C_5 - C_{15-17}$ – рідини; $C_{18} >$ - тверді речовини. Безбарвні, $d < 1$; не розчинні у воді.

ГАЛОГЕНОПОХІДНІ АЛКАНІВ

Способи одержання:

- $R-\overset{\overset{O}{||}}{C}-R^I \xrightarrow{SF_4} R-CF_2-R^I$
- $R-OH \xrightarrow{SF_4} R-F$
- $R-H \xrightarrow{Cl_2/h\nu} R-Cl$
- $R-CH=CH_2 \xrightarrow{Br_2} R-CHBr-CH_2Br$
- $R-\overset{\overset{O}{||}}{C}-R^I \xrightarrow{PCl_5} R-CCl_2-R^I$
- $R-COOAg \xrightarrow{Br_2; t^\circ C} R-Br + CO_2 + AgBr$ (р. Хунсдикера)
- $R-OH \xrightarrow{HBr} R-Br$
- $R-Cl \xrightarrow{SbF_5} R-F$
- $R-Cl \xrightarrow{NaI/ \text{ацетон}} R-I$ (р. Фінкельштейна)

Хімічні властивості:



Фізичні властивості: Питома вага > 1 ; температури кипіння і плавлення вищі ніж у відповідних алканів.

Вправи.

1. Не враховуючи стереоізомерів, напишіть структурні формули всіх продуктів, що утворюються при монохлоруванні при $20^\circ C$ таких речовин: а) н-гексан, б) ізогексан, в) 2,2,4-триметилпентан.
2. Визначте молярну масу алкану, якщо відомо, що для його спалювання витратили 10 л кисню, внаслідок чого утворилося 6 л оксиду Карбону (IV). Який об'єм алкану прореагував? Напишіть брутто-формулу алкану.
3. Запропонуйте метод одержання 2,3-диметилбутану виходячи з пропену.
4. Який з ізомерів вуглеводня C_4H_{10} буде нітруватися за методом Коновалова?
5. Обчисліть процентний склад 1- і 2-хлорбутанів у суміші, яка одержується внаслідок вільнорадикального хлорування бутану. Так як реакцію проводять при кімнатній температурі, відносна реакційна здатність первинного, вторинного і третинного атомів Гідрогену 1:4:5 відповідно.
6. Останньою стадією в доказі будови алкана був його синтез за реакцією Вюрца з 1-хлор-3-метилбутану. Яка будова алкану?

Практична частина

Дослід 7. Одержання метану та його властивості.

Реактиви: безводний ацетат натрію і прожарене натронне вапно (1 : 2), дуже розведений розчин KMnO_4 , 5%-й розчин Натрій карбоната, бромна вода, бром.

Обладнання: газовідвідна трубка, до якої приєднана каучукова трубка з скляним наконечником, фарфорова чашка, кристалізатор, вигнута газовідвідна трубка.

а) Одержання і горіння метану. В суху пробірку насипають суміш для одержання метану (висота шару приблизно 4 см).Розміщують суміш таким чином, щоб метан, що утворився міг вільно виходити з пробірки. Закривають пробірку пробкою з газовідвідною трубкою і закріплюють її в штативі з невеликим нахилом в бік пробки. Прогрівають спочатку всю пробірку, потім сильно нагрівають ту її частину, де знаходиться реакційна суміш, починаючи знизу і повільно просуваючи пальник далі, щоб могли прореагувати нові порції суміші. Спочатку із пробірки витискується повітря, потім починається виділення метану. Метан підпалюють біля кінця газовідвідної трубки, він горить блакитним полум'ям.

Напишіть рівняння реакцій одержання метану з ацетату натрію і гідроксиду натрію і горіння метану.



Рис.2. Прилад для одержання метану

б) Відношення метану до бромної води і до водного розчину перманганату калію.

Уводять газовідвідну трубку в пробірку, що містить 3-4 мл бромної води і пропускають протягом однієї хвилини метан. Чи зникає забарвлення бромної води? Потім пропускають метан через розчин Калій перманганату. Що Ви спостерігаєте? Зробіть висновок щодо відношення метану до бромної води і розчину перманганату калію при кімнатній температурі.

в) Вибух суміші метану і повітря. Метан, що виділяється з газовідвідної трубки, можна зібрати методом витиснення води (рис.3). Витискують воду з пробірки на $\sim 1/10$ її об'єму, потім решту об'єму заповнюють повітрям виймаючи пробірку з кристалізатора з водою. Тримавши пробірку отвором донизу її обгортають вологим полотенцем і підносять отвором до полум'я газового пальника. Відбувається вибух внаслідок швидкого згорання метану. Поясніть співвідношення газу і повітря.



Рис.3. Прилад для збирання газу методом витиснення води

Дослід 8. Реакції з рідкими насиченими вуглеводнями.

Реактиви: рідкі насичені вуглеводні, 5%-й розчин Na_2CO_3 , 1%-й розчин KMnO_4 , концентрована сульфатна кислота, концентрована нітратна кислота, 5%-й розчин бром у чотирихлористому вуглєці, 25%-й розчин амоніаку, синій лакмусовий папір.

Обладнання: фарфорова чашка.

а) Відношення алканів до водного розчину перманганату калію. В пробірку наливають 1 мл одного з насичених вуглеводнів, 1 мл 5%-го розчину соди, потім по краплинам при струшуванні додають розчин KMnO_4 . Чи змінюється забарвлення перманганату калію?

Зробіть висновок щодо відношення алканів до водного розчину KMnO_4 .

б) Відношення алканів до концентрованої сульфатної кислоти. В суху пробірку наливають 1 мл насиченого вуглеводню і 1 мл концентрованої сульфатної кислоти. Вміст пробірки струшують протягом 2-3 хвилин.

Чи відбуваються які-небудь зміни? Чи розігрівається суміш? Зробіть висновки на підставі досліду.

в) Відношення алканів до концентрованої нітратної кислоти. В суху пробірку наливають 1 мл насиченого вуглеводню і 1 мл концентрованої нітратної кислоти. Суміш струшують протягом 2-3 хвилини.

Зробіть висновок щодо відношення алканів до концентрованої нітратної кислоти при кімнатній температурі.

г) Бромовання алканів (Тяга!). В суху пробірку наливають 1 мл насиченого вуглеводню і додають декілька крапель 5%-го розчину бром у CCl_4 . Вміст пробірки струшують при кімнатній температурі. (Чи зникає забарвлення бром у?). Потім суміш нагрівають на водяній бані. Забарвлення бром у поступово зникає, одночасно утворюється газоподібний бромоводень. Його визначають, по-перше, по змінінню кольору вологого синього лакмусового папірця, внесеного у верхню частину пробірки; по-друге, по утворенню туману, який виникає при внесенні скляної палички, змоченої в 25%-му розчині амоніаку, в пари, що виділяються з пробірки.

Напишіть рівняння реакції і розгляньте її механізм на прикладі бромовання 2-метилпентану (одержання монобромпохідного).

д) Горіння рідких алканів. В фарфорову чашку наливають 1 мл рідкого насиченого вуглеводня і підпалюють його.

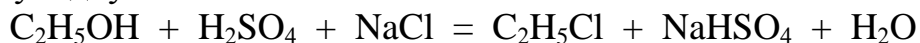
Поясніть, чому на відміну від метану рідкі вуглеводні горять кіптявим полум'ям. Обрахуйте процентний вміст Карбону і Гідрогену в метані, в октані. Напишіть рівняння реакції горіння метану і октану.

Дослід 9. Одержання хлороетану.

Реактиви: суміш етилового спирту і концентрованої сульфатної кислоти у співвідношенні 2:1 (за об'ємом), Натрію хлорид.

Обладнання: прямі газовідвідні трубки з відтягнутим кінцем.

У пробірку наливають 3 мл суміші етилового спирту і концентрованої сульфатної кислоти, додають 0,2 г розтертого в порошок Натрію хлориду. Пробірку закривають пробкою з прямою газовідвідною трубкою, яка має відтягнутий кінець, і дуже обережно нагрівають (рідина спінюється). Підпалюють хлороетан, що виділяється біля отвору газовідвідної трубки; він горить характерним полум'ям із зеленою каймою. Хлороетан при звичайній температурі – газоподібна речовина (т. кип. +12,4°C). Утворення хлороетану відбувається за схемою:



Дослід 10. Лужний гідроліз галогеноалканів.

Реактиви: брометан, 10%-й розчин Натрій гідроксиду, 1%-й розчин AgNO_3 , 20%-й розчин нітратної кислоти.

Обладнання: піпетки, зворотні холодильники до пробірок.

У пробірку наливають 0,5 мл бромоетану і 2-3 рази промивають його водою. Для цього до бромоетану додають 3-4 мл дистильованої води, струшують суміш і після розшарування зливають більшу частину води. До залишку в пробірці знову додають воду і промивання повторюють. Після цього додають 2 мл 10%-го розчину гідроксиду натрію, закривають пробірку пробкою з зворотним холодильником і струшують вміст пробірки. Потім при струшуванні доводять суміш до кипіння. (Кип'ятити не можна, бо бромоетан може випаруватися!). Після охолодження відливають приблизно 1 мл лужного розчину в іншу пробірку, підкислюють його 20%-м розчином нітратної кислоти і додають декілька крапель 1%-го розчину Аргентум нітрату. Утворюється осад Аргентум броміду.

Напишіть рівняння реакції лужного гідролізу бромоетану і запропонуйте її механізм.

Дослід 11. Одержання і властивості йодоформу.

Реактиви: етиловий спирт, йод, 10%-й розчин Натрій гідроксиду, 1%-й розчин AgNO_3 , 5%-й розчин амоніаку, 1%-й розчин перманганату калію, 20%-й розчин нітратної кислоти.

Обладнання: хімічні лійки, предметні скельця, мікроскоп, водяна баня.

При струшуванні розчиняють в пробірці 0,5 г йоду в 1 мл спирту. До спиртового розчину йоду додають 5 мл води (йод при цьому випадає в

осад), потім при струшуванні по краплях приливають 10%-й розчин Натрій гідроксиду до тих пір, поки не зникне бурий колір йоду і реакційна суміш не набуде світло-жовтого забарвлення. Надлишок луку неприпустимий, бо луг сприяє гідролізу йодоформу. Для прискорення реакції пробірку обережно нагрівають на водяній бані (70-80°C). При охолодженні випадає рясний осад йодоформу у вигляді світло-жовтих кристалів зі специфічним запахом. Осад йодоформу відфільтровують і кристалізують із спирту. Для цього осад переносять в суху пробірку, додають приблизно 1 мл спирту і нагрівають на водяній бані до повного розчинення йодоформу. Після охолодження у воді з льодом кристали, що випали відфільтровують і промивають невеликою кількістю дистильованої води. Краплю водної суспензії переносять на предметне скло і розглядають кристали під мікроскопом.

До невеликої кількості йодоформу приливають 2-3 мл 10%-го розчину Натрій гідроксиду. Закривають пробірку пробкою з зворотним холодильником і при струшуванні нагрівають суміш на водяній бані. В умовах досліду йодоформ гідролізується з утворенням іонів йоду і Натрій форміату (HCOONa). Для виявлення іонів йоду частину гідролізату підкислюють нітратною кислотою і додають декілька крапель Аргентум нітрату. При наявності йонів йоду випадає осад AgI .

Напишіть рівняння реакцій одержання йодоформу з етилового спирту, йоду і Натрій гідроксиду, а також гідролізу йодоформу в лужному середовищі.

Дослід 12. Кольорова реакція на галоформи.

Реактиви: хлороформ, бромформ, йодоформ, 10%-й розчин резорцину, 10%-й розчин Натрій гідроксиду.

У три пробірки наливають по 1 мл 10%-го розчину резорцину і по 5 крапель 10%-го розчину Натрій гідроксиду. У першу пробірку додають 5 крапель хлороформу, у другу – стільки ж бромформу, а у третю – дуже невелику кількість йодоформу. Суміші нагрівають. З'являється забарвлення.

Завдання для самостійної роботи

1. Напишіть структурні формули наступних сполук:

- | | |
|------------------------------|------------------------------|
| а) 2,2,3,3-тетраметилпентан; | д) 2,4-диметил-4-етилгептан; |
| б) 2,3-диметилбутан; | е) 2,5-диметилгексан; |
| в) 3,4,4,5-тетраметилгептан; | є) 2-метил-3-етилпентан; |
| г) 3,4-диметил-4-етилгептан; | ж) 2,2,4-триметилпентан. |

2. Які три назви має група вуглеводнів із загальною формулою $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$?

3. Чим обумовлена хімічна стійкість алканів?

4. Які речовини називаються гомологами? Чим відрізняються між собою гомологи?

5. Обчисліть відносну густину бутану : а) за воднем; б) за повітрям.

Лабораторна робота № 5

Тема: Спирти (одно-, двох- і трьохатомні).

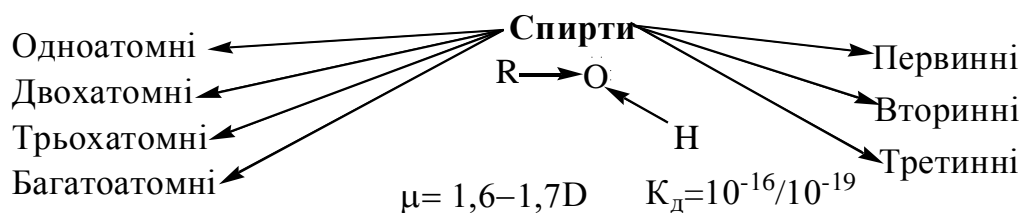
Мета роботи. Практично ознайомитися з хімічними властивостями спиртів.

Питання для підготовки:

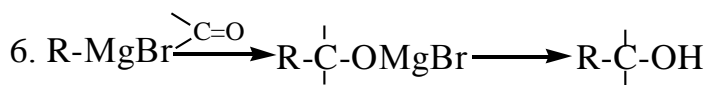
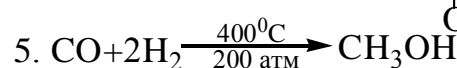
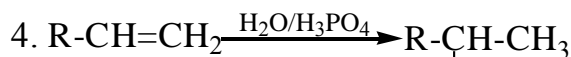
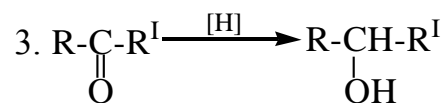
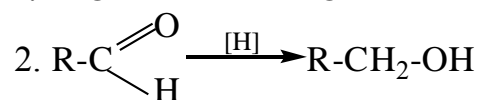
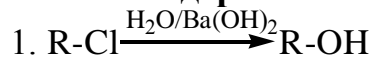
1. Гомологічний ряд спиртів. Номенклатура. Ізомерія;
2. Електронна будова спиртів. Водневий зв'язок у спиртах, їх фізичні властивості;
3. Способи одержання спиртів;
4. Хімічні властивості спиртів та їх застосування;
5. Багатоатомні спирти.

Теоретична частина

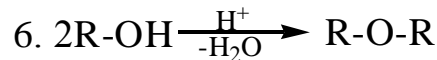
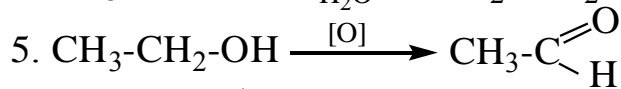
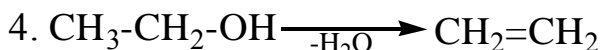
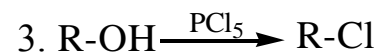
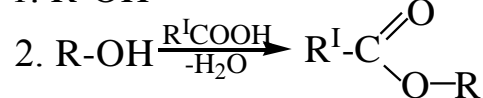
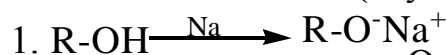
СПИРТИ (АЛКАНОЛИ, ДІОЛИ, ТРІОЛИ)



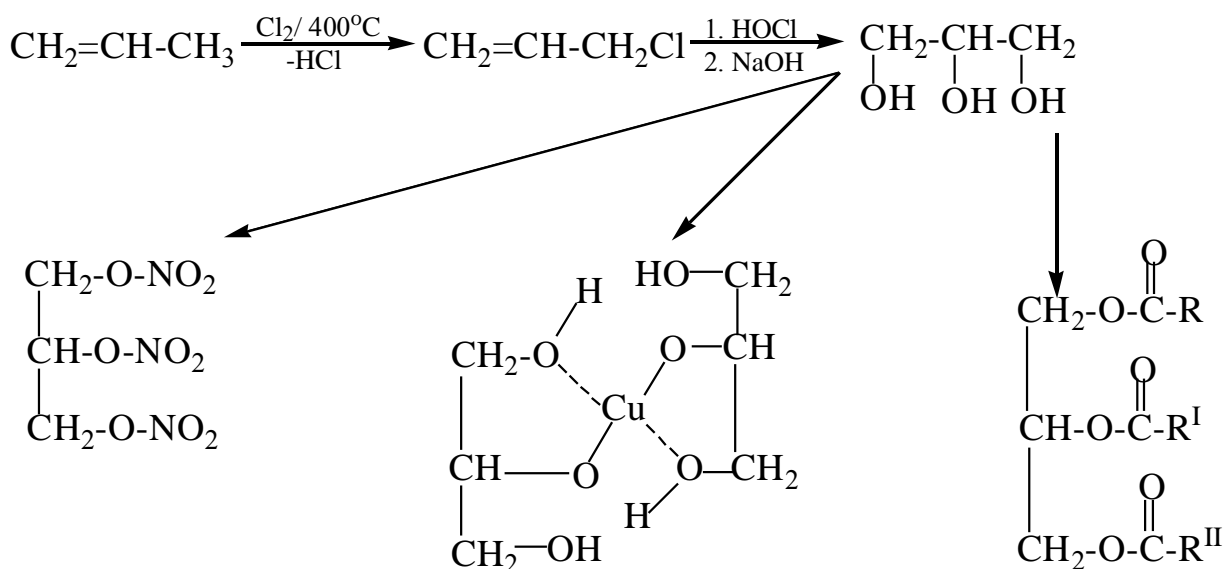
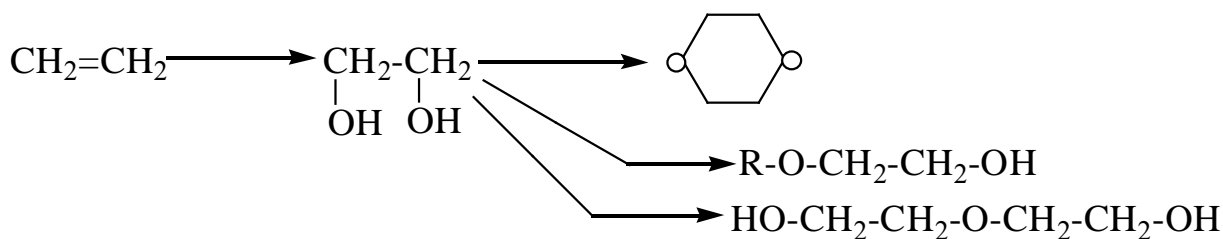
Способи одержання:



Хімічні властивості (обумовлені наявністю групи -O-H):



Діоли і тріоли



Вправи.

1. Напишіть схеми синтезу ізопропілового спирту: а) з олефіну; б) з алкілгалогеніду; в) за реакцією Гриньяра. Який метод використовується в промисловості? Чому?
2. Не враховуючи енантіомерії, напишіть структурні формули восьми ізомерних пентиллових спиртів $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$, назвіть кожний з них за номенклатурою IUPAC, відмітьте первинні, вторинні і третинні спирти. Укажіть серед них ізопентилловий спирт, н-пентилловий спирт і трет-пентилловий спирт.
3. Запропонуйте схеми перетворення пропену в такі сполуки: а) пропан-1-ол, б) пропан-2-ол, в) пропан-1,2-діол, г) ізоаміловий спирт.
4. Яка сполука утворюється внаслідок дегідратації гліцерину? Напишіть схему цієї реакції.
5. За допомогою яких реакцій з пент-1-ену можна одержати пентан-2-ол і пентан-1-ол?

Практична частина

Дослід 13. Розчинність спиртів, відношення їх до індикаторів, горіння.

Реактиви: спирти (метилловий, етиловий, пропіловий, бутиловий, аміловий), 1%-й спиртовий розчин фенолфталеїну, універсальний індикаторний папір, лакмусовий папір.

Обладнання: фарфорові чашки, лучинки.

а) У 4 пробірки наливають по 0,5 мл спиртів: етилового, пропілового, бутилового і амілового (або ізоамілового). Відзначають запах спиртів. В кожен пробірку додають по 1-2 мл води і вміст пробірок струшують.

Зробіть висновок щодо розчинності спиртів у воді.

б) З кожної пробірки скляною паличкою наносять по краплі розчину на синій і червоний лакмусовий папірець, на універсальний індикаторний папірець. У кожен пробірку додають 1-2 краплі розчину фенолфталеїну.

Чи змінюється забарвлення індикаторів?

в) У фарфорові чашки наливають по 2 мл спиртів, розташовуючи їх у порядку збільшення молекулярної маси. Підпалюють спирти лучинкою і порівнюють характер полум'я.

Поясніть дослід. Розрахуйте процентний вміст Карбону в спиртах, що використані для дослід. Напишіть рівняння реакцій горіння спиртів.

Дослід 14. Висолювання етилового спирту з його водного розчину.

Реактиви: етиловий спирт (ректифікат), калія карбонат (або тіосульфат кристалічний),

Обладнання: фарфорові чашки, піпетки, лучинки.

У пробірку наливають 2,5 мл етилового спирту і при струшуванні додають 2,5 мл води. Суміш розігрівається; 1-1,5 мл одержаного розчину відливають в фарфорову чашку і підносять до нього запалену лучинку.

Чи горить розведений спирт?

До залишку в пробірці додають приблизно 2 г порошкоподібного карбонату калію (або тіосульфату натрію), енергійно збовтують вміст пробірки і ставлять пробірку в штатив. Через деякий час в пробірці утворюється два шари. Верхній шар (етиловий спирт) піпеткою переносять в фарфорову чашку і знову підносять запалену лучинку. Чи загоряється спирт? Потім випробовують на горючість нижній шар.

Поясніть результати дослід.

Дослід 15. Утворення і гідроліз алкоголятів Натрію.

Реактиви: етиловий спирт (абсолютний), пропіловий спирт, аміловий спирт, металевий Натрій, 1%-й спиртовий розчин фенолфталеїну.

Обладнання: прямі газовідвідні трубки з відтягнутим кінцем.

У три сухі пробірки наливають по 2 мл спиртів: в першу – абсолютний етиловий, в другу – пропіловий, в третю – аміловий. В кожен пробірку вносять по шматочку (розміром з півгорошини) металевого натрію. Пробірки закривають пробками з газовідвідними трубками, кінці яких відтягнуті.

Чому для цього дослід не можна брати ректифікат, а треба брати абсолютний спирт? Відмітьте, в якій з пробірок реакція відбувається найбільш інтенсивно, а в якій – повільно.

Через 1-2 хвилини після початку реакції підпалюють біля отвору газовідвідної трубки газ, що виділяється. Якщо реакція етанолу з натрієм сильно уповільнилась, можна злегка підігріти пробірку.

Напишіть рівняння реакції спирту (R-OH) з металевим натрієм. Як розривається зв'язок O-H у цій реакції? Які властивості спиртів (основні, кислотні) проявляються в реакції з металевим натрієм? Чому спирти реагують з натрієм спокійніше ніж вода?

Додають в кожен пробірку по 1 краплі розчину фенолфталеїну. Чи змінюється забарвлення індикатора?

Доводять реакцію етанолу з натрієм до кінця. Для цього пробірку обережно нагрівають. (Шматочків натрію в пробірці не повинно бути!). Додають в пробірку 1-1,5 мл води і розчиняють в ній Натрію етилат. Якщо забарвлення не з'являється, додають 1 краплю розчину фенолфталеїну.

Напишіть рівняння реакції Натрій етилату з водою. Поясніть, чому з'являється забарвлення при додаванні фенолфталеїну.

Дослід 16. Взаємодія спиртів з реактивом Лукаса.

Реактиви: реактив Лукаса, спирти (пропіловий, ізопропіловий, третинний бутиловий).

У три сухі пробірки наливають по 0,5 мл спиртів: пропілового (первинного спирту), ізопропілового (вторинного спирту) і третинного бутилового спирту. Потім в кожен пробірку додають по 1,5 мл реактиву Лукаса, перемішують вміст пробірок і залишають стояти 1-3 хвилини.

Які зміни відбуваються в пробірках з первинним, вторинним і третинним спиртами? Який спирт вступає в реакцію з реактивом Лукаса і за яким механізмом? Напишіть рівняння реакції і розгляньте її механізм. Які властивості спиртів (основні чи кислотні) проявляються в цій реакції?

Дослід 17. Реакції окиснення спиртів.

Реактиви: етиловий і ізоаміловий спирти, хромова суміш, Калію перманганат кристалічний, концентрована сульфатна кислота.

Обладнання: піпетки.

а) Окиснення спиртів хромовою сумішшю. В дві пробірки наливають по 2-3 мл хромової суміші і по краплях при струшуванні додають в одну пробірку 0,5 мл етилового спирту (*Обережно!* Суміш сильно розігрівається!), а в другу – 0,5 мл ізоамілового спирту. Колір розчинів змінюється з оранжевого на зелений. Відчувається характерний запах відповідних альдегідів.

Напишіть рівняння реакцій окиснення хромовою сумішшю етилового спирту в оцтовий альдегід, а ізоамілового спирту – в ізовалеріановий альдегід. Підберіть коефіцієнти.

б) Окиснення етанолу Калій перманганатом. (*Тяга!*) Піпеткою, не торкаючись стінок, вносять в суху пробірку, що закріплена в штативі, 5 мл концентрованої сульфатної кислоти. Потім по стінці іншою піпеткою

обережно приливають 5 мл етилового спирту таким чином, щоб одержати два шари. Після цього насипають 0,5-1 г KMnO_4 . Через деякий час на границі двох шарів виникають яскраві спалахи, відчувається запах оцтового альдегіду. Реакція відбувається за схемою:



Цей дослід відомий у цікавій хімії під назвою «грим і блискавка».

Дослід 18. Виявлення домішок метилового спирту в етиловому спирті.

Реактиви: етиловий спирт-ректифікат, етиловий спирт з домішкою метилового спирту, фуксинсірчиста кислота (в крапельниці), концентрована хлоридна кислота.

Обладнання: спіралі з мідного дроту.

Обполіскують одну пробірку етиловим спиртом-ректифікатом, а другу – етиловим спиртом, що містить домішки CH_3OH . У кожну пробірку опускають розжарену спіраль з мідного дроту. Через 2-3 хвилини в пробірки наливають, не виймаючи спіралі, по 1,5-2 мл води, змивають цією водою конденсат парів зі стінок. Мідні спіралі виймають, а до розчинів в пробірках додають по 5 крапель фуксинсірчистої кислоти. Через декілька хвилин рідина в обох пробірках набуває рожево-фіолетового забарвлення. Після цього в кожну пробірку додають по 10 крапель концентрованої хлоридної кислоти і витримують 10-12 хвилин. У пробірці з чистим етанолом забарвлення зникає, а з домішкою метанолу забарвлення стає синім або синьо-фіолетовим. Цей метод дозволяє виявити домішки метилового спирту в кількості до 0,5%.

Дослід 19. Одержання діетилового етеру і його властивості.

Реактиви: суміш етилового спирту і концентрованої сульфатної кислоти (1:1), етиловий спирт, діетиловий етер, натрій металевий, бромна вода, 1%-й розчин Калій перманганату, концентровані сульфатна і хлоридна кислоти, 10%-й розчин NaOH .

Обладнання: хімічні стакани (50-100 мл), піпетки, прямі газовідвідні трубки з відтягнутими кінцями, коркові пробки до пробірок, пінцет, фільтрувальний папір.

а) Одержання діетилового етеру і його горіння. В суху пробірку наливають 3 мл суміши етилового

спирту і концентрованої сульфатної кислоти (1:1) і обережно нагрівають її до початку кипіння. Після цього приймають пальник і до гарячої суміши доливають по стінці пробірки з піпетки 5-10 крапель етилового спирту. Діетиловий етер, що утворився визначають по запаху.

Потім пробірку закривають пробкою з прямою газовідвідною трубкою, що має відтягнутий кінець, знову обережно нагрівають пробірку і підпалюють етер, що виділяється. Чому діетиловий етер горить світним полум'ям на відміну від етилового спирту? Обрахуйте процентний вміст Карбону в етанолі і в діетиловому етері.

Напишіть рівняння реакції утворення діетилового етеру і розгляньте її механізм.

б) Хімічні властивості етерів. В три сухі пробірки наливають по 1 мл діетилового етеру і додають в першу пробірку декілька крапель бромної води, в другу – декілька крапель 1%-го розчину KMnO_4 , в третю – невеличкий шматочок металевого натрію. Струшують вміст всіх трьох пробірок. Спостереження записують в Лабораторний журнал. Чи реагують етери з галогенами, окисниками, лужними металами?

в) Взаємодія діетилового етеру з мінеральними кислотами (утворення солей оксонію). В одну пробірку (суху!) наливають 2 мл концентрованої сульфатної кислоти, в другу – 2 мл концентрованої хлоридної кислоти. Охолоджують пробірки в стакані з крижаною водою, потім обережно додають в кожен пробірку по 1 мл охолодженого етеру (по краплях при струшуванні і охолодженні). Одержані гомогенні розчини, що не мають запаху етеру, обережно переливають в пробірки, що містять по 5 мл води з льодом. Спливає шар етеру, який збільшується при додаванні в пробірки декількох крапель 10%-го розчину NaOH .

Напишіть рівняння реакцій утворення солей оксонію і гідролізу їх в лужному середовищі. Які властивості етерів проявляються в цих реакціях?

Дослід 20. Властивості гліцерину і етиленгліколю.

Реактиви: гліцерин, етиленгліколь, 2%-й розчин Купрум сульфату (II), 10%-й розчин Натрій гідроксиду, розчин сульфатної кислоти (1:1), Калій гідросульфату.

а) Одержання гліцерату і гліколяту Купруму. У пробірку наливають 3-4 краплі 2%-го розчину CuSO_4 і 2-3 мл 10%-го розчину NaOH . До осаду блакитного кольору, що утворився, приливають декілька крапель гліцерину і суміш перемішують. Осад розчиняється, з'являється василькове забарвлення розчину внаслідок утворення комплексної сполуки – Купрум гліцерату. Дослід повторюють, але замість гліцерина застосовують етиленгліколь.

Напишіть рівняння реакцій утворення гліцерату і гліколяту Купруму.

б) Дегідратація гліцерину – утворення акролеїну. (*Тяга!*) У суху пробірку насипають шаром в 1 см KHSO_4 і змочують його двома краплями гліцерину. Суміш сильно нагрівають – до утворення важких парів акролеїну з їдким запахом. (*Нюхати обережно!*). Калій гідросульфат при сильному нагріванні перетворюється в піросульфат калію $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$, який відбирає воду.

Напишіть рівняння реакції дегідратації гліцерину (утворення акролеїну).

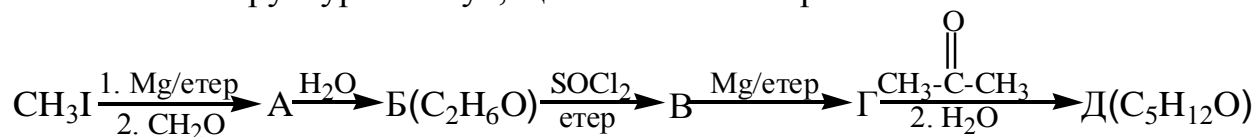
Завдання для самостійної роботи

1. Вкажіть реагенти, які слід використати на кожному етапі таких перетворень:

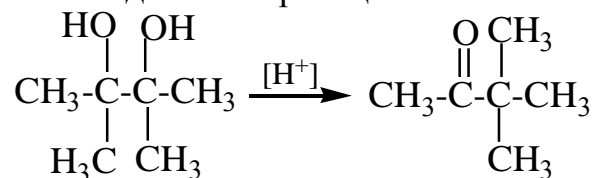


2. Напишіть структурні формули всіх спиртів, що мають брутто-формулу $C_6H_{13}O$. Назвіть всі спирти і вкажіть які з них будуть первинними, вторинними і третинними.

3. Напишіть структури сполук, що позначені літерами:



4. Запропонуйте механізм для такої реакції:



Лабораторна робота № 6

Тема: Нітросполуки і аміни аліфатичного ряду.

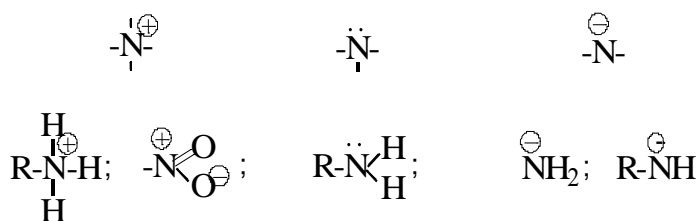
Мета роботи. Практично ознайомитися з хімічними властивостями нітросполук і амінів.

Питання для підготовки:

1. Одержання і хімічні властивості нітросполук аліфатичного ряду. Електронна будова нітрогрупи.
2. Ізомерія, номенклатура аліфатичних амінів, їх електронна будова.
3. Способи одержання і хімічні властивості аліфатичних амінів.
4. Основність аліфатичних амінів.
5. Практичне застосування і біологічне значення амінів.

Теоретична частина

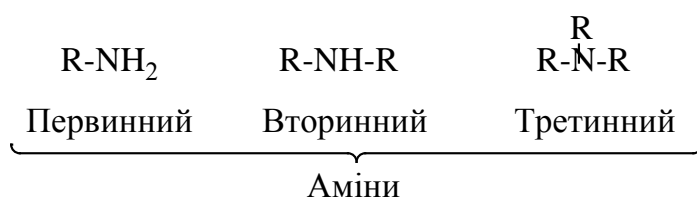
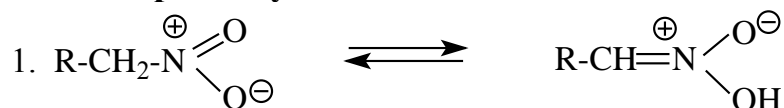
НІТРОСПЛУКИ І АМІНИ АЛІФАТИЧНОГО РЯДУ



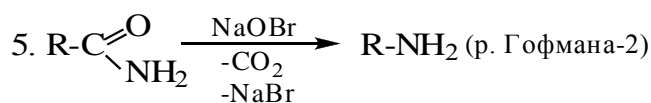
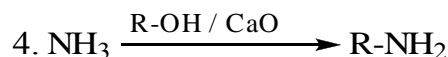
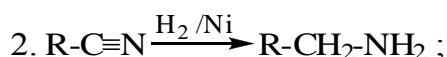
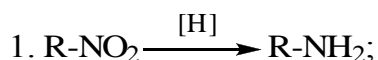
Способи одержання:

1. $\text{CH}_4 \xrightarrow{\text{HNO}_3 (\text{ж}); 475^\circ\text{C}} \text{CH}_3\text{-NO}_2$ (газофазне нітрування)
2. $\text{R}-\underset{\text{R}}{\underset{|}{\text{C}}}\text{-R} \xrightarrow{\text{HNO}_3 (\text{р}); 120^\circ\text{C}} \text{R}-\underset{\text{R}}{\underset{|}{\text{C}}}\text{-R}$ (рідкофазне нітрування)
3. $\text{R-I} \xrightarrow[-\text{AgI}]{\text{AgNO}_2} \text{R-NO}_2$ (нуклеофільне заміщення)

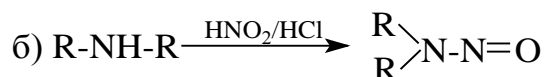
Хімічні властивості нітросполук:



Способи одержання амінів:

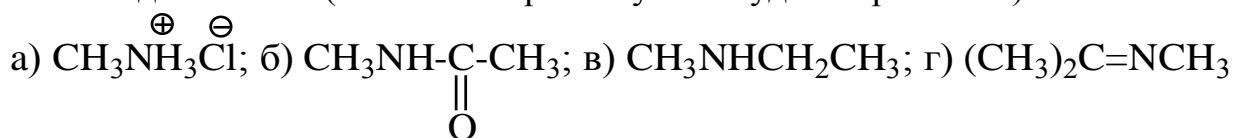


Хімічні властивості амінів:



Вправи.

1. Покажіть, як можна перетворити метиламін у сполуки, формули яких наведені нижче (можна використовувати будь-які реагенти):

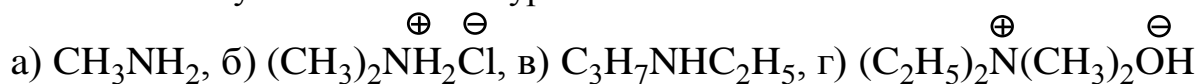


2. Напишіть структурні формули, назвіть і класифікуйте (як первинні, вторинні або третинні) сполуки загальної формули $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$.

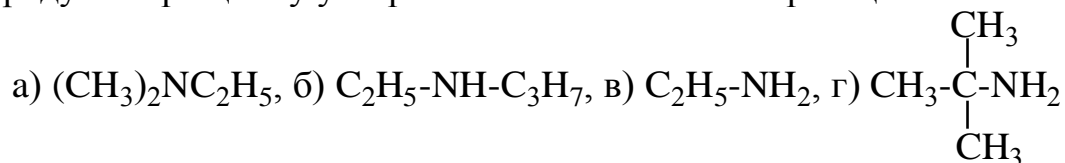
3. Напишіть схеми синтезу н-пропіламіну виходячи з таких сполук:

а) н-бромпропану, б) н-пропанолу, в) пропаналю, г) пропіонітрилу, д) н-бутанаміду, е) 1-нітропропану.

4. Назвіть сполуки за номенклатурою IUPAC:



5. Які з перелічених амінів реагуватимуть з нітритною кислотою? Які продукти при цьому утворюються? Напишіть схеми реакцій.



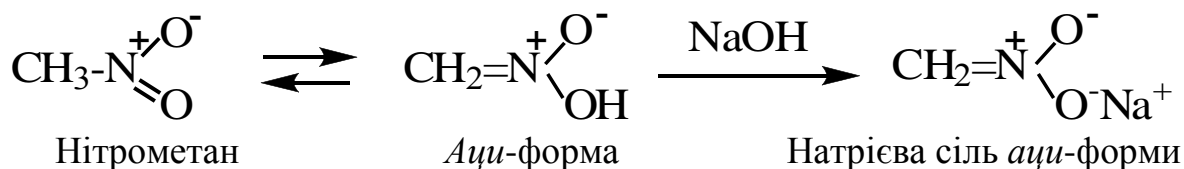
Практична частина

Дослід 21. Властивості нітрометану.

Реактиви: нітрометан, 3%-й розчин Ферум (III) хлориду, 5%-й розчин Натрій гідроксиду, концентрований розчин Натрій гідроксиду, діетиловий етер, цинк (пил), 1%-й спиртовий розчин фенолфталеїну (в крапельниці), лакмусовий папір (червоний і синій).

а) Таутомерія нітрометану. У пробірку наливають 2-3 краплі нітрометану і при енергійному струшуванні по краплях додають воду до

повного розчинення нітрометану. Краплю одержаного розчину наносять на синій лакмусовий папірець. Чи змінюється забарвлення індикатора? Потім додають 1-2 краплі 1%-го спиртового розчину фенолфталеїну і при струшуванні по краплях приливають 5%-й розчин NaOH до появи стійкого малинового забарвлення. Таутомерні перетворення відбуваються за схемою:



Поясніть високу рухливість гідрогену в CH₃- групі нітрометану.

До одержаного розчину додають 2-3 краплі 3%-го розчину FeCl₃ і 1-2 мл діетилового етеру. Суміш струшують. З'являється інтенсивне забарвлення, що переходить до шару етеру. Забарвлення обумовлює комплексна сіль Феруму (III) і аци-форми нітрометану. Ця сіль розчинна в етері.

б) Відновлення нітрометану. Розчиняють в пробірці (при струшуванні) декілька крапель нітрометану в 1-2 мл концентрованого розчину Натрій гідроксиду. Потім вносять у розчин трошки цинкового пилу і нагрівають реакційну суміш полум'ям пальника. До отвору пробірки підносять вологий червоний лакмусовий папірець. Чи змінюється його забарвлення? Обережно нюхають пари, що виділяються з пробірки.

Напишіть рівняння відновлення нітрометану металевим цинком в лужному середовищі.

Дослід 22. Властивості амінів.

Реактиви: 0,2 н. розчини (в крапельницях): амоніаку, первинного, вторинного і третинного амінів, універсальний індикаторний папір, концентрований розчин NaOH, хлорид метиламонія, 1%-й спиртовий розчин фенолфталеїну, натронне вапно, концентрована хлоридна кислота, оцтова кислота, 15%-й спиртовий розчин KOH, 3%-й розчин FeCl₃, 5%-й розчин сульфату купруму, хлороформ, 10%-й розчин Натрій нітриту, пікринова кислота (насичений розчин), червоний лакмусовий папір.

Обладнання: фарфорові чашки, водяні бані, вигнуті газовідвідні трубки, газовідвідні трубки з відтягнутим кінцем, кип'ятильники, хімічні лійки, стакани (100 мл), фільтрувальний папір, лід.

а) Горіння амінів і взаємодія їх з водою. В суху пробірку поміщають приблизно 0,5 г хлориду метиламонію і 1 г натронного вапна. Суміш ретельно перемішують скляною паличкою. Пробірку закривають пробкою з прямою газовідвідною трубкою, що має відтягнутий кінець, і нагрівають реакційну суміш полум'ям пальника. Метиламін, що виділяється підпалюють біля кінця газовідвідної трубки. На відміну від амоніаку аміни горять на повітрі. Потім підносять до отвору газовідвідної трубки вологий

червоний лакмусовий папірець; він синіє, так як при розчиненні метиламіну у воді утворюються гідроксид-іони.

Напишіть рівняння реакцій: утворення метиламіну з хлориду метиламонію і гідроксиду натрію, горіння метиламіну, взаємодії метиламіну з водою.

б) Порівняння основних властивостей первинних, вторинних, третинних амінів і амоніаку. На смужку універсального паперу наносять краплі розчинів амоніаку, і первинного, вторинного, третинного амінів. Порівнюють забарвлення плям зі шкалою рН, визначають значення рН досліджуваних амінів і амоніаку.

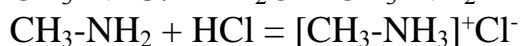
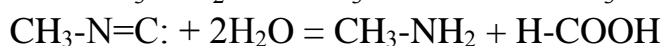
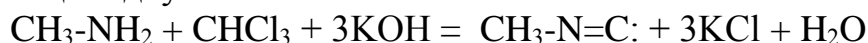
в) Утворення солей амінів. Метиламін одержують нагріванням хлориду метиламонію з натронним вапном. (див. дослід 22, а). До отвору пробірки, з якої виділяється газоподібний метиламін, підносять скляну паличку, змочену концентрованою хлоридною кислотою. Паличка обкутується туманом.

Поясніть дослід. Напишіть рівняння реакції.

У дві пробірки наливають по 1-2 мл : в одну – 3%-й розчин FeCl_3 , в другу – 5%-й розчин CuSO_4 . В кожну пробірку пропускають газоподібний метиламін. В пробірці з розчином Ферум (III) хлориду випадає бурий осад, а в пробірці з розчином Купрум сульфату осад блакитного кольору, що спочатку утворився, розчиняється з утворенням комплексної солі яскраво-синього забарвлення.

Напишіть рівняння реакцій (з FeCl_3 в іонному вигляді).

г) Ізонітрильна реакція. (Тяга!) Ця реакція специфічна для первинних амінів. В пробірку вносять декілька кристалів хлориду метиламонію, додають 2-3 краплі хлороформу і 1 мл 15%-го спиртового розчину KOH . Суміш обережно нагрівають. З'являється характерний дуже неприємний запах ізонітрилу. (*Нюхати обережно!*). Ізонітрин отруйний, тому після досліду його гідролізують. Для цього в охолоджену пробірку, що містить ізонітрин, додають 3-4 мл концентрованої хлоридної кислоти. Реакції відбуваються за схемами:



д) Реакція первинних амінів з нітритною кислотою. Цю реакцію використовують як якісну реакцію на первинні аміни аліфатичного ряду. В пробірці розчиняють в 1 мл води 0,2 г хлориду метиламонію, потім приливають 1 мл 10%-го розчину нітриту натрію. При додаванні до реакційної суміші декількох крапель оцтової кислоти виділяється азот у вигляді дрібних бульбашок.

Напишіть рівняння реакції.

е) Реакція амінів з пікриною кислотою. Більшість амінів утворює з пікриною кислотою сполуки, що добре кристалізуються. (т. пл.150-220°C). Амоніак і солі амонію таких сполук не утворюють.

У пробірку наливають 1,5 мл насиченого водного розчину пікринової кислоти і пропускають в розчин метиламін (див. дослід 22, а). Суміш перемішують, потім пробірку поміщають у стакан з крижаною водою. Через деякий час виділяються кристали пікрату метиламіну.

Завдання для самостійної роботи

1. Напишіть рівняння реакцій, що характеризують основні властивості амінів:
 - а) бутиламіну;
 - 2) етилметиламіну;
 - 3) триметиламіну.
2. Напишіть схеми реакцій за якими можна одержати *n*-бутиламін, виходячи з таких речовин: а) *n*-1-бромбутан; б) пентанамід; в) *n*-бутан-1-ол.
3. Чому не можна одержати з хорошим виходом 1-нітробутан при нітруванні бутану за методом Хасса (газофазне нітрування)?
4. Запропонуйте схему синтезу 2-нітропропану виходячи з пропану.

Лабораторна робота № 7

Тема: Етиленові вуглеводні.

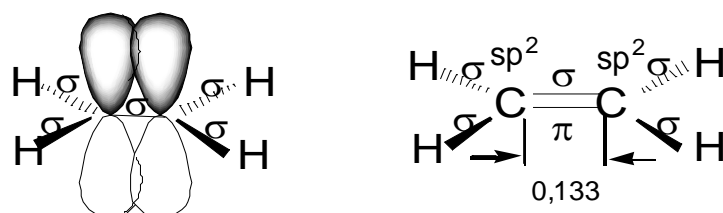
Мета роботи. Практично ознайомитися з хімічними властивостями етиленових вуглеводнів.

Питання для підготовки:

1. Визначення. Гомологічний ряд, ізомерія, номенклатура.
2. Електронна будова подвійного C=C зв'язку.
3. Способи одержання алкенів.
4. Хімічні властивості алкенів.
5. Вплив електронних факторів замісників на реакції алкенів.
6. Реакція полімеризації.
7. Практичне застосування алкенів.

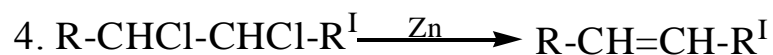
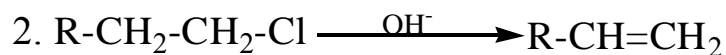
Теоретична частина

АЛКЕНИ (ОЛЕФІНИ)



Способи одержання алкенів:

1. Крекінг алканів



Хімічні властивості алкенів:

4. Яку будову мав алкен, якщо при його озонолізі утворилась суміш бутан-2-ону і ацетальдегіду у співвідношенні 1:1?
5. Запропонуйте метод одержання пропан-1,3-діолу виходячи з пропену.
6. Етен полімеризується просто при нагріванні у присутності кисню під високим тиском. Поясніть роль кисню у цьому процесі.

Практична частина

Дослід 23. Одержання етилену і його властивості.

Реактиви: суміш для одержання етилену (суміш етилового спирту і концентрованої сульфатної кислоти в об'ємному співвідношенні 1:2), бромна вода, 1%-й розчин KMnO_4 , 10%-й розчин карбонату натрію, концентрована сульфатна кислота.

Обладнання: прилад для одержання етилену (пробірка з газовідвідними трубками і хлоркальцієвою трубкою, в якій знаходиться натронне вапно), кип'ятильники, фарфорові чашки.

а) Одержання етилену і його реакція з бромною водою. В суху пробірку наливають 5 мл суміші для одержання етилену (етиловий спирт і концентрована сульфатна кислота у співвідношенні 1:2). У реакційну суміш поміщають декілька кип'ятильників для рівномірного кипіння реакційної суміші, закривають пробірку пробкою з газовідвідною трубкою і закріплюють її в штативі. У середину газовідвідної трубки вставляють хлоркальцієву трубку з натронним вапном, розміщеним між двома ватними тампонами. Натронне вапно повинно бути шматочками, розміром 2-5 мм (газоподібні речовини повинні вільно проходити скрізь хлоркальцієву трубку!).

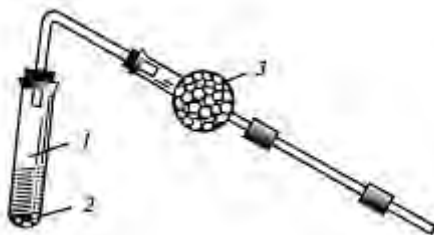


Рис.4. Прилад для одержання етилену:

- 1 – пробірка із сумішшю для одержання етилену; 2 – кип'ятильники;
3 – хлоркальцієва трубка з натронним вапном

У штатив ставлять пробірку з 2 мл бромної води. Пробірку, в якій міститься суміш для одержання етилену, обережно нагрівають, слідкуючи за тим, щоб піна, що утворюється при кипінні, не попала в хлоркальцієву трубку. Етилен, що утворюється, пропускають через бромну воду, яка швидко знебарвлюється (якісна реакція на кратні зв'язки).

Напишіть рівняння реакції утворення етилену з етилсульфатної кислоти (реакція відбувається при температурі біля 170°C).

Етилен реагує з бромом за електрофільним механізмом (A_E). Розгляньте його. Яку роль в цій реакції відіграє вода?

б) Реакція етилену з водним розчином перманганату калію.(реакція Є.Є.Вагнера). В пробірку наливають 2 мл 1%-го розчину KMnO₄, додають 0,5 мл 10%-го розчину соди і пропускають етилен. Забарвлення перманганату калію зникає, натомість утворюється пластинчастий осад бурого кольору. Якщо етилен пропускати тривалий час, осад може розчинитися. Реакція Вагнера відбувається за схемою:



Реакція Вагнера – одна з якісних реакцій на кратні зв'язки.

в) Окислення етилену в кислому середовищі. В пробірку наливають 2 мл 1%-го розчину KMnO₄, додають 1 краплю концентрованої сульфатної кислоти і пропускають етилен. Розчин швидко знебарвлюється, пластівці бурого кольору не утворюються, бо окислення проходить більш глибоко.

г) Горіння етилену. Підпалюють етилен біля кінця газовідвідної трубки. Він горить світним полум'ям. Вносять в полум'я етилену фарфорову чашку. Поясніть, чому на фарфоровій чашці утворюється чорна пляма.

Розрахуйте вміст карбону і гідрогену в молекулі етилену в масових долях (%). Напишіть рівняння реакції горіння етилену.

Дослід 24. Властивості рідких ненасичених вуглеводнів ряду етилену (алкенів).

Реактиви: ненасичені рідкі вуглеводні (бензин, гас), 3%-й розчин бром у в CCl₄, 1%-й розчин KMnO₄, 10%-й розчин Натрій карбонату, концентрована сульфатна кислота, синій лакмусовий папір.

Обладнання: фільтрувальний папір.

а) Бромовання ненасичених вуглеводнів. (*Тяга!*) В суху пробірку наливають 1 мл ненасичених вуглеводнів і додають по краплях при струшуванні 3%-й розчин бром у в CCl₄. Якщо жовте забарвлення зникає дуже повільно, суміш обережно підігрівають на водяній бані. До отвору пробірки підносять вологий лакмусовий папірець, переконуються що колір його не змінюється.

Напишіть рівняння реакції приєднання бром у до 1-гексену, і розгляньте її механізм (A_E). Розрахуйте, скільки грамів 3%-го розчину бром у знадобиться для бромовання 1 г гекс-1-ену.

б) Окислення алкенів водним розчином Калій перманганату . У пробірку наливають 1,5-2 мл ненасичених вуглеводнів, додають 1 мл 10%-го розчину соди, потім по краплях при струшуванні – 1%-й розчин Калій перманганату. Забарвлення перманганату калію зникає, з'являється осад бурого кольору. Якщо зникнення забарвлення Калій перманганату побачити важко, в реакційну суміш занурюють смужку фільтрувального паперу, яка

вбирає лише розчин, але не осад. Колір розчину на фільтрувальному папері видно дуже добре.

Напишіть рівняння реакції окислення гекс-1-ену.

в) Реакція алкенів з концентрованою сульфатною кислотою. У суху пробірку наливають 1 мл ненасичених вуглеводнів, додають 1 мл концентрованої сульфатної кислоти і струшують суміш протягом декількох хвилин. (Спочатку – *обережно!*). Якщо суміш сильно розігрівається, пробірку охолоджують водою. Шар алкену зникає, суміш набуває бурого кольору.

Напишіть рівняння реакції утворення алкілсульфатної кислоти і розгляньте її механізм (A_E) на прикладі гекс-1-ену.

Реакцією з концентрованою сульфатною кислотою користуються для очистки насичених вуглеводнів від домішок ненасичених вуглеводнів.

Дослід 25. Властивості поліетилену.

Реактиви: поліетилен (гранули), концентрована сульфатна кислота.

Обладнання: стакани хімічні (100 мл), пінцети, азбестові сітки.

а) Поліетилен у вигляді гранул або шматочків опускають в стакан з водою. Він плаває по поверхні, бо легше за воду.

б) У пробірку наливають 2 мл концентрованої сульфатної кислоти і вносять шматочок поліетилену. Через 2-3 хвилини обережно виймають шматочок поліетилену з кислоти, промивають водою і переконуються в тому, що він не змінився.

в) Шматочок поліетилену поміщають на азбестову сітку і нагрівають до тих пір, поки він не стане м'яким. Скляною паличкою йому надають будь якої форми і охолоджують. В охолодженому вигляді поліетилен зберігає форму.

Завдання для самостійної роботи

1. Напишіть структурні формули усіх ізомерних алкенів загальної формули C_6H_{12} . Назвіть їх за номенклатурою IUPAC і позначте конфігурацію кожного за E,Z-системою.
2. Які продукти будуть одержані при відновному озонолізі перерахованих нижче сполук?
а) метилпроп-2-ен, б) 3-метилгекс-2,4-адієн, в) 2-метилбут-2-ен.
3. Укажіть, які з написаних сполук можуть мати геометричні ізомери (цис, транс) і напишіть їх структурні формули:
а) бут-1-ен, б) 1,2-дихлоретен, в) 2-метилбут-2-ен, г) 1-хлорпропен,
д) 1-хлор-2-метилбут-2-ен, е) пент-1-ен.
4. При нагріванні з кислотою неопентиловий спирт $(CH_3)_3CCH_2OH$ повільно перетворюється у суміш двох алкенів C_5H_{10} у співвідношенні 17:3. Які це алкени? Який з них буде переважати?

Лабораторна робота № 8

Тема: Ацетиленові і дієнові вуглеводні. Каучуки.

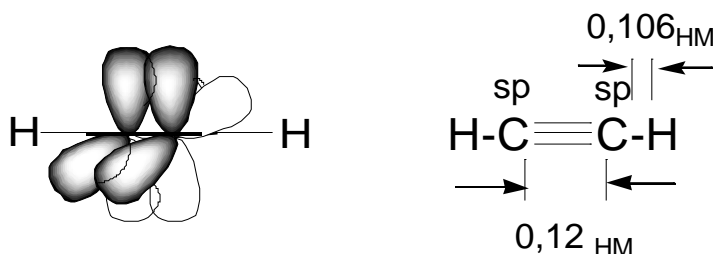
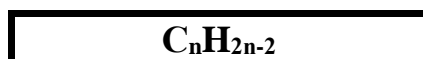
Мета роботи. Практично ознайомитися з хімічними властивостями ацетиленових вуглеводнів.

Питання для підготовки:

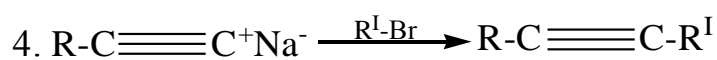
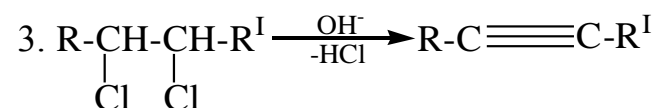
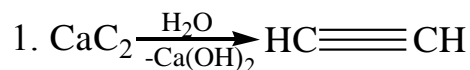
1. Визначення. Гомологічний ряд алкінів, їх номенклатура та ізомерія. Способи одержання алкінів.
2. Електронна будова потрійного Карбон-Карбонового зв'язку.
3. Хімічні властивості алкінів.
4. Практичне застосування алкінів.
5. Електронна будова бута-1,3-дієну.
6. π - π -Спряження.
7. Методи синтезу дієнів та їх хімічні властивості.
8. Практичне значення дієнових вуглеводнів.
9. Натуральний та синтетичні каучуки.

Теоретична частина

Ацетиленові вуглеводні.

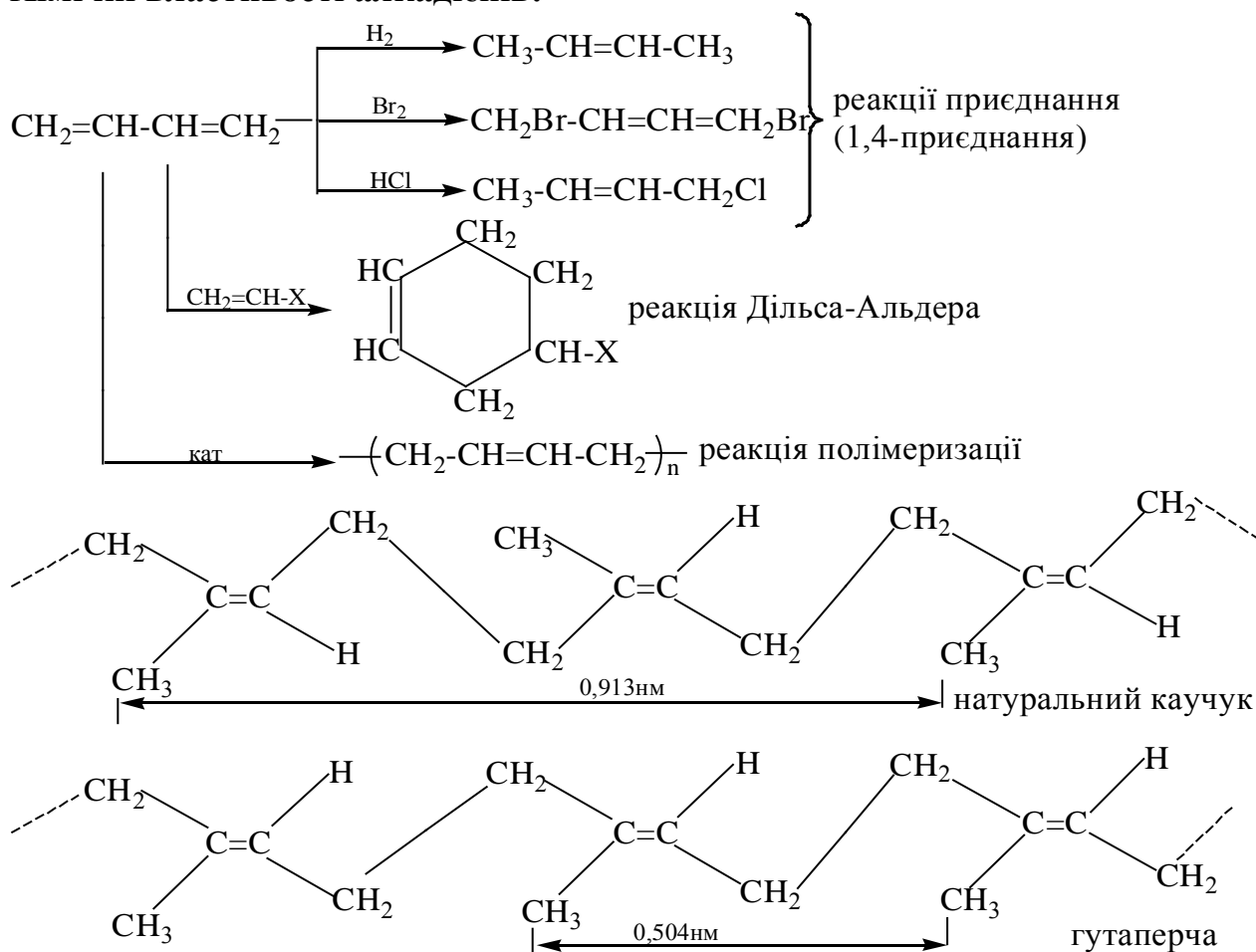


Способи одержання алкінів:



Хімічні властивості алкінів:

Хімічні властивості алкадієнів:



Вправи.

- Запропонуйте зручні синтетики таких сполук, виходячи з ацетилену і їх інших необхідних реагентів:
 - етен, б) пропін, в) 2-хлорпропен, г) етанол, д) ацетон.
- Передбачте, які продукти приєднання утворяться в умовах гетеролітичного і гомолітичного приєднання HBr до таких сполук:
 - пропін, б) 3,3,3-трифторпропін, в) хлор ацетилен, г) циклодецин.
- За допомогою яких простих хімічних реакцій можна розрізнити такі сполуки:
 - пент-1-ін і н-пентан, б) пент-1-ін, пент-2-ін в) гекс-2-ін і ізопропанол.
- Укажіть системи кон'югації в кожній зі сполук, формули яких наведено нижче:
 - $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$, б) $\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$, в) $\text{H}_2\text{NCH}=\text{CH}_2$, г) $\text{ClCH}_2\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}\equiv\text{CH}$; д) $\text{H}_2\text{NCH}=\text{CHCH}=\text{CH}_2$; е) $\text{H}_3^+\text{NCH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$
- Укажіть основний продукт (або продукти) взаємодії 2-метилбута-1,3-дієну з а) HCl і б) Br_2 . Відповідь поясніть.
- Знайдено, що вуглеводень має молекулярну масу 80-85. 10,02 мг зразка поглинули 8,4 мл H_2 , (виміри робили при 0°C ; 760 мм.рт.ст.(10,13·10⁴Па)).

При озонолізі утворюються лише $\text{CH}_2=\text{O}$ і $\text{CHO}-\text{CHO}$. Що це за вуглеводень?

Практична частина

Дослід 26. Добування і властивості ацетилену.

Реактиви: карбід кальцію (шматочки), бромна вода, 1%-й розчин KMnO_4 , 10%-й розчин соди, 1%-й розчин Аргентум нітрату, 5%-й розчин амоніаку, аміачний розчин Купрум (I) хлориду.

Обладнання: вигнуті газовідвідні трубки, короткі прямі газовідвідні трубки з відтягнутим кінцем, фарфорові чашки, фільтрувальний папір.

а) Одержання ацетилену і його горіння. (Тяга!) У пробірку поміщають шматочок Кальцій карбіду, приливають приблизно 1 мл води і зразу ж закривають її пробкою з газовідвідною трубкою, що має відтягнутий кінець. Підпалюють ацетилен, що виділяється, біля кінця газовідвідної трубки. Спостерігають характер полум'я. Потім міняють газовідвідну трубку на вигнуту з широким отвором і знову підпалюють ацетилен. Вносять в полум'я фарфорову чашку, на якій утворюється чорна пляма.

Напишіть рівняння реакцій одержання ацетилену з CaC_2 і його горіння.

б) Реакція ацетилену з бромною водою. Закривають пробірку з карбідом кальцію і водою пробкою з газовідвідною трубкою і пропускають ацетилен в бромну воду. Поясніть, чому знебарвлення бромної води відбувається значно швидше, ніж при реакції з етиленом.

Напишіть рівняння реакції ацетилену з бромною водою.

в) Окислення ацетилену Калій перманганатом. У пробірку наливають 1 мл розчину Калій перманганату, додають такий же об'єм розчину Натрій карбонату і потім пропускають в одержаний розчин ацетилен. Поступово забарвлення розчину зникає, з'являється пластинчастий осад MnO_2 бурого кольору. При окисненні ацетилену утворюється суміш речовин, частково відбувається повне окиснення до оксиду Карбону (IV).

Напишіть рівняння реакції окислення ацетилену до щавлевої кислоти $\text{HOOC}-\text{COOH}$. Підберіть коефіцієнти.

г) Одержання металевих похідних ацетилену – ацетиленідів. Робота з ацетиленідами вимагає дотримання правил техніки безпеки! У сухому вигляді при слабкому нагріванні або при ударі вони вибухають з великою силою, тому не можна повністю висушувати ацетиленіди. Особливо небезпечним у сухому вигляді є ацетиленід Аргентуму.

Одержання Купрум (I) ацетиленіду. У пробірку наливають 2-3 мл прозорого аміачного розчину Купруму (I) хлориду $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ і пропускають через розчин ацетилен. Розчин набуває червоно-бурого кольору, потім випадає червоно-бурий осад Купрум (I) ацетиленіду. Цю дуже чутливу реакцію застосовують для виявлення слідів ацетилену. Змочують смужку фільтрувального паперу аміачним розчином Купруму (I)

хлориду і підносять її до отвору пробірки, з якої виділяється ацетилен. З'являється червоно-буре забарвлення.

Відфільтрований і висушений осад Купрум ацетиленіду є вибухонебезпечним. Напишіть рівняння реакції утворення Купрум (I) ацетиленіду. Які властивості ацетилену проявляються в цій реакції?

Одержання Аргентум ацетиленіду. У пробірку наливають 2 мл 1%-го розчину AgNO_3 і додають по краплях 5%-й розчин амоніаку до повного розчинення осаду, що утворюється на початку. Через одержаний безбарвний розчин пропускають ацетилен. Випадає жовтувато-сірий осад Аргентум ацетиленіду (забарвлення обумовлено домішками). Осад відфільтровують, промивають невеликою кількістю води, віджимають у фільтрувальному папері, переносять на сухий фільтрувальний папір і обережно нагрівають на азбестовій сітці над електричною плиткою. (*Тяга! Захисні окуляри!*) При ударі дерев'яним молотком, або попаданні на відкрите полум'я, Аргентум ацетиленід розкладається з вибухом. Залишки його знищують: поміщають разом з фільтрувальним папером в стакан з водою і додають концентровану хлоридну, або нітратну кислоту (1-2 мл).

Напишіть рівняння реакцій: одержання Аргентум ацетиленіду, розкладу Аргентум ацетиленіду при нагріванні (вибух), і розкладу Аргентум ацетиленіду при дії хлоридної кислоти.

Дослід 27. Ненасичений характер каучуку.

Реактиви: 5%-й розчин каучуку в бензині (або гумовий клей), 3%-й розчин бром у бензині.

Обладнання: піпетки.

У пробірку наливають 2 мл розчину каучуку в бензині (або гумового клею) і піпеткою приливають по краплях 3%-й розчин бром у бензині. (*Тяга!*) Після додавання кожної порції розчину бром пробірку енергійно струшують. Відбувається знебарвлення бром у.

Дослід 28. Розпізнавання каучуків.

Реактиви: реактив для визначення каучуків по продуктах їх піролізу, зразки каучуків (натурального, бутадієнового, бутадієн-стирольного, бутадієн-нітрильного, хлоропренового).

Обладнання: вигнуті газовідвідні трубки, стакани, лід.

Суху пробірку з 3-5 шматочками (завбільшки з горошину) каучуку, що досліджується, закривають пробкою з вигнутою газовідвідною трубкою. Кінець газовідвідної трубки опускають в пробірку-приймач, яка містить 1 мл реактиву для визначення каучуків. Приймач занурюють в стакан з крижаною водою і льодом. Прогрівають всю пробірку з зразками каучуку, потім поступово посилюють нагрівання нижньої частини пробірки. Газоподібні продукти піролізу каучуків забарвлюють реактив: натуральний каучук – у червоно-фіолетовий колір, бутадієновий і бутадієн-стирольний –

в зелений, бутадієн-нітрильний – у вишнево-червоний, хлоропреновий – в бузковий.

Які каучуки використовуються для виробництва автомобільних покришок, маслобензостійких шлангів?

Завдання для самостійної роботи

1. Як здійснити такі перетворення:
 - а) хлор етан \rightarrow ацетилен, б) бут-2-ін \rightarrow ацетальдегід,
 - в) ацетилен \rightarrow 2,3-дибром-2,3-дихлорбутан.
2. Теплоти утворення етану, етену і етіну складають -20, +12, +84 ккал/моль відповідно (1 ккал=4184 Дж). Про що говорять ці дані? Теплоти утворення CO_2 і H_2O складають -94 і -58 ккал/моль відповідно. Використовуючи ці дані, підрахуйте які з вуглеводнів виділятимуть найбільшу кількість тепла при повільному згоранні до CO_2 і H_2O .
3. Напишіть схему синтезу 2-бутину виходячи з 1-бромбутану.
4. Які з перелічених алкадієнів будуть вступати в реакцію Дільса-Альдера з 3,3,3-трифторпропаном? Напишіть схеми цих реакцій.
 - а) пента-1,4-дієн, б) гекса-2,4-дієн, в) ізопрен.
5. Вихідною речовиною для одержання хлоропренового каучука є ацетилен. Реакція йде за схемою: ацетилен \rightarrow вінілацетилен \rightarrow хлоропрен \rightarrow полімер хлоропрену. Напишіть рівняння відповідних реакцій.

Лабораторна робота № 9

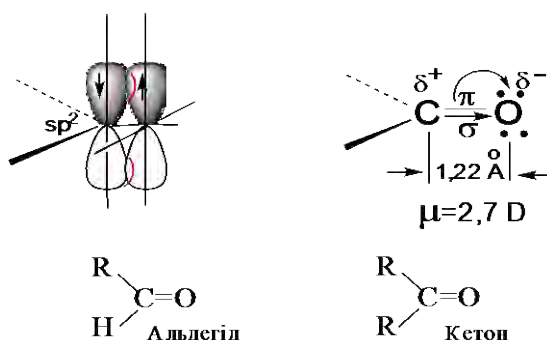
Тема: Оксосолюки аліфатичного ряду.

Мета роботи. Практично ознайомитися з хімічними властивостями оксосолюк аліфатичного ряду.

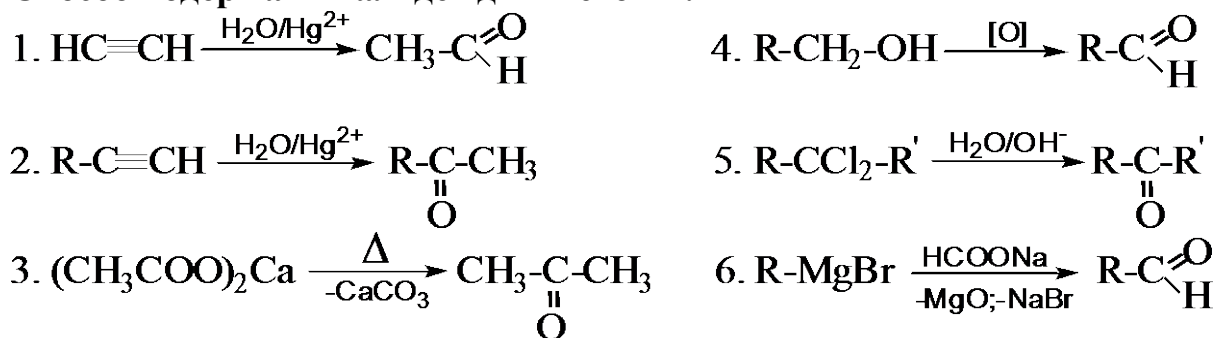
Питання для підготовки:

1. Визначення, ізомерія і номенклатура аліфатичних альдегідів і кетонів.
Електронна будова карбонільної групи.
2. Способи одержання карбонільної групи та її реакційна здатність.
3. Хімічні властивості альдегідів і кетонів.
4. Найважливіші представники альдегідів і кетонів.
5. Їх промислове одержання і застосування

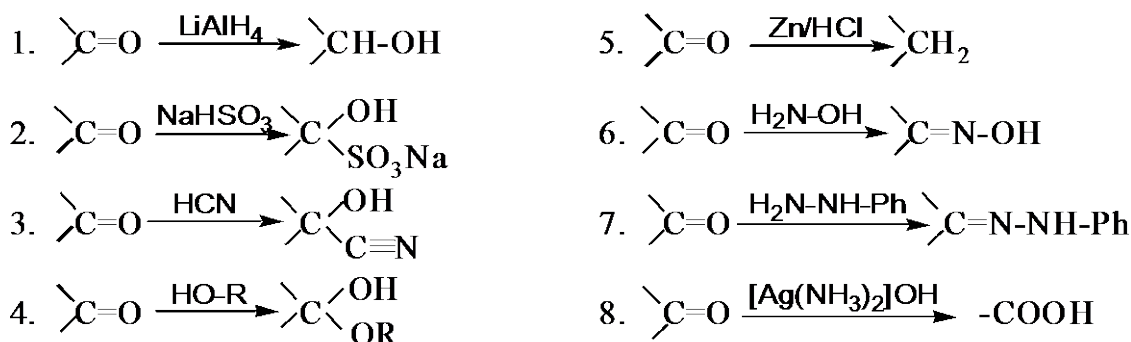
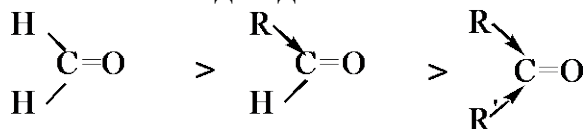
Теоретична частина



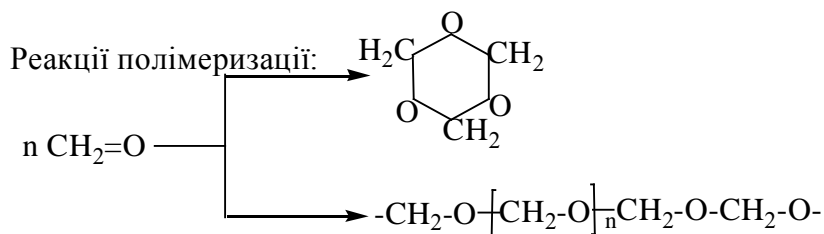
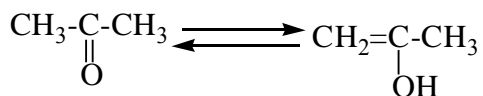
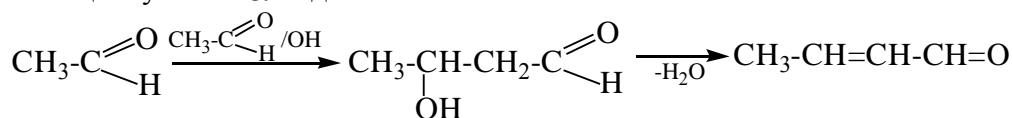
Способи одержання альдегідів і кетонів:



Хімічні властивості альдегідів і кетонів:



Реакції з участю α -водневих атомів



Вправи.

- Розташуй в порядку зростання активності в реакції з HCN такі сполуки: $\text{CH}_2\text{=O}$; $(\text{CH}_3)_2\text{C=O}$; $\text{CH}_3\text{-CH=O}$; $(\text{CH}_3)_3\text{C-CH=O}$. Відповідь мотивуйте.
- Розташуйте у порядку зменшення активності в реакції утворення бісульфітного аддукту такі сполуки:
 - 2,4-диметилпентан-3-он;
 - формальдегід;
 - пропіоновий альдегід;
 - ацетон.
- Напишіть схему синтезу приведених нижче сполук, виходячи з органічних сполук, що мають не більше, як чотири атоми вуглеця:
 - $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{COH}$,
 - 4-метилпентан-2-он,
 - $(\text{CH}_3)_3\text{CCH=O}$.

Практична частина

Дослід 29. Одержання альдегідів і деякі кольорові реакції на них.

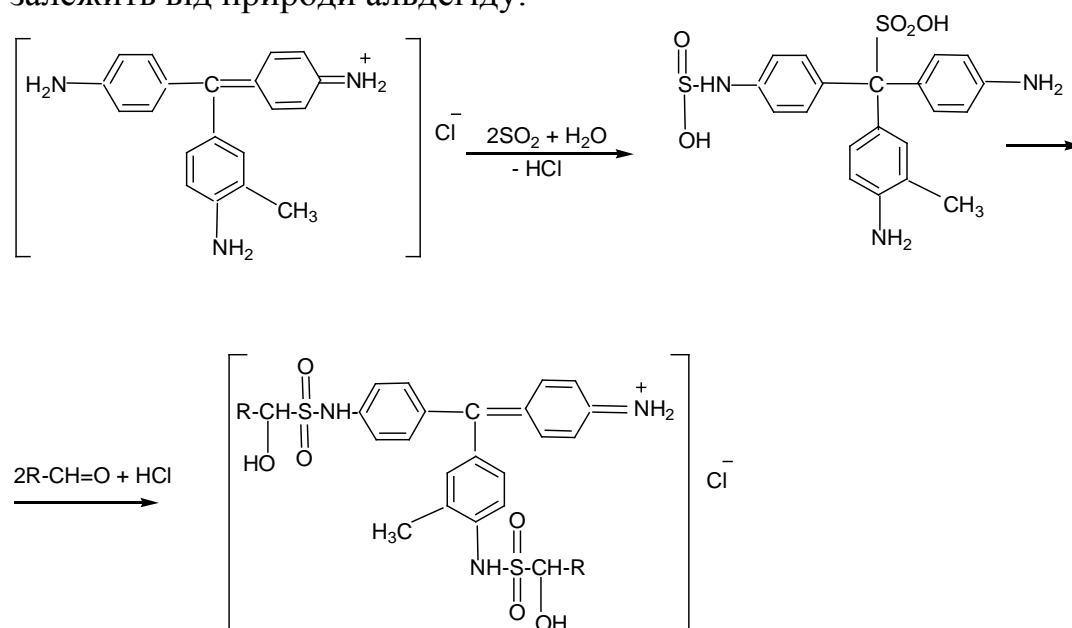
Реактиви: етиловий спирт, 10%-й розчин формальдегіду, оцтовий альдегід, 10%-й розчин оцтового альдегіду, фуксिनосірчиста кислота, концентрована хлоридна кислота, свіжовиготовлений 0,5%-й водний розчин резорцину, 0,5%-й водний розчин нітропрусида натрію, піперидин, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 10%-й розчин $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Калій гідросульфат KHSO_4 , 1%-й розчин Калій перманганату, 10%-й розчин соди, 2%-й розчин Купрум (II)сульфату, 10%-й розчин NaOH , 1%-й розчин AgNO_3 , 5%-й розчин амоніаку, 10%-й розчин сульфатної кислоти.

Обладнання: спіраль з мідного дроту, вигнуті газовідвідні трубки, піпетки, стакани хімічні (50-100 мл), фільтрувальний папір, лід.

а) Реакція альдегідів з фуксिनосірчистою кислотою. У пробірку наливають 1 мл розчину фуксिनосірчистої кислоти і додають декілька крапель 10%-го розчину формальдегіду. Пробірку ставлять в штатив. У другу пробірку до фуксिनосірчистої кислоти додають таку ж кількість 10%-го розчину оцтового альдегіду і також залишають її. Через декілька хвилин в пробірці з формальдегідом з'являється фіолетове забарвлення, а в пробірці з оцтовим альдегідом – рожево-фіолетове.

При додаванні до забарвлених розчинів по 0,5 мл концентрованої хлоридної кислоти відбуваються такі зміни: забарвлення в пробірці з формальдегідом переходить в фіолетово-синє, а в пробірці з оцтовим альдегідом через декілька хвилин воно зникає.

«Фуксин» являє собою суміш декількох трифенілметанових барвників. Забарвленням є катіон, що містить систему спряжених зв'язків з аміногрупами на кінцях цієї системи. При приєднанні сірчистої кислоти і Сульфур (IV) оксиду відбувається розрив спряженої системи і, як наслідок, – зникнення забарвлення. При приєднанні альдегідів до безбарвної фуксиносірчистої кислоти, внаслідок перегрупування знову виникає спряжена система, а з нею і колір. Відтінок забарвлення цих сполук залежить від природи альдегіду:



При додаванні надлишку мінеральної кислоти відбувається розщеплення продуктів приєднання альдегідів до фуксиносірчистої кислоти (розчин поступово знебарвлюється). Виключення складає похідне формальдегіду.

б) Кольорова реакція на формальдегід з резорцином. В пробірку наливають 3 мл 0,5%-го розчину резорцину і 1 мл 10%-го розчину формальдегіду. Піпеткою обережно по стінці пробірки додають 1-2 мл концентрованої сульфатної кислоти. На межі двох рідин з'являється малинове кільце.

в) Кольорова реакція оцтового альдегіду з Натрій нітропрусидом. До 5 мл 0,5%-го розчину Натрій нітропрусиду додають 0,3 мл оцтового альдегіду і 0,2 мл піперидину. При струшуванні з'являється темно-синє забарвлення.

г) Одержання оцтового альдегіду окисленням етилового спирту Купрум (II) оксидом. Змочують етиловим спиртом стінки сухої пробірки. Нагрівають спіраль з мідного дроту в полум'ї пальника до утворення на її поверхні чорного нальоту Купрум (II) оксиду. Розжарену спіраль опускають

в підготовлену пробірку. Цю операцію повторюють декілька разів. Оцтовий альдегід в невеликій концентрації пахне яблуками. Доводять наявність оцтового альдегіду реакцією з фуксиносірчистою кислотою.

Напишіть рівняння реакції окиснення етилового спирту Купрум (II) оксидом.

д) Одержання оцтового альдегіду окисненням етилового спирту Калієм двохромовокислим. У пробірку насипають 0,5 г $K_2Cr_2O_7$, приливають 2 мл 10%-го розчину сульфатної кислоти і поступово при струшуванні – 2 мл етилового спирту. Відбувається нагрівання суміші і зміна її забарвлення. Пробірку закривають пробкою з вигнутою газовідвідною трубкою, кінець якої опущений в пробірку-приймач з 2 мл води. Приймач знаходиться в стакані з крижаною водою і льодом. Обережно нагрівають пробірку з реакційною сумішшю і відганяють леткі продукти протягом 2-3 хвилин. Частина одержаного водного розчину, що містить оцтовий альдегід, використовують для реакції з фуксиносірчистою кислотою, другу частину – для реакції срібного дзеркала (дослід 33,а), третю частину – для реакції з купрум (II) гідроксидом (дослід 33,б).

Напишіть рівняння реакції окислення етилового спирту в оцтовий альдегід Калій двохромовокислим у кислому середовищі. Підберіть коефіцієнти.

Дослід 30. Деякі властивості ацетону.

Реактиви: ацетон, 10%-й розчин NaOH, 10%-й розчин нітропрусиду натрію (свіже виготовлений), оцтова кислота, насичений розчин Натрій гідросульфїту ($NaHSO_3$), 10%-й розчин хлоридної кислоти, 10%-й розчин Na_2CO_3 .

Обладнання: целулоїд, ацетатний шовк, предметні скельця, стакани (50-100 мл), мікроскоп, лід.

а) Властивості ацетону, як розчинника. У пробірки вносять по невеличкому шматочку целулоїду (фото- або кінострічки), ацетатного шовку і додають по 3-4 мл ацетону. Перемішуючи скляною паличкою, розчиняють зразки. В'язким розчином, одержаним при розчиненні плівки, змазують предметне скельце; після випаровування ацетону утворюється шар лаку. Змочують ацетоном кінці двох шматочків кінострічки, через 0,5-1 хвилину накладають їх один на одний і притискають. Після висихання ацетону шматочки стрічки склеюються.

б) Виявлення ацетону пробою Легалья. До 10 мл води додають 5-6 крапель свіжевиготовленого 10%-го розчину Натрій нітропрусиду, 2-3 краплі ацетону і 3-4 краплі 10%-го розчину Натрій гідроксиду. З'являється темно-червоне забарвлення, що переходить в оранжеве. При додаванні по краплям оцтової кислоти розчин стає вишнево-червоним. Пробою Легалья користуються для клінічного виявлення ацетону в сечі.

в) Реакція ацетону з Натрій гідросульфїтом. У пробірку наливають 3 мл насиченого розчину гідросульфїту натрію і при енергійному

струшуванні додають 1 мл ацетону. Суміш розігрівається. При охолодженні її в стакані з крижаною водою випадає осад. Якщо осад зразу не з'являється, то викликають кристалізацію потиранням скляною паличкою о стінки пробірки. Переносять невелику кількість кристалів гідросульфїтної сполуки ацетону на предметне скельце і розглядають їх під мікроскопом при збільшенні у 120 разів.

Напишіть рівняння реакції ацетону з гідросульфїтом натрію і розгляньте її механізм (A_N). Чи буде відбуватися реакція, якщо замість ацетону взяти бутан-2-он або пентан-3-он?

Відфільтровують кристали гідросульфїтного похідного ацетону і переносять їх в дві пробірки. В одну пробірку приливають 1 мл 10%-го розчину хлоридної кислоти, а в другу - 1 мл 10%-го розчину Na_2CO_3 . Пробірки злегка нагрівають і відмічають запах парів, що виділяються. (Нюхати обережно !)

Напишіть рівняння цих реакцій.

Дослід 31. Реакції заміщення карбонільного оксигену.

Реактиви: оцтовий альдегід, ацетон, гідрохлорид фенілгідазину (насичений розчин), ацетат натрію, 25%-й розчин амоніаку, 80-90%-й розчин етилового спирту, 20-40%-й розчин формальдегіду, 10%-й розчин сульфатної кислоти, 10%-й розчин Натрію гідроксиду.

Обладнання: фарфорові чашки, азбестові сітки, хімічні лійки, водяні бані, стакани хімічні (50-100 мл), фільтрувальний папір, лід.

а) Одержання фенілгідазону оцтового альдегіду. В пробірку поміщають 0,5 мл насиченого розчину гідрохлориду фенілгідазину, додають невелику кількість кристалічного ацетату натрію і при струшуванні приливають 0,5 мл оцтового альдегіду. Випадають кристали фенілгідазону оцтового альдегіду.

Напишіть рівняння реакції. Для чого додають у реакційну суміш Натрію ацетат?

б) Одержання уротропіну і його гідроліз. У фарфорову чашку наливають 5 мл формаліну (20-40%-го) і при помішуванні скляною паличкою додають концентрований розчин амоніаку до появи запаху амоніаку. Випаровують воду з реакційного середовища спочатку при нагріванні чашки на азбестовій сітці, потім на водяній бані. Під час випаровування суміш помішують скляною паличкою. Одержаний таким чином уротропін очищають кристалізацією з 80-90%-го спирту. Для цього сухий залишок переносять з фарфорової чашки в пробірку, додають трошки спирту і нагрівають при струшуванні на водяній бані. Якщо осад розчиниться не повністю, додають ще трошки спирту. Гарячий спиртовий розчин уротропіну швидко фільтрують через складчатий фільтр. При охолодженні фільтрату з нього випадає осад очищеного уротропіну. Осад переносять на фільтрувальний папір, віджимають кристали від надлишку розчинника.

Напишіть рівняння реакції одержання уротропіну (гексаметилентетраміну) і його структурну формулу. Яке практичне значення має уротропін?

Вносять по 0,1-0,2 г уротропіну в дві пробірки. В одну пробірку додають 1 мл 10%-го розчину сульфатної кислоти, в другу 1 мл 10%-го розчину гідроксиду натрію. Нагрівають вміст пробірок до кипіння і по запаху (*Обережно!*) визначають речовини, що виділяються з реакційного середовища.

При гідролізі уротропіну в кислому середовищі виділяється формальдегід, а амоніак з сульфатною кислотою утворює сіль амонію:



При гідролізі уротропіну в лужному середовищі виділяється амоніак. Де використовується уротропін?

Дослід 32. Реакція ацетону з бромом.

Реактиви: ацетон, 3%-й розчин бром у CCl_4 , 10%-й розчин Натрій гідроксиду, розчин фуксिनосірчистої кислоти, лакмусовий папір синій.

Обладнання: фільтрувальний папір.

Одержання бромацетону. (*Тяга!*) У суху пробірку наливають 1 мл 3%-го розчину бром у CCl_4 і додають декілька крапель ацетону. Пробірку злегка нагрівають, бромоводень, що виділяється, визначають по почервонінню вологого лакмусового папірця, який підносять до отвору пробірки. Коли рідина знебарвиться, змочують нею смушку фільтрувального паперу і після випаровування розчинника обережно нюхають: бромацетон має специфічний запах і сльозоточиву дію. Залишки бромацетону гідролізують розчином гідроксиду натрію.

Напишіть рівняння реакції одержання бромацетону. Чому атоми водню в молекулі ацетону мають підвищену рухливість?

Дослід 33. Реакції окиснення альдегідів.

Реактиви: формалін (40%-й розчин формальдегіду), 5%-й розчин формальдегіду, 1%-й розчин Натрій гідроксиду, 2%-й розчин купрум (II) сульфату, 10%-й розчин нітратної кислоти, 1%-й розчин Аргентум нітрату, 5%-й розчин амоніаку (в крапельниці).

Обладнання: водяні бані, термометри.

а) Окиснення формальдегіду аміачним розчином гідроксиду аргентуму (реактивом Толленса). Ця реакція має назву «реакція срібного дзеркала». Для проведення цієї реакції необхідно використовувати абсолютно чистий посуд. Для цього в пробірці спочатку обережно кип'ятять протягом 1-2 хвилин приблизно 5 мл 10%-го розчину гідроксиду натрію, потім ополіскують її дистильованою водою. У чистій пробірці готують реактив Толленса: до 2-3 мл 1%-го розчину аргентум нітрату додають по краплях при струшуванні 5%-й розчин амоніаку до тих пір, поки осад, що утворюється на початку, повністю не розчиниться. Надлишок

амоніаку в розчині знижує чутливість реакції. До одержаного безбарвного розчину додають декілька крапель 5%-го розчину формальдегіду і нагрівають пробірку декілька хвилин на водяній бані при 60-70°C. На стінках пробірки поступово утворюється шар срібла у вигляді дзеркала (іноді срібло виділяється у вигляді темного рихлого осаду).

Напишіть рівняння реакцій: утворення реактиву Толленса і окислення ним формальдегіду до мурашиної кислоти. Підберіть коефіцієнти. Чому в цю реакцію не вступає ацетон (і інші кетони)?

б) Окиснення формальдегіду Купрум (II) гідроксидом. У пробірку наливають 2 мл 5%-го розчину формальдегіду, 2 мл 10%-го розчину NaOH і при струшуванні додають по краплях 2%-й розчин CuSO₄ до появи зависі, що не зникає. Верхню частину рідини нагрівають до кипіння (Не кип'ятити!). Блакитне забарвлення змінюється на жовте (осад), а потім на червоне (осад). Ця реакція, як і реакція срібного дзеркала є якісною реакцією на альдегіди.

Які сполуки мають блакитний, жовтий і червоний колір? Напишіть рівняння реакції окислення формальдегіду гідроксидом купруму (II) до мурашиної кислоти. Підберіть коефіцієнти.

Завдання для самостійної роботи

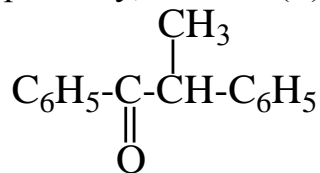
1.Кожна з перерахованих нижче сполук розчиняється в розведеному розчині NaOH при 25°C, В цих умовах відбувається альдольна конденсація. Які продукти цієї реакції утворюються?

а) CH₃CH₂CH=O, б) (CH₃)₂CHCH₂CH=O, в) C₆H₅CH₂CH₂CH=O.

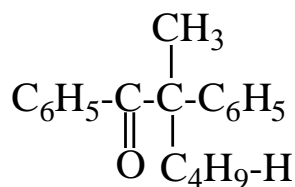
2. Значні кількості ацетону використовуються для одержання метилізометилкетону. Яким шляхом здійснюється синтез метилізобутилкетону?

3. Поясніть, чому при галогенуванні ацетону заміщення атомів водню на галоген відбувається біля одного і того ж атому вуглецю? Що відбувається при взаємодії 1,1,1-триїодпропанону з водним розчином луку?

4. Поясніть, чому кетон (А) утворює рацемат при стоянні його водного лужного розчину, а кетон (Б) рацемата не дає:



А



Б

5. Яким чином можна одержати кротоновий альдегід з оцтового альдегіду

Лабораторна робота № 10

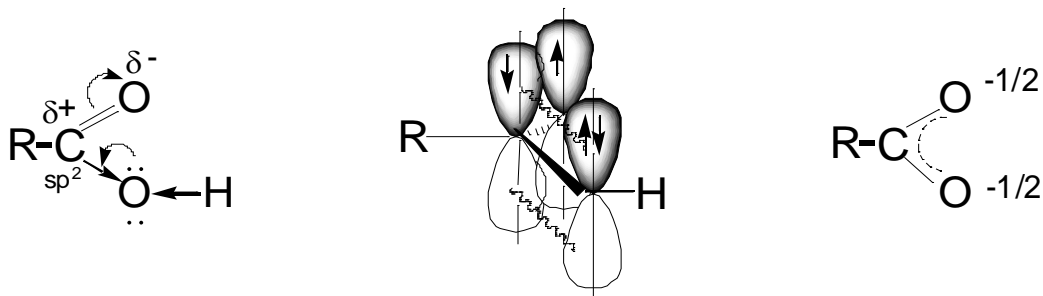
Тема: Монокарбонові кислоти аліфатичного ряду та їх похідні.

Мета роботи. Практично ознайомитися з хімічними властивостями монокарбонових кислот аліфатичного ряду та їх похідних.

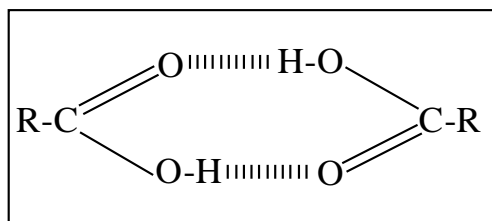
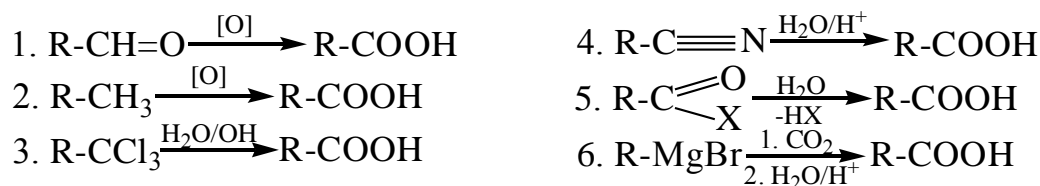
Питання для підготовки:

1. Гомологічний ряд, ізомерія, номенклатура.
2. Способи одержання кислот.
3. Електронна будова карбоксильної групи і карбоксилат-аніону.
4. Хімічні властивості карбонових кислот.
5. Вплив будови алкільного радикалу на кислотні властивості.
6. Найважливіші представники карбонових кислот та їх практичне застосування.
- 7.

Теоретична частина



Способи одержання монокарбонових кислот:



Хімічні властивості монокарбонових кислот:

- а) $\text{H}-\text{COOH}$; CH_3-COOH ; $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH}$
 б) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{COOH}$; $\begin{array}{c} \text{COOH} \\ | \\ \text{COOH} \end{array}$; $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$
 в) $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{COOH}$; $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{COOH}$; CH_3-COOH
 г) $\text{H}-\text{COOH}$; $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{COOH}$; $\text{HOOC}-\text{COOH}$
 д) $\text{HOOC}-\text{COOH}$; $\text{C}_{17}\text{H}_{35}-\text{COOH}$; $\text{H}-\text{COOH}$
 е) $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{COOH} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$; $\text{HOOC}-\text{COOH}$; CH_3-COOH

6. Використовуючи діетиловий ефір малонової кислоти (малоновий ефір) запропонуйте схему синтезу:

- а) масляної кислоти; б) валеріанової кислоти;
 в) янтарної кислоти; г) адипінової кислоти;
 д) пропіонової кислоти; е) глутарової кислоти

Практична частина

Дослід 34. Порівняння сили карбонових і мінеральних кислот.

Реактиви: 0,1 н. розчини кислот: мурашиної, оцтової, масляної, хлоридної (в крапельницях), універсальний індикаторний папір зі шкалою рН, Натрію формиат.

На смужку індикаторного паперу наносять по краплі розчинів органічних кислот і хлоридної кислоти. За допомогою шкали визначають рН цих розчинів. Результати дослідів записуються в Лабораторний журнал.

Дослід 35. Властивості мурашиної кислоти.

Реактиви: мурашина кислота, 10%-й розчин Натрій гідроксиду, 1%-й розчин AgNO_3 , 5%-й розчин амоніака, концентрована сульфатна кислота, вапнякова вода, 5%-й розчин Калій перманганату.

Обладнання: бані водяні, вигнуті газовідвідні трубки, піпетки.

а) Взаємодія мурашиної кислоти з аміачним розчином Аргентум нітрату. (реакція срібного дзеркала). У молекулі мурашиної кислоти є альдегідна група, тому виявити її в розчині можна реакціями, характерними для альдегідів, наприклад реакцією срібного дзеркала.

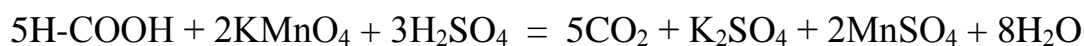
Готують в пробірці реактив Толленса. Для цього до 1-2 мл 1%-го розчину аргентум нітрату додають 1-2 краплі 10%-го розчину гідроксиду натрію, осад, що утворився розчиняють додаючи по краплям 5%-й розчин амоніаку. До одержаного прозорого розчину додають 0,5 мл розчину Натрій формиату. Пробірку з реакційною сумішшю нагрівають декілька хвилин на водяній бані (60-70°C). Металеве срібло виділяється у вигляді нальоту на стінках пробірки або у вигляді темного осаду.

Напишіть рівняння реакції окиснення формиату натрію реактивом Толленса.

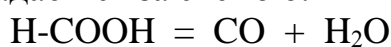
б) Окиснення мурашиної кислоти Калій перманганатом. У пробірку наливають приблизно 0,5 г мурашиної кислоти або розчину її солі, 0,5 мл

10%-го розчину сульфатної кислоти і 1 мл 5%-го розчину KMnO_4 . Пробірку закривають газовідвідною трубкою, кінець якої опускають в другу пробірку з 2 мл вапнякової (або баритової) води і нагрівають реакційну суміш.

Які зміни в пробірках Ви спостерігаєте? Окиснення мурашиної кислоти Калій перманганатом у кислому середовищі відбувається за схемою:



в) Розклад мурашиної кислоти при нагріванні з концентрованою сульфатною кислотою. (*Тяга!*) В суху пробірку наливають 1 мл мурашиної кислоти і 1 мл концентрованої сульфатної кислоти. Пробірку закривають пробкою з газовідвідною трубкою і обережно нагрівають. Мурашина кислота розкладається за схемою:



Карбону (II) оксид підпалюють біля отвору газовідвідної трубки, Зверніть увагу на характер полум'я. Після закінчення роботи пробірку з реакційною сумішшю необхідно охолодити, щоб припинити виділення отруйного CO.

Яка роль в цій реакції концентрованої сульфатної кислоти?

Дослід 36. Властивості оцтової кислоти і її солей.

Реактиви: оцтова кислота льодяна, 10%-й розчин оцтової кислоти, розчини індикаторів: метилового оранжевого, синього лакмусу, фенолфталеїну; 10%-й розчин Натрій ацетату, 10%-й розчин Натрій карбонату, 3%-й розчин FeCl_3 , Купрум (II) оксид (порошок), синій лакмусовий папір.

Обладнання: хімічні стакани (50-100 мл), лід.

а) Кристалізація оцтової кислоти. Оцтова кислота має температуру плавлення $+16,6^\circ\text{C}$. При охолодженні вона кристалізується. Її кристали нагадують лід, тому безводну оцтову кислоту називають льодяною.

Пробірку з 1-2 мл льодяною оцтовою кислотою ставлять на декілька хвилин в стакан з льодом. Відмічають вигляд кристалів.

б) Кислотні властивості оцтової кислоти. У три пробірки наливають по 1 мл 10%-го розчину оцтової кислоти. У першу пробірку додають 1-2 краплі розчину метилоранжу, у другу – 1-2 краплі розчину синього лакмусу, у третю – 1-2 краплі спиртового розчину фенолфталеїну. Відмічають, в яких пробірках індикатори змінили забарвлення.

Результати спостережень заносять в Лабораторний журнал.

в) Взаємодія оцтової кислоти з Натрій карбонатом. До 3-4 мл 10%-го розчину Натрій карбонату приливають 2-3 мл льодяної оцтової кислоти.

Що Ви спостерігаєте? Напишіть рівняння реакції. Який висновок можна зробити про кислотні властивості оцтової і карбонатної кислот? Чи буде оцтова кислота взаємодіяти з розчинами Na_2SO_4 і NaCl ?

г) Взаємодія оцтової кислоти з Купрум (II) оксидом. У пробірку поміщають 0,2 г порошкоподібного CuO і приливають 2-3 мл оцтової кислоти. Потім пробірку обережно нагрівають і звертають увагу на колір розчину.

Напишіть рівняння реакції.

д) Утворення і гідроліз Ферум (III) ацетату. В пробірку наливають 2-3 краплі 10%-го розчину Натрій ацетату і додають декілька крапель 3%-го розчину FeCl_3 . З'являється жовтувато-червоне забарвлення розчину внаслідок утворення розчинної комплексної солі – хлориду основного гексаацетату феруму (III) $[\text{Fe}_3(\text{OH})_2(\text{CH}_3\text{COO})_6]\text{Cl}$. При кип'ятінні розчину відбувається гідроліз комплексної солі (спрощено ацетату феруму) з утворенням основної солі – двозаміщеного феруму (III) ацетату, яка випадає в осад червоно-бурого кольору.

Цю реакцію застосовують для видалення з розчинів іонів трьохвалентного феруму. Аналогічно реагують з FeCl_3 мурашина і пропіонова кислоти.

Дослід 37. Одержання і властивості вищих насичених кислот та їх солей.

Реактиви: мило (стружки), 1%-й водний розчин мила, спиртовий розчин мила, 10%-й розчин сульфатної кислоти, 10%-й розчин хлоридної кислоти, 10%-й розчин оцтової кислоти, 5%-й розчин Кальцій хлориду, 5%-й розчин Плюмбум ацетату, 5%-й розчин Купрум (II) сульфату, 1%-й спиртовий розчин фенолфталеїну, 10%-й розчин

Обладнання: піпетки, годинникові скельця, хімічні стакани (50-100 мл).

а) Гідроліз натрієвих солей вищих жирних кислот (гідроліз мила). У суху пробірку наливають 1 мл спиртового розчину мила і додають декілька крапель спиртового розчину фенолфталеїну. Потім безбарвну суміш обережно (по стінці) приливають в пробірку з водою. На межі розділу шарів води і мила з'являється кільце малинового кольору.

Чому з'явилося забарвлення? Напишіть рівняння реакції гідролізу мила.

б) Виділення вищих жирних кислот з мила. У стакані розчиняють 1 г мильної стружки в 10 мл дистильованої води. Одержаний розчин розливають в чотири пробірки. В одну з них приливають 2 мл 10%-го розчину сульфатної кислоти.

Що Ви спостерігаєте? Напишіть рівняння реакції.

Суміш нагрівають майже до кипіння. Розплавлені жирні кислоти спливають у вигляді шару, який твердіє при охолодженні. Які вищі насичені кислоти входять до складу мила?

в) Утворення нерозчинних солей вищих жирних кислот. До другої частини мильного розчину, що одержаний у досліді 37,б, додають 1 мл 5%-го розчину хлориду кальцію, до третьої частини – 1 мл 5%-го розчину Плюмбум ацетату, до четвертої частини – 1 мл 5%-го розчину Купрум (II) сульфату.

Що відбувається? Напишіть рівняння реакцій. Свинцеві мила застосовують у медицині під назвою «свинцевий пластир».

Пробірку з осадом мідного мила (світло-блакитного кольору) нагрівають до початку кипіння, при цьому мідне мило спливає у вигляді смарагдово-зеленого кільця. Якщо в розчині знаходиться надлишок натрієвого мила, то зелене кільце не утворюється. У цьому випадку додають ще трошки 5%-го розчину Купрум (II) сульфату і знову суміш нагрівають до кипіння.

г) Висолювання мила. В пробірку наливають 2-3 мл водного розчину мила, підігрівують його і потім вносять при перемішуванні скляною паличкою сухий хлорид натрію до одержання насиченого розчину. По мірі насичення розчину хлоридом натрію розчинність мила зменшується, розчин починає мутніти і потім натрієве мило спливає над прозорою рідиною. Цей процес має назву висолювання і часто застосовується в лабораторній практиці і в промисловості для виділення органічних речовин з водних розчинів.

Дослід 38. Одержання і гідроліз похідних карбонових кислот.

Реактиви: етиловий спирт, льодяна оцтова кислота, концентрована сульфатна кислота, 10%-й розчин сульфатної кислоти, 10%-й розчин Натрій гідроксиду, 30%-й розчин Натрій гідроксиду, насичений розчин Натрій хлориду, етилацетат, ацетамід, червоний і синій лакмусовий папір.

Обладнання: водяні бані, термометри, зворотні холодильники до пробірок.

а) Реакція естерифікації. Одержання етилацетату (оцтовоетилового естеру). Каталізаторами реакції естерифікації служать мінеральні кислоти (сульфатна, хлоридна). У сухій пробірці змішують 2 мл етилового спирту, 2 мл льодяної оцтової кислоти і 1 краплю концентрованої сульфатної кислоти. Пробірку закривають пробкою з повітряним зворотним холодильником. Суміш у пробірці перемішують струшуванням і нагрівають 8-10 хвилин на водяній бані (65-70°C). (Реакційна суміш не повинна кипіти!) Потім пробірку охолоджують і приливають 3-4 мл насиченого розчину хлориду натрію (висолювання!). Етилацетат спливає у вигляді безкольорової рідини з приємним запахом.

Напишіть рівняння реакції утворення етилацетату і розгляньте її механізм. Яка роль в цій реакції сульфатної кислоти?

б) Гідроліз етилацетату. У три пробірки наливають по 3 мл етилацетату. В одну з них додають 1 мл води, в другу – 1 мл 10%-го розчину сульфатної кислоти, в третю – 1 мл 30%-го розчину Натрій

гідроксиду. Всі пробірки закривають пробками з зворотними холодильниками. Реакційні суміші перемішують струшуванням, і поміщають пробірки на 5-10 хвилин у водяну баню (65-75°C).

Після закінчення досліду порівнюють, наскільки зменшився об'єм етилацетату в кожній пробірці, і роблять висновок щодо швидкості гідролізу його в нейтральному, кислому і лужному середовищах.

Напишіть рівняння реакції гідролізу етилацетату. Чому гідроліз в лужному середовищі – реакція необоротня?

в) Гідроліз ацетаміду. (*Тяга!*) Розчиняють 0,5 г ацетаміду в 5 мл води, по краплі одержаного розчину наносять на смушки синього і червоного лакмусового паперу. Чи змінюється забарвлення індикаторів? Розчин ацетаміду ділять на дві частини. До однієї частини додають 3 мл 10%-го розчину NaOH, до другої – 3 мл 10%-го розчину H₂SO₄ і нагрівають суміші в обох пробірках до кипіння. Визначають речовини, що виділяються по запаху (*Обережно!*) і за допомогою вологого лакмусового паперу.

Напишіть рівняння реакції гідролізу ацетаміду в лужному і кислому середовищах.

Дослід 39. Властивості олеїнової кислоти.

Реактиви: олеїнова кислота, 1%-й розчин Калій перманганату, 10%-й розчин Натрій карбонату, бромна вода (насичений розчин).

а) Реакція олеїнової кислоти з бромною водою. У пробірку наливають 2 мл води і вносять біля 0,5 г олеїнової кислоти. Суміш добре перемішують.

Що відбувається? Напишіть рівняння реакції.

б) Окислення олеїнової кислоти Калій перманганатом. У пробірку наливають 1 мл 1%-го розчину Калій перманганату, 1 мл 10%-го розчину Натрій карбонату і 0,5 мл олеїнової кислоти. Суміш енергійно перемішують. Відмічають зміни, що відбуваються з реакційною сумішшю.

Напишіть рівняння реакції і підберіть коефіцієнти.

Які висновки можна зробити на підставі результатів дослідів 39,а,б?

Дослід 40. Жири і олії.

Реактиви: етиловий спирт, CCl₄, CHCl₃, бензен, бензин, насіння соняшнику, соняшникова олія.

Обладнання: фільтрувальний папір, піпетки, капілярні трубки.

а) Екстрагування олії з насіння соняшника. Змішують 2 г насіння соняшника з піском і ретельно розтирають в ступці, Подрібнене насіння переносять в пробірку, приливають 3-4 мл хлороформу (або чотирьоххлористого карбону) і перемішують вміст пробірки скляною паличкою. Пробірку закривають пробкою з зворотним холодильником і нагрівають на водяній бані (75-80°C) протягом 10 хвилин. Після охолодження відфільтровують небагато розчину і наносять декілька крапель його на

фільтрувальний папір. Після випаровування розчинника на папері залишається пляма олії.

б) Екстрагування рослинної олії на папері. На листок фільтрувального паперу розміром 3,5 x 3,5 см наносять капіляром краплю соняшникової олії так, щоб утворилась пляма діаметром 5-6 мм. Готують таким чином чотири зразки. До центру олійної плями торкаються капіляром, що містить розчинник, що досліджується (діетиловий етер, бензин, бензен, етанол). Розчинник додають у такій кількості, щоб утворилась пляма діаметром близько 20 мм. Після випаровування діетилового етеру, бензину, і бензену в центрі утворюються кола обезжиреного паперу, а по периферії – концентричні кільця олії. Після випаровування етанолу пляма олії залишається без змін.

Поясніть результати досліду.

Завдання для самостійної роботи

1. Запропонуйте схеми реакцій, що дозволяють здійснити такі перетворення із застосуванням лише неорганічних речовин:
 - 1) $C_nH_{2n+1}CH_2COOH \rightarrow C_nH_{2n+1}COOH$
 - 2) $C_nH_{2n+1}COOH \rightarrow C_nH_{2n+1}CH_2COOH$
2. Розташуйте такі сполуки у порядку зростання їх кислотних властивостей:
 - а) пропанова кислота, б) соляна кислота, в) ацетилен, г) пентан, д) пропан-1-ол, е) 2-хлорпропанова кислота, ж) 3-хлорпропанова кислота.
3. Поясніть, чому температура кипіння оцтової кислоти ($118,1^{\circ}C$) вища, ніж температура кипіння оцтовоетилового етеру ($77,1^{\circ}C$), молекулярна маса якого значно більша?
4. Виходячи з ацетилену запропонуйте схему синтезу діетилового етеру.

Лабораторна робота № 11

Тема: Ди- і полікарбоніві кислоти та їх похідні.

Мета роботи. Практично ознайомитися з хімічними властивостями ди- і полікарбонівих кислот та їх похідних.

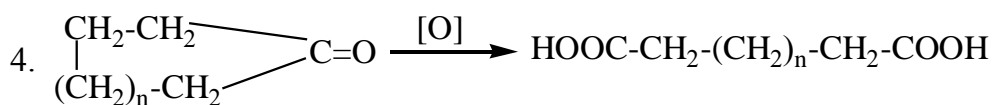
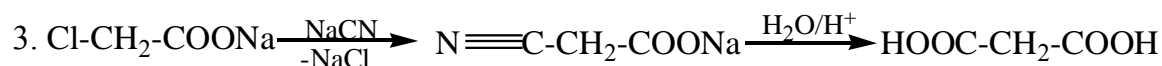
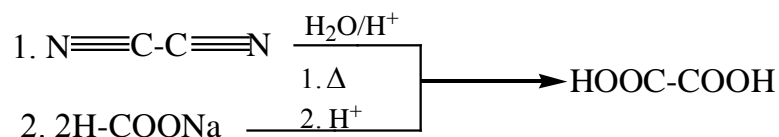
Питання для підготовки:

1. Систематика, номенклатура і ізомерія дикарбонівих кислот.
2. Методи синтезу дикарбонівих кислот, їх хімічні властивості.
3. Порівняльна характеристика кислотних властивостей дикарбонівих і монокарбонівих кислот.
4. Найважливіші представники дикарбонівих кислот, їх практичне застосування.
5. Ненасичені дикарбоніві кислоти.

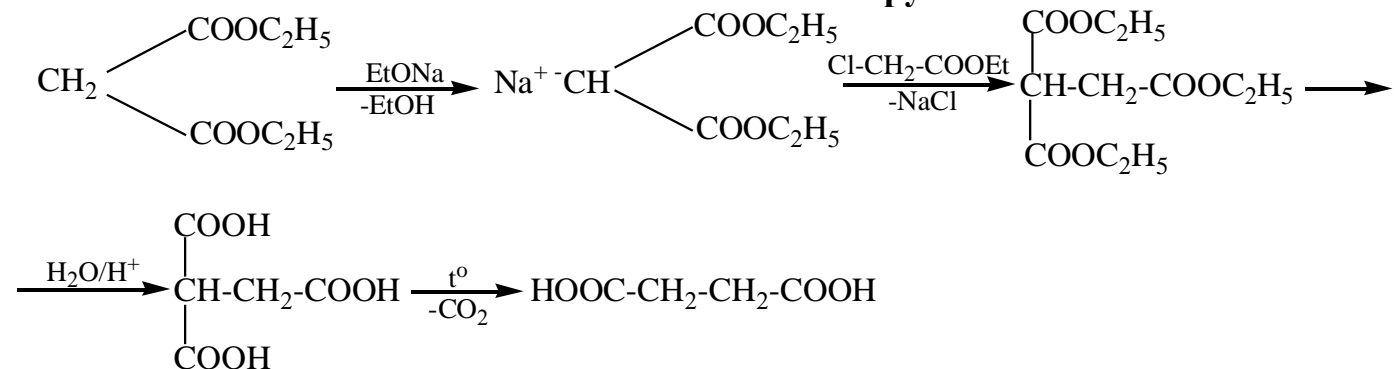
Теоретична частина

	K_{a1}	pK_1	K_{a2}	pK_2
HOOC-COOH	$5,9 \cdot 10^{-2}$	1,23	$6,4 \cdot 10^{-5}$	4,19
HOOC-CH ₂ -COOH	$1,77 \cdot 10^{-3}$	2,75	$2,03 \cdot 10^{-6}$	5,69
HOOC-(CH ₂) ₂ -COOH	$6,89 \cdot 10^{-5}$	4,16	$2,47 \cdot 10^{-6}$	5,60

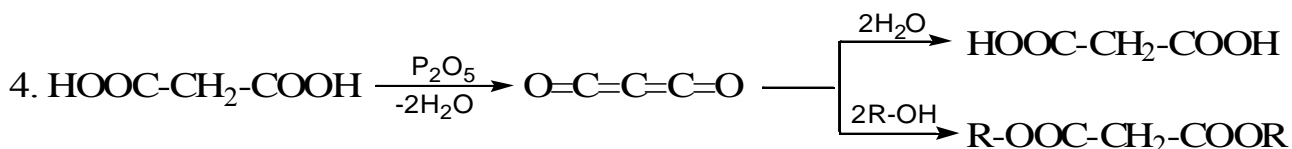
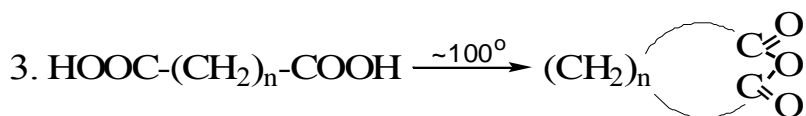
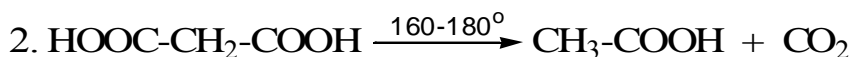
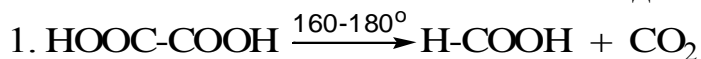
Способи одержання дикарбонівих кислот:



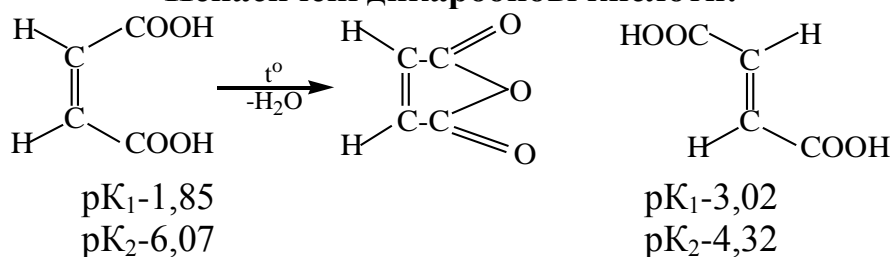
Синтези на основі малонового етеру:



Хімічні властивості дикарбонових кислот:



Ненасичені дикарбонові кислоти:



Вправи.

1. Напишіть схему синтезу 2-хлорпропену виходячи з ацетону.

2. Використовуючи ацетооцтовий ефір запропонуйте схему синтезу таких речовин:

- а) пентан-2-он; б) масляна кислота;
 в) бутан-2-он; г) адипінова кислота;
 д) окт-2,7-адіон; е) янтарна кислота

3. Які властивості проявляють карбонові кислоти в реакції з сульфатною кислотою? Напишіть формули спряжених кислот, що утворюються при взаємодії сульфатної кислоти:

а) з оцтовою кислотою; б) з масляною кислотою.

4. Напишіть структурні формули таких сполук:

а) 2,2-диметилпропаналь; 2-метил-1-пентен-3-ол;

2,3-дихлор-2-пентен;

б) 3-метилпентаналь; 2,6-диметил-2,6-октадієн-1-ол;
 пропан-2-ол;

в) гептан-4-он; 2,3-диметилбутан-2-ол;

4-етилгекса-1,5-дієн-3-ол;

5. Напишіть схему реакцій, за допомогою яких з етану можна одержати янтарну кислоту.

6. Напишіть структурні формули всіх ізомерних дикарбонових кислот загальної формули $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_4$ і назвіть їх за номенклатурою IUPAC.

7. Приведіть схеми синтезу за допомогою маленового естера таких речовин:

- а) β-метилмасляна кислота, б) 2-етилбутанова кислота.

Практична частина

Дослід 41. Порівняння сили карбонових і мінеральних кислот.

Реактиви: 0,1 н. розчини кислот (в крапельницях) : щавлевої, малонової, янтарної, глутарової, адипінової, оцтової і хлоридної; універсальний індикаторний папір зі шкалою рН.

На смужку індикаторного паперу наносять по краплі 0,1 н. розчинів кислот: оцтової, щавлевої, малонової, янтарної, глутарової, адипінової і хлоридної. За допомогою шкали визначають рН розчинів кислот. Результати дослідів записують у Лабораторний журнал.

Дослід 42. Одержання і властивості щавлевої кислоти.

Реактиви: Натрію форміат, щавлева кислота кристалічна, насичений розчин щавлевої кислоти, 1 н. розчин щавлевої кислоти, 1 н. розчин гідроксиду калію, 10%-й розчин хлоридної кислоти, 10%-й розчин оцтової кислоти, 10%-й розчин сульфатної кислоти, концентрована сульфатна кислота, 10%-й розчин хлориду кальцію, 1%-й розчин Калій перманганату, вапнякова (або баритова) вода – насичений розчин, 10%-й розчин Плюмбум ацетату, 10%-й розчин Купрум (II) сульфату, 10%-й розчин оксалату амонію.

Обладнання: вигнуті газовідвідні трубки, газовідвідні трубки з відтягнутими кінцями, бюретки, хімічні лійки, фільтри.

а) Одержання Натрій оксалату (щавлевокислого натрію) з Натрій форміату. У суху пробірку поміщають 1-1,5 г Натрій форміату і нагрівають її полум'ям пальника. Кристали солі плавляться. Після видалення кристалізаційної води Натрій форміат стає твердим. У цей момент пробірку закривають газовідвідною трубкою з відтягнутим кінцем і нагрівання продовжують. Сіль розкладається з виділенням газоподібного водню, який підпалюють біля отвору газовідвідної трубки. Нагрівання продовжують до припинення виділення водню.

Напишіть рівняння реакції термічного розкладу Натрій форміату.

Щавлеву кислоту, що утворилась в пробірці виявляють таким чином: після охолодження пробірки її вміст розчиняють в 3-4 мл води, розчин фільтрують і до фільтрату додають по краплям 10%-й розчин CaCl_2 . випадає осад Кальцій оксалату.

Напишіть рівняння реакції його утворення. Осад оксалату кальцію поділяють на дві частини: до першої частини приливають 10%-й розчин хлоридної кислоти, до другої – 10%-й розчин оцтової кислоти. В якій з пробірок осад оксалату кальцію розчинився? Напишіть рівняння реакції.

У пробірці розчиняють невелику кількість Натрій форміату і додають 10%-й розчин Кальцій хлориду. Чи випадає осад?

б) Калієві солі щавлевої кислоти. У пробірку наливають з бюретки 2 мл 1 н. розчину щавлевої кислоти, з іншої бюретки додають 1 мл 1 н. розчину Калію гідроксиду. Випадає осад кислої солі щавлевої кислоти.

(Значна кількість такої солі міститься в щавлі). При подальшому додаванні розчину КОН осад розчиняється.

Напишіть рівняння реакцій утворення калієвих солей (кислої і середньої) щавлевої кислоти.

в) Одержання оксалатів Кальцію, Плюмбуму і Купруму (II). У три пробірки наливають по 1 мл 10%-х розчинів хлориду кальцію, ацетату плюмбуму, сульфату купруму і в кожну з них додають 10%-й розчин оксалату амонію. В усіх пробірках утворюється осад.

Напишіть рівняння реакцій.

г) Розклад щавлевої кислоти при нагріванні. У суху пробірку вносять приблизно 1 г кристалічної щавлевої кислоти. Пробірку закривають пробкою з вигнутою газовідвідною трубкою і закріплюють в штативі. Кінець газовідвідної трубки опускають в пробірку з вапняковою (або баритовою) водою. При нагріванні щавлева кислота розкладається з виділенням CO_2 , який виявляють по помутнінню вапнякової води.

Напишіть рівняння реакцій: розкладу щавлевої кислоти при нагріванні, взаємодії оксиду карбону (IV) з вапняковою водою.

д) Розклад щавлевої кислоти при нагріванні з концентрованою сульфатною кислотою. (Тяга!) У суху пробірку поміщають приблизно 1 г щавлевої кислоти і 1-2 мл концентрованої сульфатної кислоти. Пробірку закривають пробкою з газовідвідною трубкою, кінець якої опускають в другу пробірку, що містить 2-3 мл вапнякової води. Реакційну суміш обережно нагрівають, щавлева кислота розкладається, вапнякова вода мутніє. Після цього виймають газовідвідну трубку з пробірки з вапняковою водою і біля отвору її підпалюють іншу газоподібну речовину – СО. Оксид карбону (II) горить характерним полум'ям – блакитними спалахами.

Напишіть рівняння реакцій: розкладу щавлевої кислоти при нагріванні її з концентрованою сульфатною кислотою, взаємодії CO_2 з вапняковою водою і горіння СО.

е) Окиснення щавлевої кислоти Калій перманганатом. У пробірку наливають 3-4 мл 1%-го розчину Калій перманганату, 1-2 мл 10%-го розчину сульфатної кислоти і 1 мл насиченого розчину щавлевої кислоти. Пробірку з'єднують з газовідвідною трубкою, кінець якої опускають в пробірку з вапняковою водою. Реакційну суміш обережно нагрівають.

Як змінюється забарвлення реакційної суміші і що відбувається в пробірці з вапняковою водою? Напишіть рівняння реакції окиснення щавлевої кислоти Калій перманганатом у кислому середовищі і підберіть коефіцієнти.

Дослід 43. Малонова кислота і малоновий естер.

Реактиви: малонова кислота, малоновий естер, вапнякова вода (насичений розчин), натрій (металевий).

Обладнання: вигнуті газовідвідні трубки, фільтрувальний папір, пінцети, скальпелі.

а) Декарбоксілування маленової кислоти. У суху пробірку вносять приблизно 0,5 г маленової кислоти. Пробірку закривають пробкою з вигнутою газовідвідною трубкою, кінець якої опускають в пробірку з вапняковою водою. Під час нагрівання маленова кислота декарбоксілується, оксид карбону (IV), який утворюється при цьому виявляється реакцією з вапняковою водою.

Напишіть рівняння реакції термічного розкладу маленової кислоти. Яке практичне значення має здатність маленової кислоти декарбоксілуватися при нагріванні?

б) Одержання натріймаленового естеру. У суху пробірку наливають 1 мл маленового естеру і вносять невеликий шматочок (величиною з сірникову головку) металевого натрію, очищеного від оксидної кірки і віджатого від гасу фільтрувальним папером. Пробірку обережно нагрівають. Починається енергійна реакція з виділенням водню. У кінці реакції натріймаленовий естер випадає у вигляді білого осаду.

Напишіть рівняння реакції утворення натріймаленового естеру. Як пояснюється висока рухливість атомів гідрогену в групі $-CH_2-$ маленового естеру?

Завдання для самостійної роботи

1. Напишіть рівняння реакцій янтарного ангідриду з такими речовинами: а) водний амоніак, б) водний амоніак, потім холодна розведена хлоридна кислота, в) водний амоніак, потім сильне нагрівання.
2. Напишіть рівняння реакцій за допомогою яких можна добути адипінову кислоту з найлонових волокон.
3. Як взаємодіють фумарова і малеїнова кислоти з наступними реагентами: а) молекулярним воднем (у присутності Платини); 2) Хлороводнем; 3) озоном; 4) водою (у присутності H_2SO_4)?
4. Який продукт утвориться при взаємодії пропіонілхлориду з такими речовинами : а) вода, б) амоніак, в) етанол, г) водень (на паладієновому каталізаторі).

Лабораторна робота № 12

Тема: Гідрокси-, амінокислоти аліф. ряду.

Мета роботи. Практично ознайомитися з хімічними властивостями гідрокси-, аміно- і оксокислот аліфатичного ряду.

Питання для підготовки:

1. Загальна характеристика похідних карбонових кислот.
2. Нуклеофільне заміщення в ацильній групі.
3. Способи одержання і хімічні властивості найважливіших похідних карбонових кислот: хлорангідридів, естерів (складних ефірів), ангідридів, амідів.
4. Практичне застосування похідних карбонових кислот.
5. Порівняння реакційної здатності в реакціях S_N похідних карбонових кислот, альдегідів і кетонів із врахуванням електронних факторів замісників і функціональних груп.
6. Гідроксикарбонові кислоти. Ізомерія. Номенклатура.
7. Способи одержання і хімічні властивості.
8. Амінокислоти. Ізомерія. Номенклатура.
9. Способи одержання і хімічні властивості. Біологічне значення.
10. Найважливіші представники гідрокси-, амінокислот. Їх біологічне значення і практичне застосування.
11. Альдегідо- і кетокислоти, їх біологічне значення та хімічні властивості. Кето-енольна таутомерія.
12. Синтези на основі ацетооцтового естеру.

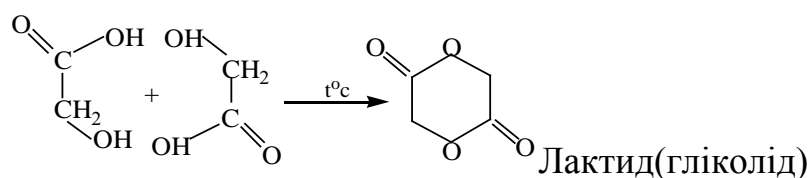
Теоретична частина

Способи одержання оксикислот:

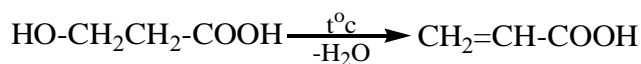
1. $\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH} \xrightarrow{[\text{O}]}$ $\text{HO-CH}_2\text{-COOH}$
2. $\text{CH}_3\text{-}\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}\text{-COOH} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-}$ $\text{CH}_3\text{-}\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{-COOH}$
3. $\text{R-CH=O} \xrightarrow{\text{HCN}}$ $\text{R-}\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{-C}\equiv\text{N} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+}$ $\text{R-}\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{-COOH}$
4. $\text{CH}_2=\text{CH-COOH} \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}}$ $\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$
5. $\text{CH}_3\text{-}\underset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH} \xrightarrow{[\text{H}]}$ $\text{CH}_3\text{-}\underset{\text{OH}}{\text{CH}}\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$

Хімічні властивості оксикислот: (обумовлені наявністю двох функціональних груп)

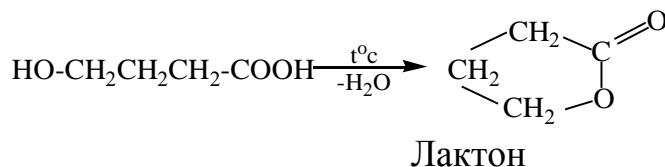
1. α -оксикислоти:



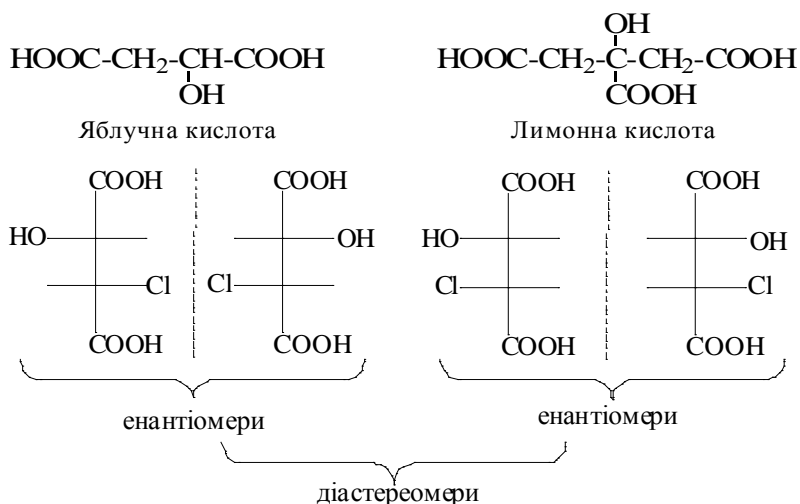
2. β -оксикислоти:



3. γ -оксикислоти:



Найважливіші представники оксикислот природного походження:



Вправи.

- Напишіть рівняння реакцій, за допомогою яких можна одержати молочну кислоту з таких речовин: а) ацетальдегід, б) пропанова кислота, в) пропан-1,2-діол.
- Які продукти утворюються при нагріванні таких кислот: а) α -гідроксиізомасляної, б) 3-гідроксигексанової, в) молочної, г) β -метил- γ -гідроксивалеріанової, д) β -гідрокси- β -метилпропіонової, е) гліколевої.
- Яким символом (R чи S) ви позначите такі сполуки: а) D-(+)-гліцеринний альдегід, б) D-(-)-молочну кислоту?
- Запропонуйте схеми синтезу таких оксикислот: а) гліколевої з оцтової, б) молочної з ацетилену.
- Які сполуки утворюються при взаємодії γ -бутиролактону з: а) амоніаком, б) етанолом, в) водою.

6. Які сполуки утворюються при дії водного розчину Натрій гідроксиду на наступні сполуки:
а) β -хлорпропіонову кислоту; б) β -хлормасляну кислоту; в) хлорянтарну кислоту; г) α,β -дихлорізомаляну кислоту?
7. Які сполуки утворюються при реакції гліцерину з такими реагентами:
а) водн. NaOH, б) водн. HCl, в) оцтовий ангідрид, г) $\text{NaNO}_2 + \text{HCl}$, д) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{H}^+$, е) CH_3COCl .
8. Реакція первинних аліфатичних амінів з нітритною кислотою призводить до кількісного виділення нітрогену у вигляді азоту (N_2). Який об'єм азоту (при н.у.) виділиться при обробці 0,001 моля таких амінокислот:
а) лейцин, б) лізин, в) пролін.
9. Запропонуйте метод одержання капролактаму, виходячи з бензену.
10. Напишіть схему синтезу α -аміномаляної кислоти за реакцією Зелінського виходячи з пропанала.

Практична частина

Дослід 44. Якісне визначення сили кислот.

Реактиви: 0,1 н. розчини кислот: сульфатної, мурашиної, оцтової, щавлевої, винної, лимонної, 0,5%-й розчин індикатору метилового оранжевого, цинк (гранульований).

а) Реакція кислот з металевим цинком. У 6 пробірок наливають по 2 мл 0,1 н. розчинів кислот: сульфатної, мурашиної, оцтової, щавлевої, винної і лимонної. Вносять в кожну пробірку по одній гранулі цинку приблизно однакової величини. Розташовують пробірки в штативі у порядку зменшення інтенсивності реакції з цинком.

Спостереження записують у Лабораторний журнал.

б) Реакція розчинів кислот з метиловим оранжевим. Повторюють дослід 44,а, але замість цинку в кожну пробірку додають по 2 краплі індикатору метилового оранжевого.

Зверніть увагу на забарвлення розчинів. Порівняйте це з інтенсивністю реакції з металевим цинком. Чи співпадають ці ряди?

Дослід 45. Властивості молочної кислоти.

Реактиви: молочна кислота, концентрована сульфатна кислота, розведена сульфатна кислота (1:2), фуксиносірчиста кислота, 1%-й розчин FeCl_3 , 1%-й розчин фенолу, оцтова кислота, 1%-й розчин Калій перманганату, молочна сироватка.

Обладнання: вигнуті газівідвідні трубки, газівідвідні трубки з відтягнутим кінцем, стакани хімічні (50-100 мл), кип'ятильники.

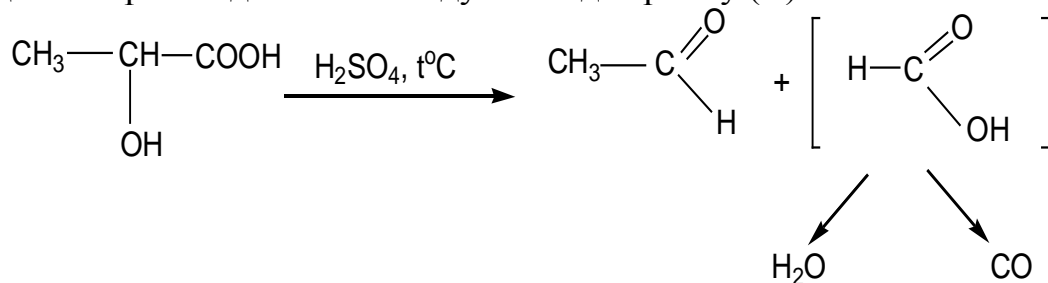
а) Реакція молочної кислоти з Ферум (III) хлоридом. До 3-4 мл 1%-го розчину фенолу додають декілька крапель 1%-го розчину хлориду феруму (III). Розчин стає фіолетовим. Його поділяють на три частини. До першої частини розчину приливають 0,5 мл молочної кислоти, до другої частини –

0,5 мл оцтової кислоти і до третьої частини – 0,5 мл молочної сироватки. У пробірках з молочною кислотою і сироваткою з'являється характерне для α -гідроксикислот зеленувате-жовте забарвлення. У пробірці з оцтовою кислотою такого забарвлення немає

Напишіть рівняння реакції утворення лактату феруму (III).

б) Розклад молочної (α -гідроксипропіонової) кислоти при нагріванні з концентрованою сульфатною кислотою. (*Тяга!*) У пробірці, що закрита пробкою з газовідвідною трубкою з відтягнутим кінцем, нагрівають до кипіння суміш з 0,5 мл молочної кислоти і 1 мл концентрованої сульфатної кислоти. Для рівномірного кипіння в реакційну суміш вносять кип'ятильники (2-3 шматочки битого фарфора). Газ, що виділяється підпалюють біля отвору газовідвідної трубки.

При нагріванні молочної кислоти з сульфатною відбувається її розклад з утворенням ацетальдегіду і мурашиної кислоти, яка в умовах реакції сама розкладається на воду і оксид карбону (II) :



Які речовини утворюються при нагріванні з сульфатною кислотою α -гідроксимасляної кислоти?

в) Окислення молочної кислоти Калій перманганатом у кислому середовищі. У пробірку наливають 0,5 мл молочної кислоти, 0,5 мл розведеної сульфатної кислоти (1:2) і 1-2 мл 1%-го розчину перманганату калію. Суміш обережно нагрівають.

Що відбувається з реакційною сумішшю? (*Обережно нюхають вміст пробірки*). Напишіть рівняння реакції розкладу молочної кислоти при нагріванні з розведеною сульфатною кислотою (при цьому мурашина кислота не розкладається!) і рівняння реакції окислення мурашиної кислоти перманганатом калію в кислому середовищі.

Дослід 46. Властивості винної кислоти.

Реактиви: 10%-й розчин винної кислоти, 5%-й розчин винної кислоти, 1 н. розчин винної кислоти, 1 н. розчин гідроксиду калію, 10%-й розчин сульфатної кислоти, 5%-й розчин Купрум (II) сульфату, 15%-й розчин Натрій гідроксиду, 35%-й розчин сегнетової солі (змішаної натрієво-калієвої солі винної кислоти), 5%-й розчин Кальцій хлориду, 10%-й розчин амоніаку, лакмусовий папір (червоний).

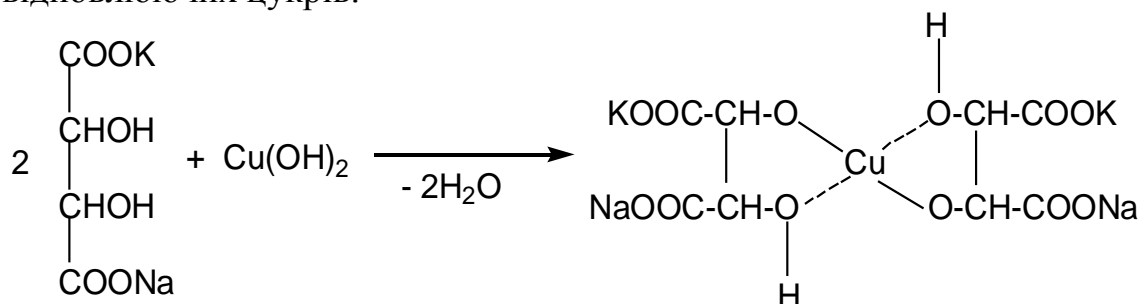
Обладнання: бюретки.

а) Утворення калієвих солей винної кислоти. Наливають в пробірку з бюретки 2 мл 1 н. розчину винної кислоти і з іншої бюретки додають 1 мл

1Н розчину Калій гідроксиду. При струшуванні випадає дрібнокристалічний осад білого кольору. Якщо осад не випадає, стінки пробірки потирають скляною паличкою. Потім продовжують додавати з бюретки 1 н. розчин КОН до повного розчинення осаду (при струшуванні). Напишіть рівняння реакцій і поясніть дослід.

Половину одержаного розчину відливають в пробірку і додають до нього по краплям 10%-й розчин сульфатної кислоти. Знову з'являється осад, який зникає при додаванні надлишку сульфатної кислоти. Напишіть рівняння реакції.

б) Взаємодія солі винної кислоти з Купрум (II) гідроксидом. До 1 мл 35%-го розчину сегнетової солі (змішаної натрієво-калієвої солі винної кислоти) додають 1 мл 15%-го розчину гідроксиду натрію і при струшуванні по краплям додають 5%-й розчин сульфату купруму (II). Від кожної краплі спочатку утворюється осад блакитного кольору – $\text{Cu}(\text{OH})_2$, при струшуванні він розчиняється. Утворюється інтенсивно забарвлений розчин василькового кольору. Лужний розчин комплексної сполуки двовалентного Купруму з сіллю винної кислоти називають фелінговою рідиною. Її широко використовують для якісного і кількісного аналізу відновлюючих цукрів:



Дослід 47. Властивості лимонної кислоти.

Реактиви: лимонна кислота (кристалічна), 5%-й розчин лимонної кислоти, 5%-й розчин Кальцій хлориду, 10%-й розчин амоніаку, концентрована сульфатна кислота, вапнякова (або баритова) вода (насичений розчин), розчин йоду в Калій йодиді, 10%-й розчин Натрій гідроксиду, лакмусовий папір (червоний).

Обладнання: вигнуті газовідвідні трубки.

а) Одержання Кальцій цитрату. Наливають у пробірку 1 мл 5%-го розчину лимонної кислоти і додають по краплях 10%-й розчин амоніаку до нейтральної реакції по лакмусу. Після цього приливають 1 мл 5%-го розчину Кальцій хлориду і обережно нагрівають реакційну суміш до кипіння. Випадає осад Кальцій цитрату. Ця сіль у гарячій воді розчиняється важче, ніж у холодній: при кип'ятінні розчину вона випадає в осад, а при охолодженні знову розчиняється.

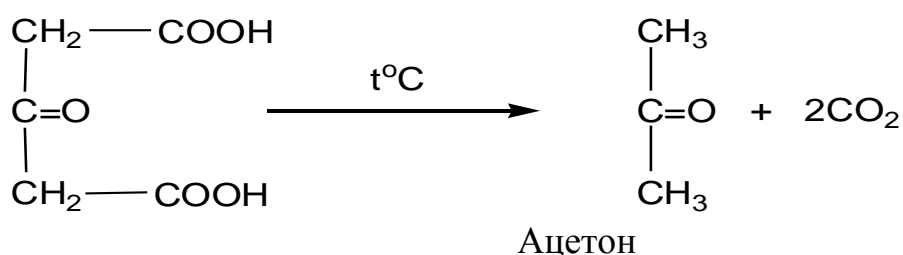
Напишіть рівняння реакції утворення Кальцій цитрату (середньої солі).

б) Розклад лимонної кислоти при нагріванні з концентрованою сульфатною кислотою. (Тяга!) В суху пробірку з вигнутою газовідвідною трубкою поміщують приблизно 1 г кристалічної лимонної кислоти, приливають 2 мл концентрованої сульфатної кислоти, потім укріплюють пробірку в штативі. Обережно нагрівають реакційну суміш. Підпалюють біля отвору газовідвідної трубки оксид карбону (II), що виділяється. Він горить характерним полум'ям з блакитним відтінком. Потім опускають кінець газовідвідної трубки в пробірку з вапняковою водою і по помутнінню її визначають оксид карбону (IV). Після цього опускають кінець газовідвідної трубки в пробірку, де знаходиться завчасно підготовлений розчин йоду (до 2 мл розчину йоду в йодиді калію по краплях додають 10%-й розчин Натрій гідроксиду до майже повного знебарвлення розчину йоду). Утворюється осад йодоформу, що має специфічний запах.

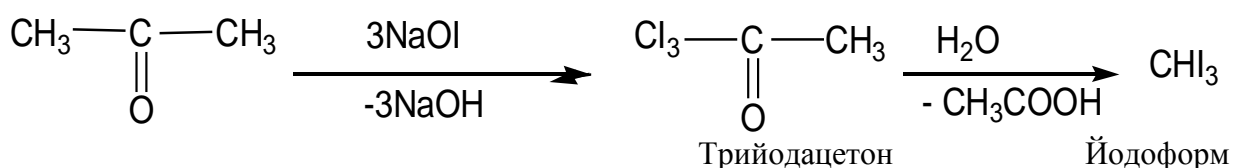
Лимонна кислота при нагріванні з концентрованою H_2SO_4 утворює ацетондикарбонову кислоту, CO і H_2O :



Ацетондикарбонова кислота при нагріванні декарбоксилюється з утворенням ацетону і CO_2 :



Ацетон у лужному середовищі реагує з йодом, утворюючи йодоформ:

$$3\text{I}_2 + 6\text{NaOH} = 3\text{NaOI} + 3\text{NaI} + 3\text{H}_2\text{O}$$


Завдання для самостійної роботи

1. Напишіть дві можливі дипольярні структури для таких амінокислот:
а) лізин, б) аспарагін, в) аргінін.
2. Напишіть структурні формули амінокислот одержаних внаслідок реакції N-фталімідомалонового естера з такими сполуками:
а) C_2H_5ONa , потім $Cl-CH_2CH_3$, потім гідроліз
б) C_2H_5ONa , потім $CH_3-S-CH_2CH_2Cl$, потім гідроліз.
3. Напишіть схему синтезу на основі ацетооцтового естера таких сполук: а) гексан-2,5-діол, б) 5-метилгептан-2-ола.
4. Поясніть, чому не можна використати синтез за допомогою ацетооцтового естера для одержання метил-трет-бутилкетону?

Лабораторна робота № 13

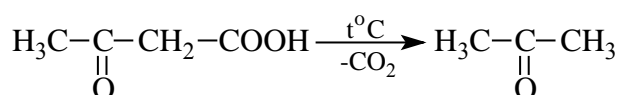
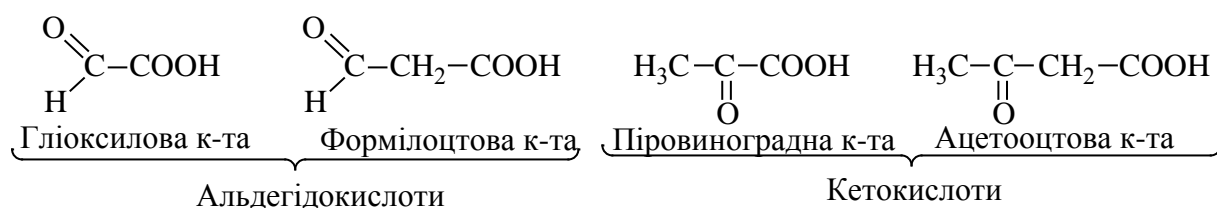
Тема: Оксокислоти . Аліциклічні сполуки.

Мета роботи. Практично ознайомитися з хімічними властивостями оксокислотами аліфатичного ряду. Аліциклічні сполуки.

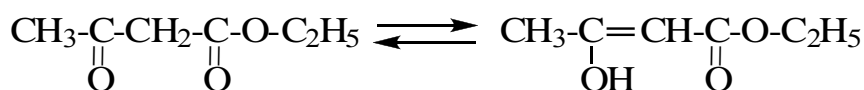
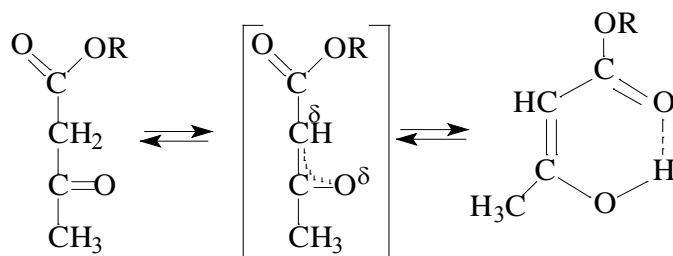
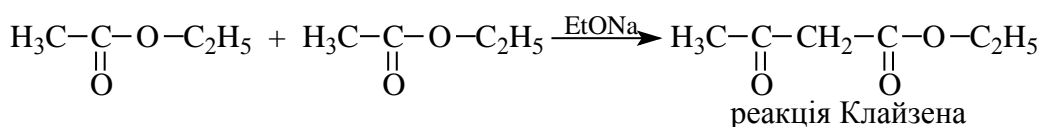
Питання для підготовки:

1. Загальна характеристика альдегідо- і кетокислоти.
2. Способи одержання і хімічні властивості . Практичне застосування похідних карбонових кислот.
3. Альдегідо- і кетокислоти, їх біологічне значення та хімічні властивості.
4. Кето-енольна таутомерія.
5. Синтези на основі ацетооцтового естеру.
6. Аліциклічні сполуки.

Теоретична частина



Ацетооцтовий естер . Кето-енольна таутомерія



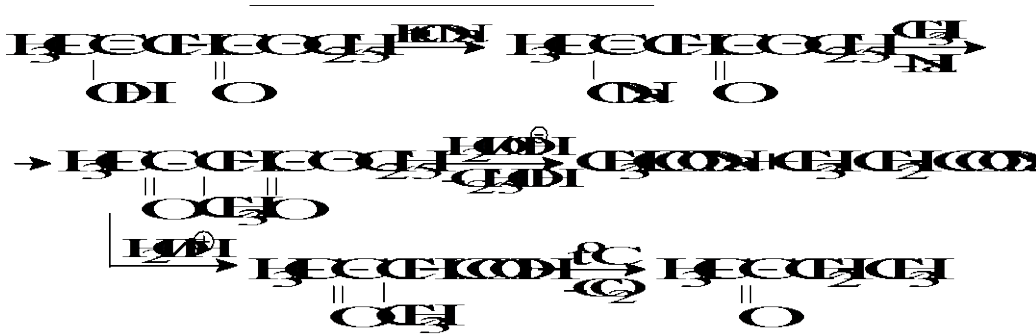
↓ Реакції оксоформи

1. з HCN; 2. з $\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \parallel \\ \text{O} \end{array}$; 3. з Ph-NH-NH₂

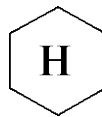
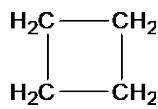
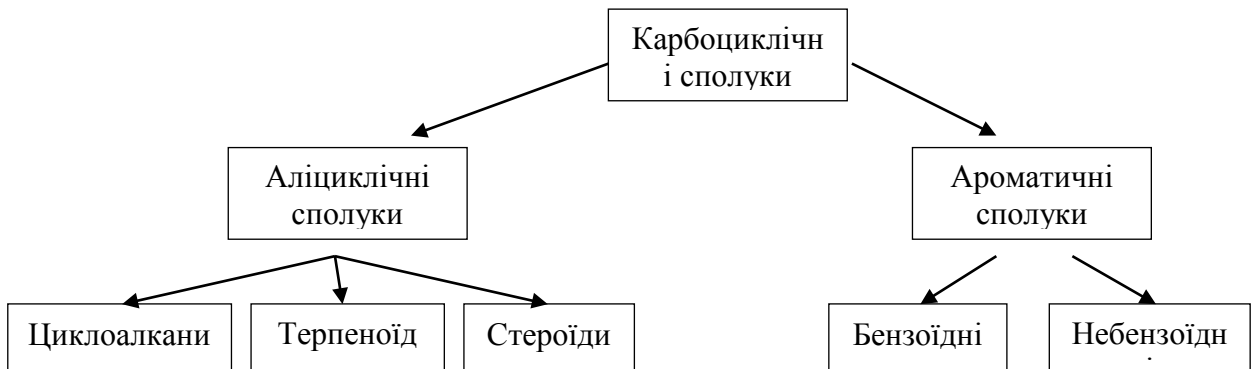
↓ Реакції енольної форми

1. з Br₂; 2. з Na_(мет.); 3. з PCl₅

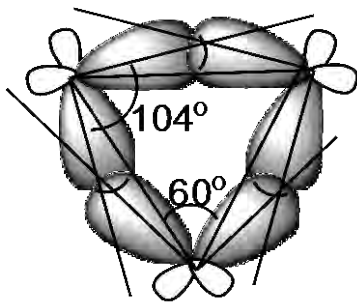
Синтези на основі ацетооцтового естеру



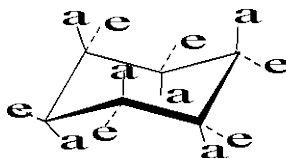
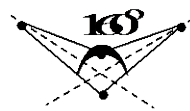
АЛІЦИКЛІЧНІ СПОЛУКИ



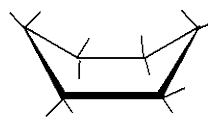
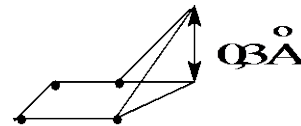
Конформації циклів



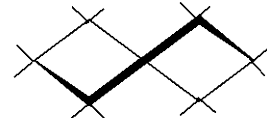
"Бананові зв'язки" в циклопропані



Конформація "крісло"

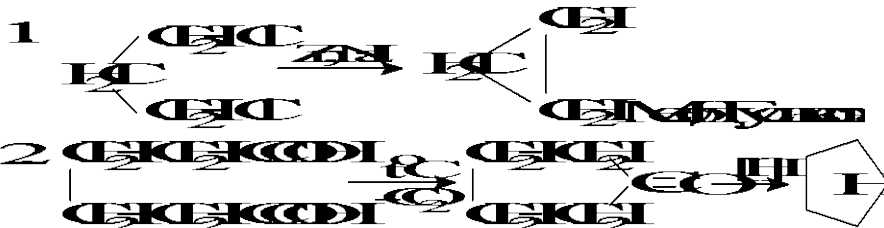


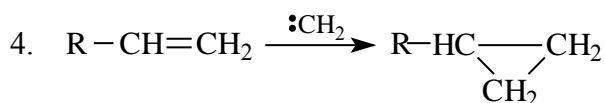
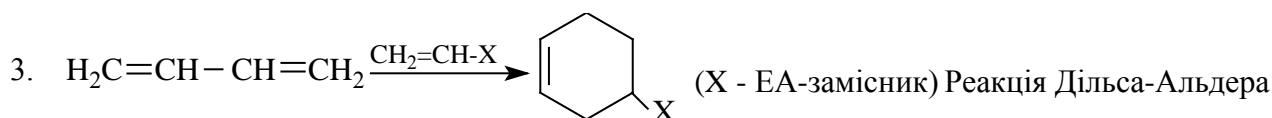
Конформація "човен"



"Твістформат"

Способи одержання карбоциклів:



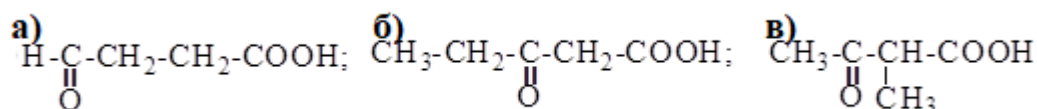


Хімічні властивості карбоциклів:

1. Заміщення атомів водню
2. Розкриття циклу
3. Перетворення циклу
 - а) звуження
 - б) розширення
 - в) ароматизація

Вправи.

1. Напишіть схему синтезу на основі ацетооцтового естеру таких сполук: а) гексан-2,5-діол, б) 5-метилгептан-2-ола, в) γ -гідрокси-н-валеріанова кислота, г) 4-кето-2-метилпентанова кислота.
2. Запропонуйте схеми синтезу виходячи з найпростіших естерів таких сполук: а) α -кетоізокапронова кислота, б) α -кето- β -фенілпропіонова кислота, в) α -кетоглутарова кислота.
3. Поясніть, чому не можна використати синтез за допомогою ацетооцтового естера для одержання метил-трет-бутилкетону?
4. До якого загального типу реакцій відноситься взаємодія натрій-ацетооцтового естера з алкілгалогенідами? Які галогеніди (первинні, вторинні чи третинні) будуть давати кращий вихід кінцевого продукту?
5. Запропонуйте схему синтезу ацетооцтового естеру виходячи з метану.
6. Назвіть за номенклатурою ІУРАС оксокислоти, формули яких наведені



Практична частина

Дослід 48. Одержання пірвіноградної кислоти окисленням молочної кислоти.

Реактиви: 5%-й розчин молочної кислоти, 1%-й розчин Калій перманганату, 10%-й розчин Натрій карбонату, 10%-й розчин NaOH, оцтова кислота, Натрій гідросульфит (NaHSO_3), 10%-й розчин Натрій ітросульфиду, лакмусовий папір (червоний).

Обладнання: фільтрувальний папір, хімічні лійки.

У пробірку наливають 2 мл 5%-го розчину молочної кислоти і додають по краплях при струшуванні 10%-й розчин карбонату натрію до нейтральної реакції по лакмусу. Потім приливають 1 мл 1%-го розчину

перманганату калію і суміш нагрівають до кипіння. В умовах досліду молочна кислота окислюється до піровиноградної кислоти.

Напишіть рівняння реакції.

Вміст пробірки фільтрують і в фільтраті виявляють піровиноградну кислоту якісними реакціями на карбонільну групу (з Натрій гідросульфідом і з Натрій нітропрусидом, див.дослід 30,б,в)

Дослід 49.Властивості ацетооцтового естеру.

Реактиви: ацетооцтовий естер (свіжоперегнаний), 2%-й розчин Натрій гідроксиду, 10%-й розчин хлоридної кислоти, натрій металевий, бромна вода (насичений розчин), 2%-й розчин FeCl_3 , 10%-й розчин сульфатної кислоти, вапнякова (або баритова) вода (насичений розчин), індикаторний папір конго червоного.

Обладнання: фільтрувальний папір, пінцети, скальпелі, стакани хімічні (50-100 мл), лід, вигнуті газовідвідні трубки.

а) Реакція ацетооцтового естеру з розчином Натрій гідроксиду. У пробірку наливають 1 мл ацетооцтового естеру і по краплях при струшуванні додають 2%-й розчин Натрій гідроксиду до повного розчинення ацетооцтового естеру.

Напишіть схему таутомерних перетворень ацетооцтового естеру і рівняння реакцій його з гідроксидом натрію. Яка форма ацетооцтового естеру – кетонна чи енольна – вступає в реакцію з Натрій гідроксидом?

До одержаного прозорого розчину приливають 10%-й розчин хлоридної кислоти до кислої реакції по конго червоному. Ацетооцтовий естер виділяється у вигляді маслянистого шару.

Напишіть рівняння реакції.

б) Одержання натрійацетооцтового естеру. У суху пробірку наливають 1 мл свіжоперегнаного ацетооцтового естеру і вкидають в нього невеликий шматочок (величиною з сірникову головку) металевого натрію, очищеного від оксидної плівки і віджатою від гасу фільтрувальним папером. Коли весь натрій прореагує, пробірку охолоджують у стакані з крижаною водою. Натрійацетооцтовий естер випадає в осад.

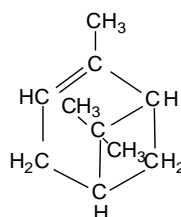
Напишіть рівняння реакції утворення натрійацетооцтового в)
Реакція ацетооцтового естеру з Ферум (III) хлоридом і бромом (кетоенольна таутомерія ацетооцтового естеру). Розчиняють 1-2 краплі ацетооцтового естеру в 2 мл води і додають 1 краплю 2%-го розчину FeCl_3 . Поступово з'являється фіолетове забарвлення, обумовлене утворенням комплексної солі феруму з енольною формою ацетооцтового естеру. При додаванні декількох крапель бромної води забарвлення розчину зникає, але через декілька секунд знову з'являється. При повторному додаванні бромної води воно знову зникає. Поясніть дослід. Напишіть рівняння реакції ацетооцтового естеру з бромом.

Дослід 50.Властивості α -пінену (скипидару).

Реактиви: скипидар (свіжоперегнаний). 1%-й розчин перманганату калію, 5%-й розчин Натрій карбонату, 1%-ні розчини Калій йодиду і крохмалю (свіжоприготовлений), бромна вода (насичений розчин), етиловий спирт, концентрована хлоридна кислота, 50%-й розчин Натрій нітриту.

Обладнання: стакани хімічні (100-200 мл), лід.

До терпенів відносяться вуглеводні складу $C_{10}H_{16}$. Розрізняють терпени ациклічні, моно- і біциклічні; вони містять відповідно три, два і один подвійні зв'язки. Тому терпени дають реакції, характерні для ненасичених вуглеводнів. Одним з найбільш доступних терпенів є α -пінен, який складає основу скипидару:



α -Пінен

а) Реакція α -пінену (скипидару) з бромною водою. В пробірку наливають 0,5 мл скипидару і додають по краплям при струшуванні бромну воду.

Що Ви спостерігаєте? Напишіть рівняння реакції α -пінену з бромом.

б) Окислення α -пінену (скипидару) водним розчином Калій перманганату (реакція Є.Є.Вагнера). У пробірку наливають 1 мл 1%-го розчину $KMnO_4$, додають 1 мл 5%-го розчину Na_2CO_3 і при струшуванні додають 0,5 мл скипидару.

Які зміни відбуваються в реакційній суміші? Напишіть рівняння реакції окислення α -пінену водним розчином перманганату калію в лужному середовищі при кімнатній температурі.

в) Окислення α -пінену киснем повітря. У пробірку наливають 1,5 мл 1%-го розчину KI , 1-2 краплі крохмального клейстеру і 0,5 мл скипидару. Вміст пробірки струшують, потім ставлять в штатив. Поступово з'являється синє забарвлення. При окисленні α -пінену киснем повітря спочатку утворюється пероксид пінену; потім від пероксиду відщеплюється один атом Оксигену і приєднується до молекули кисню з утворенням озону. Деяка кількість пероксиду терпену окислює Калію йодид, внаслідок чого утворюється вільний йод, який дає з крохмалем синє забарвлення.

Завдання для самостійної роботи

1. Хлорування бромциклогексану за радикальним механізмом призводить до утворення ряду бромхлорпохідних. Напишіть всі стереоізмери (нехтуючи конформаціями), які утворюються в цій реакції. Які з них матимуть елементи симетрії? Які з них повинні мати різні температури кипіння?

2. Напишіть схеми синтезів виходячи з циклогексанолу і неорганічних речовин таких сполук: а) *цис*-циклогексан-1,2-діол, б) циклогексен, в) *транс*-1,2-дибромциклогексан, г) циклогекса-1,3-дієн, д) *транс*-циклогексан-1,2-діол, е) $\text{O}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}=\text{O}$.
3. Які продукти утворюються при озонолізі таких сполук: а) 1-метилциклопентен, б) 3-метилциклопентен, в) циклогекса-1,3-дієн, г) циклогекса-1,4-дієн.
4. Напишіть схему синтезу циклопропану маючи за вихідну речовину хлористий аліл. $(\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{Cl})$.

Лабораторна робота № 14

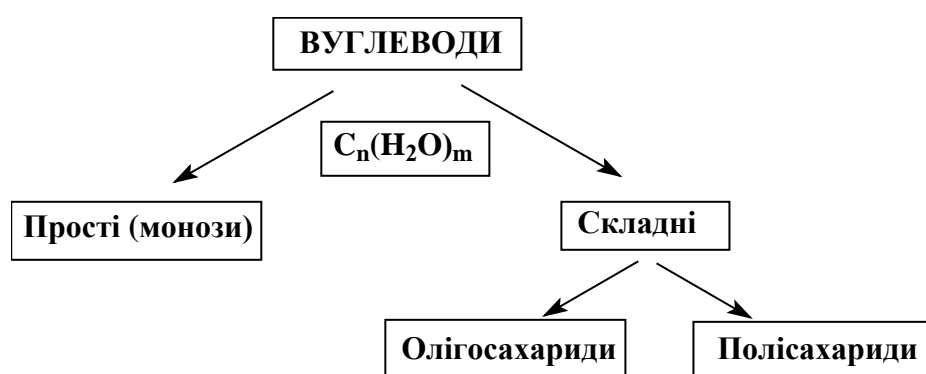
Тема: Моносахариди.

Мета роботи. Практично ознайомитися з хімічними властивостями моносахаридів

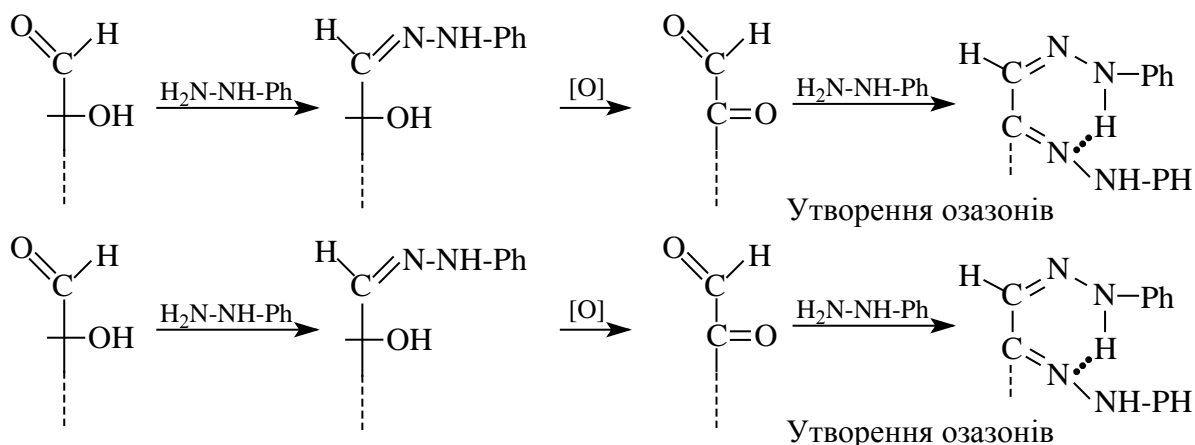
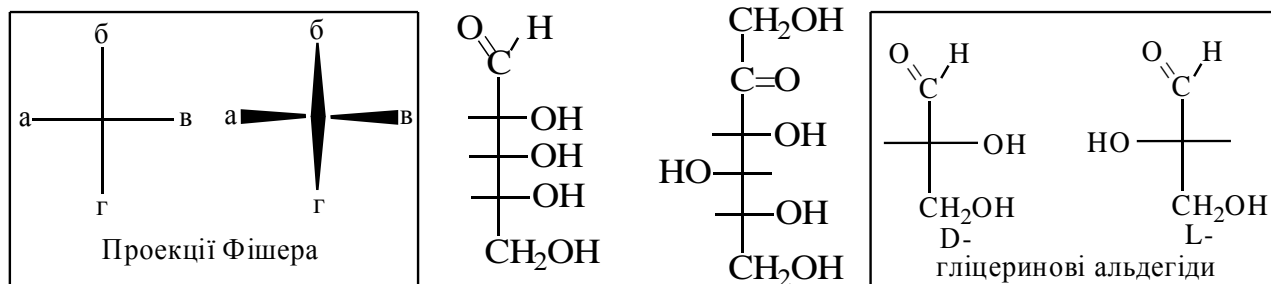
Питання для підготовки:

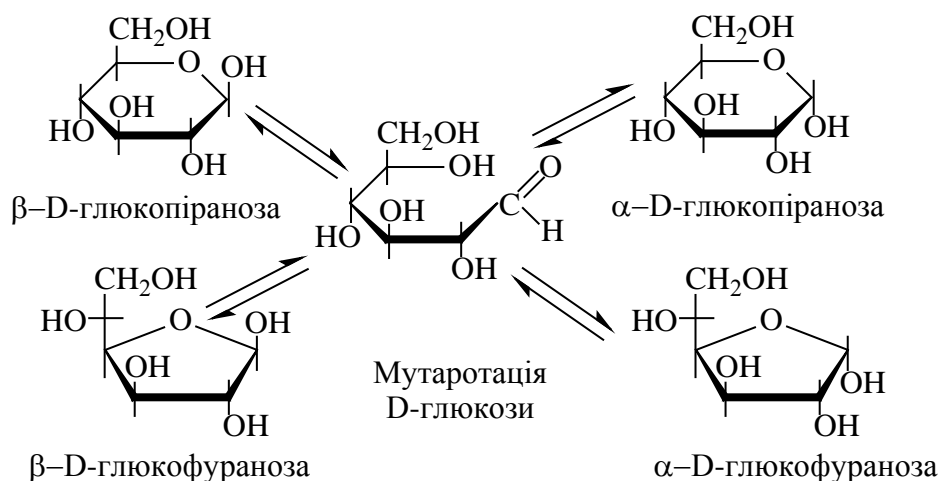
1. Моносахариди.
2. Ізомерія вуглеводів: функціональна, оптична, конформаційна.
3. Способи добування.
4. Хімічні властивості моносахаридів.
5. Практичне та біологічне значення моносахаридів.

Теоретична частина



Класифікація за кількістю атомів C :
пентози, гексози





Вправи.

1. Пентоза утворила при окисленні оптично неактивну сахарну кислоту. Крім того, її перетворили у дві діастереомерні гексози. Одна з цих гексоз утворила внаслідок окислення таку ж сахарну кислоту, що й *D*-глюкоза. Назвіть ці гексози і пентозу і напишіть їх проекції Фішера.
2. Крім *D*-фруктози, відомі ще три *D*-2-кетогексози: *D*-психоза, *D*-сорбоза, *D*-тагатоza. Напишіть можливі конфігурації цих трьох кетоз.
3. *D*(+)-глюкоза реагує з оцтовим ангідридом, утворюючи два ізомерних пентаацетілпохідних, жодний з яких не реагує з реактивом Фелінга або Толенса. Поясніть ці факти.
4. Напишіть проекції Фішера для таких гектоз: а) *L*(-)-глюкоза, б) *L*(-)-маноза, в) *L*(+)-фруктоза.

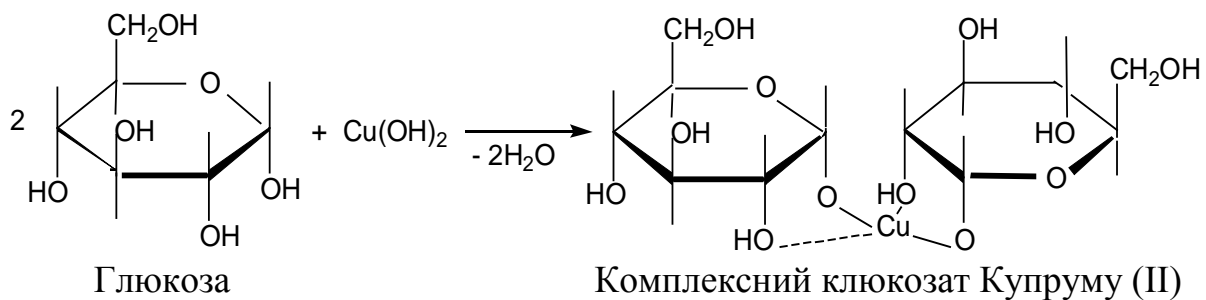
Практична частина

Дослід 51. Реакції на гідроксильні групи в моносахаридах.

Реактиви: глюкоза (безводна), 1%-й розчин глюкози, 1%-й розчин фруктози, 10%-й і 20%-й розчини глюкози, ацетат натрію (безводний), оцтовий ангідрид, 10%-й розчин Натрій гідроксиду, 5%-й розчин Купрум сульфату.

Обладнання: хімічні стакани (100 мл), зворотні холодильники до пробірок, фільтрувальний папір, піпетки, хімічні лійки, предметні скельця, мікроскоп, лід.

а) Реакція моносахаридів з лужним розчином Купрум (II) гідроксиду. У пробірці змішують 2 мл 1%-го розчину глюкози і 1 мл 10%-го розчину гідроксиду натрію, потім по краплях додають 5%-й розчин сульфату купруму. Блакитний осад гідроксиду купруму, що утворився на початку, при струшуванні розчиняється і одержується синій прозорий розчин комплексного алкоголяту (сахарату) купруму (II):



Ця реакція доводить наявність в молекулі глюкози декількох гідроксильних груп; вона характерна для багатоатомних спиртів (див. дослід 20,а). Дослід повторюють, але замість розчину глюкози використовують 1%-й розчин фруктози.

б) Одержання пентаацетилглюкози. (*Тяга!*) У сухій пробірці змішують 1 г безводної глюкози з 1 г безводного ацетату натрію. До суміші додають 5 мл оцтового ангідриду і вміст пробірки перемішують скляною паличкою. Пробірку закривають пробкою із зворотним холодильником і при струшуванні обережно нагрівають на пальнику 5-10 хвилин. Пробірку охолоджують на повітрі, після чого виливають реакційну суміш в стакан, що містить 25 мл води з льодом. Суміш ретельно перемішують. Скоро починають виділятися кристали пентаацетилглюкози. Через 10 хвилин частину кристалів відфільтровують, промивають на фільтрі водою (холодною!), висушують між листами фільтрувального паперу. Розглядають кристали пентаацетилглюкози під мікроскопом.

Напишіть рівняння реакції ацилування глюкози оцтовим ангідридом.

Дослід 52. Реакції на карбонільні групи в моносахаридах.

Реактиви: 1%-й розчин глюкози, 1%-й розчин фруктози, 2%-й розчин глюкози, 2%-й розчин фруктози, 10%-й розчин глюкози, 10%-й розчин формальдегіду, фуксिनорчиста кислота, 5%-й розчин Купрум (II) сульфату, 10%-й розчин Натрій гідроксиду, реактив Фелінга, бромна вода (насичений розчин), 1%-й розчин FeCl₃; 1%-й розчин фенолу, 1%-й розчин Аргентум нітрату, 5%-й розчин глюкози, розчин фенілгідразину.

Обладнання: водяні бані, термометри (100°C), мікроскоп, піпетки, предметні скельця.

а) Реакції фуксिनорчистої кислоти з формальдегідом і глюкозою. У дві пробірки наливають по 1,5 мл розчину фуксिनорчистої кислоти. В одну пробірку приливають 1,5 мл 10%-го розчину формальдегіду, в другу – 1,5 мл 10%-го розчину глюкози. Вміст пробірок перемішують. Через деякий час в пробірці з формальдегідом з'являється фіолетово-рожеве забарвлення. Розчин, що містить глюкозу, залишається безбарвним.

Чому глюкоза (і інші моносахариди) не дає деякі реакції на карбонільну групу? Наприклад, вона не реагує з фуксिनорчистою кислотою і з гідросульфідом натрію.

б) Окислення моносахаридів Купрум (II) гідроксидом у лужному середовищі. У пробірці змішують 3 мл 1%-го розчину глюкози і 1,5 мл 10%-го розчину гідроксиду натрія. Потім по краплям при струшуванні додають 5%-й розчин Купрум (II) сульфату до появи каламуті, що не зникає при струшуванні. Надлишок Купрум (II) гідроксиду заважає реакції, бо при нагріванні він втрачає воду і перетворюється в Купрум (II) оксид чорного кольору. Якщо ж Купрум (II) гідроксиду занадто мало, то не зв'язана ним глюкоза при нагріванні осмолується, продукти осмолення темного кольору також маскують реакцію. Уміст пробірки нагрівають до початку кипіння таким чином, щоб прогрівалася лише верхня частина розчину, а нижня залишалася для контролю. У нагрітій частині розчину з'являється жовтий осад Купрум (I) гідроксиду, який швидко переходить в червоний осад Купрум (I) оксиду. Дослід повторюють, але замість розчину глюкози використовують 1%-й розчин фруктози.

В умовах досліду однаково легко окислюються Купрум (II) гідроксидом і альдози (глюкоза), і кетози (фруктоза). Пояснюється це тим, що при нагріванні з окислювачем в лужному середовищі карбонові ланцюги молекул моносахаридів розщеплюються, при цьому утворюється суміш речовин, в тому числі і таких, що легко окислюються (формальдегід, мурашина кислота тощо). Серед продуктів окислення глюкози виявлена також глюконова (одноосновна) кислота.

Напишіть рівняння реакції окислення глюкози до глюконової кислоти гідроксидом купруму (II).

в) Окислення моносахаридів реактивом Фелінга. Наливають в дві пробірки по 1,5-2 мл розчинів моносахаридів: в одну пробірку – 1%-й розчин глюкози, в другу – 1%-й розчин фруктози. Потім в кожну пробірку приливають рівні об'єми розчинів Фелінг-1 і Фелінг-2. Уміст пробірок перемішують і нагрівають верхню частину розчину до початку кипіння. У верхній частині реакційної суміші в обох пробірках з'являється жовтий осад (CuOH), який з часом переходить в червоний (Cu_2O). Нижня частина рідини, яку не нагрівали, залишається синьою.

Реактивом Фелінга користуватися зручніше, ніж Купрум (II) гідроксидом, так як при нагріванні суміші його з моносахаридами не утворюється чорний осад Купрум (II) оксиду, який маскує червоний колір Купрум (I) оксиду. Реакція з фелінговою рідиною відбувається швидше і більш чіткіше. Цією реакцією широко користуються для якісного і кількісного аналізу моносахаридів, а також для того, щоб відрізнити відновлюючі і невідновлюючі дисахариди.

Чому реактив Фелінга готують безпосередньо перед дослідом, змішуючи два розчини (Фелінг-1 і Фелінг-2)? Що собою являють ці розчини? Що таке реактив Фелінга? Напишіть рівняння реакції окислення глюкози в глюконову кислоту реактивом Фелінга.

г) Окислення моносахаридів реактивом Толленса (реакція срібного дзеркала).

Спочатку готують реактив Толленса (див.дослід 33,а) з 4-5 мл 1%-го розчину Аргентум нітрату. Амоніачний розчин Аргентум гідроксиду ділять на дві частини. До однієї частини його приливають 1,5 мл 1%-го розчину глюкози, до другої частини – 1,5 мл 1%-го розчину фруктози. Обидві пробірки нагрівають 5-10 хвилин на водяній бані (70-80°C). Металеve срібло виділяється в обох пробірках на стінках у вигляді дзеркального нальоту. Під час нагрівання пробірки неможна струшувати, бо металеve срібло виділиться не на стінках пробірок, а у вигляді темного осаду. Для того, щоб одержати хороше дзеркало треба використовувати чисті, знежирені пробірки.

При окисленні моносахаридів в лужному середовищі, як було відмічено вище (див.дослід 52,б), утворюється суміш продуктів глибокого розщеплення їх молекул. Серед продуктів окислення глюкози знайдена і альдонова (одноосновна) глюконова кислота. Напишіть рівняння реакції окислення D-глюкози до D-глюконової кислоти реактивом Толленса.

д) Реакція заміщення карбонільного кисену в моносахаридах (одержання озазонів). Змішують в пробірці 2,5 мл 5%-го розчину глюкози і 2,5 мл розчину оцтовокислого фенілгідразину. Пробірку з реакційною сумішшю нагрівають на киплячій водяній бані 20-30 хвилин. Випадає осад глюкозазону, кількість якого збільшується при струшуванні і охолодженні реакційної суміші. Краплю рідини з осадом переносять піпеткою на предметне скло і розглядають форму кристалів озазону під мікроскопом. Оцтовокислий фенілгідразин легко гідролізується, таким чином в реакцію вступає вільний фенілгідразин.

Напишіть рівняння реакції утворення озазону глюкози. Які гексози утворюють такий самий фенілоззон, як і глюкоза?

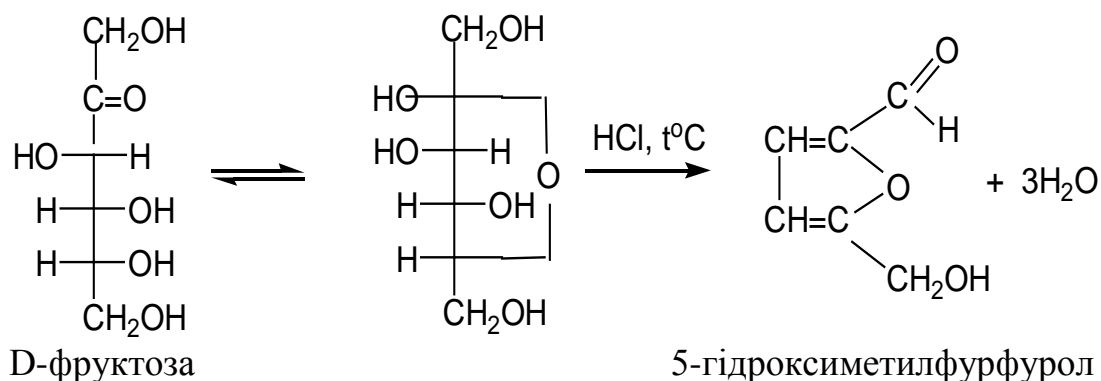
Дослід 53. Кольорові реакції на моносахариди.

Реактиви: 1%-й розчин глюкози, 1%-й розчин фруктози, арабіноза (або інша пентоза), 5%-й розчин меду, реактив Селіванова, розчин хлоридної кислоти (1:1), анілін, оцтова кислота.

Обладнання: водяні бані, термометри, фільтрувальний папір, піпетки.

а) Реакція Селіванова на кетогексози. У дві пробірки наливають по 2 мл реактиву Селіванова (розчин резорцину в розведеній хлоридній кислоті), потім в одну пробірку додають 2 краплі 1%-го розчину фруктози, в другу – 2 краплі 1%-го розчину глюкози. Обидві пробірки одночасно поміщають в водяну баню з температурою води 80°C і витримують при цій температурі протягом 8 хвилин. Порівнюють забарвлення в пробірках з глюкозою і з фруктозою.

Реакція Селіванова дає можливість розрізнити альдози і кетози. При нагріванні з хлоридної кислотою фруктоза (кетоза) перетворюється в гідроксиметилфурфурол:



Гідроксиметилфурфурол вступає в реакцію конденсації з резорцином, що входить до складу реактиву Селіванова, внаслідок чого утворюється забарвлена в рожево-червоний колір речовина. Альдози також можуть утворювати гідроксиметилфурфурол і давати з резорцином забарвлені продукти конденсації, але у альдози ця реакція відбувається значно повільніше.

б) Виявлення фруктози в медові. Повторюють дослід 53,а, але замість розчину фруктози використовують 5%-й розчин меду.

в) Реакція на пентози з оцтовокислим аніліном. У пробірку поміщають декілька крупинок арабінози (або іншої пентози) і приливають 2 мл розчину хлоридної кислоти (1:1). На смужку фільтрувального паперу наносять 1-2 краплі аніліну і 1-2 краплі оцтової кислоти. Потім цей папір підносять до отвору пробірки з сумішшю арабінози і хлоридної кислоти і кип'ятять реакційну суміш. Через 1-2 хвилини на папері з'являється яскрава рожево-червона пляма

При нагріванні пентоз з хлоридної кислотою відбувається дегідратація і утворення фурфуролу. Фурфурол вступає в реакцію конденсації з аніліном, утворюючи забарвлені сполуки.

Напишіть рівняння реакції дегідратації (утворення фурфуролу) L-арабінози.

Завдання для самостійної роботи

1. Що спільного між поняттями: мутаротація, аномеризація і епімеризація і чим вони відрізняються між собою? Чому α -D-глюкопіраноза піддається аномеризації, а метил- α -D-глюкопіранозид – ні?
2. Складіть схему реакції одержання альдогексоз ступінчастою полімеризацією формальдегіду (у присутності Кальцій гідроксиду). Хто вперше здійснив цю реакцію?
3. Чому більшість моносахаридів добре розчинна у воді?
4. Оптично активний моносахарид **A** утворює такий саме азазон, як і D-психоза (кетогексоза). Нітратна кислота окислює моносахарид **A** в оптично неактивну дикарбонову кислоту **B**. Напишіть формули сполук **A** и **B**.

Лабораторна робота № 15

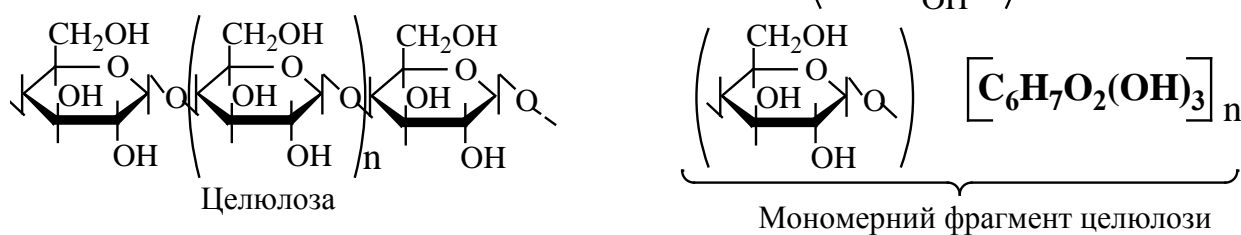
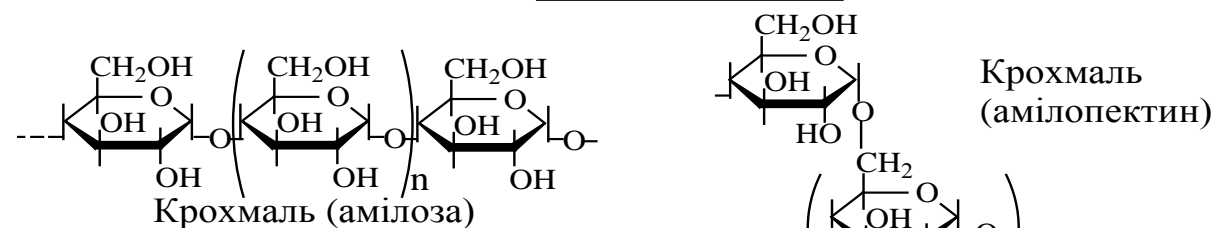
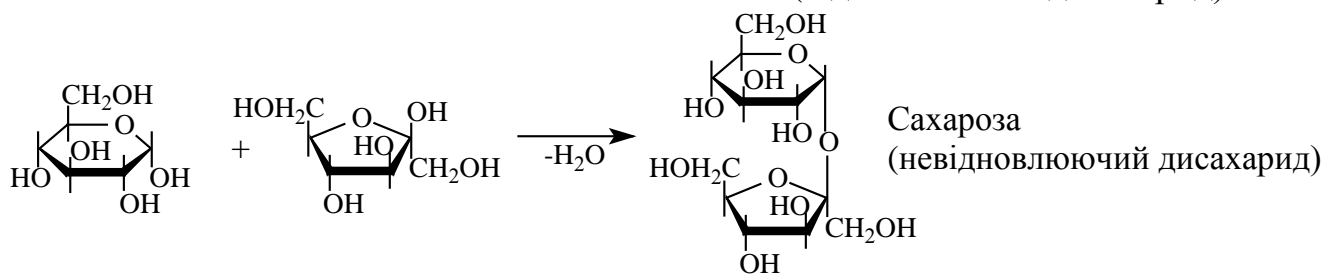
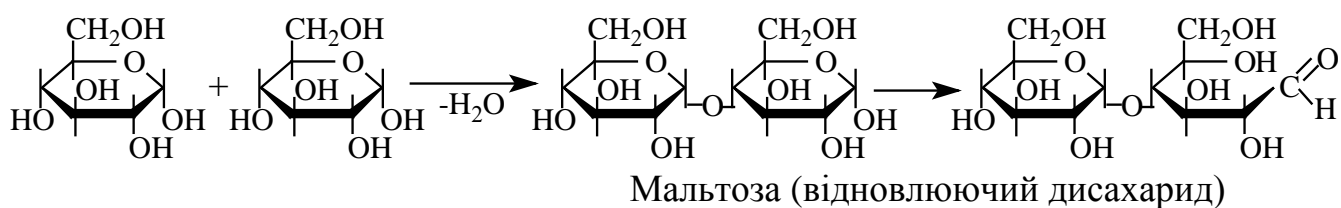
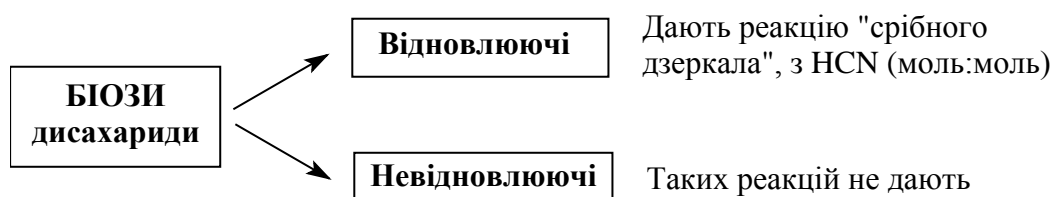
Тема: Оліго- і полісахариди.

Мета роботи. Практично ознайомитися з хімічними властивостями оліго- і полісахаридів.

Питання для підготовки:

1. Оліго- і полісахариди.
2. Гомо- і гетеро оліго- і полісахариди.
3. Розповсюдження в природі і біологічне значення дисахаридів.
4. Природні біополімери: крохмаль, глікоген, інουλін, целюлоза.
5. Принципова відмінність будови крохмалю і целюлози.
6. Застосування целюлози та її похідних.

Теоретична частина



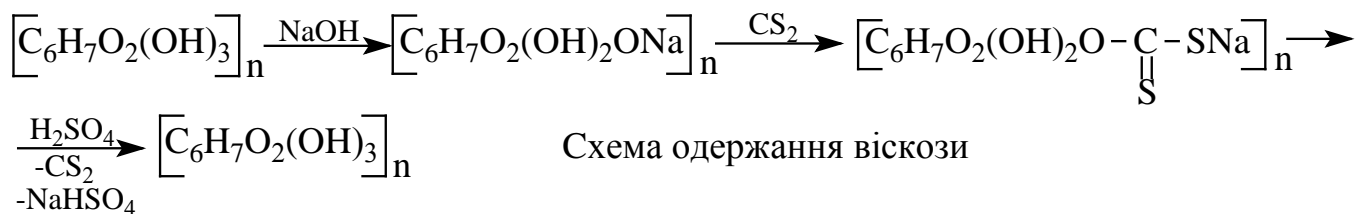
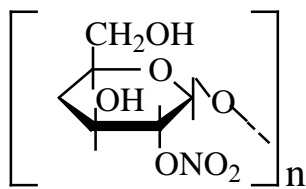
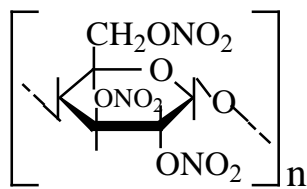


Схема одержання віскози

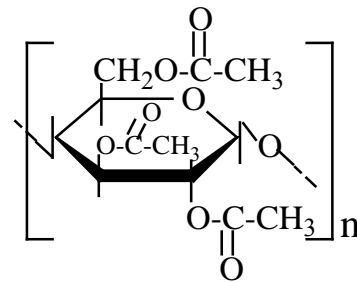
естери целюлози



колоксилін



піроксилін



триацетат целюлози

Вправи.

- Запропонуйте зручний спосіб, за допомогою якого можна було б розрізнити такі сполуки: а) целобіоза і сахароза, б) мальтоза і лактоза.
- Напишіть структуру проміжної сполуки, яка утворюється при встановленні рівноваги між α і β -мальтозами.
- При окисленні лактози бромною водою утворюються лактобіонова кислота ($\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{O}_{12}$). Напишіть її структурну формулу, що утвориться при кислотному гідролізі лактобіонової кислоти?
- Дайте визначення мутаротації. Напишіть схему мутаротації для таких моносахаридів:

а) <i>D</i> -маноза;	б) <i>D</i> -фруктоза;	в) <i>L</i> -глюкоза;
г) <i>D</i> -рибоза;	д) <i>D</i> -глюкоза;	е) <i>D</i> -галактоза
- Що таке інвертний цукор? Напишіть схему хімічного процесу, що призводить до утворення інвертного цукру.
- Напишіть схему утворення невідновлюючого дисахариду і назвіть його згідно з тривіальною та IUPAC номенклатурою. Мотивуйте наявність відновлюючих властивостей у даного дисахариду.
- Напишіть формулу Хеурса лактози. Які моносахариди утворюються при повному гідролізі цього вуглевода?
- Целюлозу можна окислити N_2O_4 в $[(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_4)\text{COOH}]_n$:
 - яка структура утвореного при цьому продукту?
 - У що перетвориться цей продукт при гідролізі?

Практична частина

Дослід 54. Кольорова реакція на вуглеводи.

Реактиви: сахароза, целюлоза (фільтрувальний папір, вата), 15%-ні спиртові розчини резорцину, тимолу, α -нафтолу; концентрована сульфатна кислота.

У пробірку наливають приблизно 1 мл дистильованої води і вносять декілька кристалів цукру, або клаптик фільтрувального паперу. Потім додають 2-3 краплі спиртового розчину резорцину, тимолу або α -нафтолу і нахиливши пробірку, обережно наливають по стінці 1-2 мл концентрованої сульфатної кислоти. Важка кислота спускається на дно, а на границі її з водою з'являється яскраве кільце – червоне, рожеве або фіолетове.

Таку реакцію дають лише вуглеводи. Реакція дуже чутлива (її може дати навіть пил на стінках пробірки), тому для її проведення слід користуватися дуже чистим посудом.

Дослід 55. Реакції на гідроксильні групи дисахаридів.

Реактиви: 1%-й розчин сахарози, 1%-й розчин лактози (або мальтози) 20%-й розчин сахарози, вапнякове молоко (свіжовиготовлене), 10%-й розчин Натрій гідроксиду, 5%-й розчин Купрум (II) сульфату.

Обладнання: стакани хімічні (25, 50 і 100 мл), мірні циліндри (10-25 мл). Хімічні лійки, фільтрувальний папір, лід.

а) Одержання Кальцій сахарату. У невеликий стакан (25-50 мл) наливають 5-7 мл 20%-го розчину сахарози і по краплям при перемішуванні додають свіжовиготовлене вапнякове молоко. Кальцій гідроксид розчиняється в розчині сахарози. Потім приливають надлишок вапнякового молока (3-4 мл), перемішують реакційну суміш скляною паличкою і залишають її на 5-7 хвилин. Потім відфільтровують в пробірку розчин, в якому містяться розчинні на холоді Кальцій сахарати. При нагріванні фільтрату до кипіння випадає дрібнокристалічний осад Кальцій сахаратів.

При охолодженні реакційної суміші в стакані з крижаною водою осад знову розчиняється. Здатність сахарози утворювати розчинні сахарати кальцію використовується в промисловості для очистки цукру при виділенні його з цукрового буряку.

б) Реакція дисахаридів з Купрум (II) гідроксидом у лужному розчині. У пробірці змішують 1,5 мл 1%-го розчину сахарози і 1,5 мл 10%-го розчину Натрій гідроксиду. В іншій пробірці змішують такі ж кількості 1%-го розчину лактози (або мальтози) і 10%-го розчину луку. Потім у кожен пробірку по краплям додають 5%-й розчин Купрум (II) сульфату. Світло-блакитний осад Купрум (II) гідроксиду, що утворився на початку, при струшуванні розчиняється, розчини набувають синього забарвлення внаслідок утворення комплексних Купрум сахаратів. Ця реакція характерна для багатоатомних спиртів (див. досліди 20,а, і 51,а).

Напишіть рівняння реакції утворення моносахарату Купрум (II), що відбувається при взаємодії сахарози з Купрум (II) гідроксидом. Який висновок можна зробити з цього дослідів?

Дослід 56. Реакції дисахаридів по карбонільним групам (порівняння відновлюючих і невідновлюючих дисахаридів).

Реактиви: 1%-й розчин сахарози, 1%-й розчин лактози, 1%-й розчин мальтози, реактив Фелінга, оцтова кислота, 10%-й розчин Натрій гідроксиду; молоко, розведене в об'ємному співвідношенні 1:1, фенолфталеїновий індикаторний папір.

Обладнання: хімічні стакани (25 мл), хімічні лійки, мірні циліндри (10 мл), кип'ятильники.

а) Реакція дисахаридів з реактивом Фелінга. У три пробірки наливають по 1,5-2 мл 1%-х розчинів сахарози, мальтози і лактози. Потім в кожну пробірку додають рівний об'єм реактиву Фелінга (Фелінг-1 + Фелінг-2), рідини перемішують і нагрівають на полум'ї пальника верхню частину розчинів до початку кипіння. Нижня частина розчинів не повинна нагріватися.

Чи в усіх пробірках з'явився червоний осад Купруму (I) оксиду? Поясніть результати досліду. Напишіть рівняння реакцій з $\text{Cu}(\text{OH})_2$ для тих дисахаридів, які дають позитивну реакцію з реактивом Фелінга.

б) Виявлення лактози в молоці. У невеликий хімічний стакан (25 мл) наливають 5-7 мл молока, розведеного водою (1:1), і додають до нього декілька крапель оцтової кислоти при перемішуванні суміші скляною паличкою. В кислому середовищі білок коагулює і випадає у вигляді пластівців

Осад відфільтровують і відкидають, а фільтрат нейтралізують 10%-м розчином гідроксиду натрію до слабо лужної реакції по індикаторному фенолфталеїновому паперу. Розчин лугу додають по краплям при перемішуванні скляною паличкою. Відливають 2 мл одержаного лужного розчину, додають до нього 2 мл реактиву Фелінга, суміш перемішують і нагрівають верхню частину розчину до початку кипіння.

Чи змінюється забарвлення розчину? Поясніть дослід і напишіть рівняння реакції.

Дослід 57. Гідроліз (інверсія) сахарози.

Реактиви: 1%-й розчин сахарози, 10%-й розчин сульфатної кислоти, реактив Фелінга, реактив Селіванова, Натрій гідрокарбонат (сухий).

Обладнання: водяні бані, термометри (100°C).

У пробірку наливають 3 мл 1%-го розчину сахарози і додають 1 мл 10%-го розчину сульфатної кислоти. Одержаний розчин кип'ятять протягом 5 хвилин, потім охолоджують і ділять на дві частини. Половину розчину нейтралізують сухим Натрій гідрокарбонатом, додаючи його невеликими порціями при перемішуванні. (*Обережно! Рідина спінюється від оксиду карбону (IV), що виділяється*). Після нейтралізації (коли припиниться виділення CO_2) приливають рівний об'єм реактиву Фелінга і нагрівають верхню частину розчину до початку кипіння.

Чи змінюється забарвлення реакційної суміші?

У другій пробірці нагрівають суміш 1,5 мл 1%-го розчину сахарози з рівним об'ємом реактиву Фелінга. Порівнюють результати досліду – реакцію сахарози з реактивом Фелінга до гідролізу і після гідролізу.

Поясніть, які зміни відбуваються з сахарозою під час гідролізу. Напишіть рівняння реакції гідролізу сахарози.

Другу половину гідролізату сахарози використовують для виявлення фруктози (кетози) реакцією Селіванова (див.дослід 53,а). Паралельно проводять реакцію Селіванова з розчином негідролізованої сахарози.

Порівняйте забарвлення розчинів в обох пробірках. Поясніть дослід.

Дослід 58. Властивості крохмалю.

Реактиви: 1%-й крохмальний клейстер, 10%-й розчин сульфатної кислоти, розведений розчин йоду в Калій йодиді (світло-жовтого кольору), 10%-й розчин Натрій гідроксиду, реактив Фелінга, індикаторний фенолфталеїновий папір

Обладнання: конічні колби (50 мл), піпетки, мірні циліндри (10 і 50 мл), фарфорові чашки.

а) Реакція вищих полісахаридів з реактивом Фелінга. У пробірку наливають 1-1,5 мл 1%-го крохмального клейстеру і додають рівний об'єм реактиву Фелінга. Рідину перемішують і нагрівають верхню частину розчину до початку кипіння.

Чи змінюється забарвлення розчину? Поясніть дослід.

б) Кислотний гідроліз крохмалю. У конічну колбу (50 мл) наливають 20-25 мл 1%-го крохмального клейстеру і 3-5 мл 10%-го розчину сульфатної кислоти. У 7-8 пробірок наливають по 1 мл дуже розведеного розчину йоду в йодиді калію (світло-жовтого кольору), пробірки нумерують маркером і ставлять в штатив. В першу пробірку вносять 1-3 краплі підготовленого для досліду розчину крохмалю. Відмічають забарвлення, що утворилося. Потім колбу нагрівають на азбестовій сітці невеликим полум'ям пальника. Через 30 секунд після початку кипіння відбирають піпеткою другу пробу розчину яку вносять в другу пробірку з розчином йоду і після струшування відмічають колір розчину. У подальшому відбирають проби розчину через кожні 30 секунд і вносять їх в наступні пробірки з розчином йоду. Зміни забарвлення розчинів в пробірках відбуваються в такому порядку (див.таблицю):

№ проби	Забарвлення з йодом
1.	Синє
2.	Синьо-фіолетове
3.	Червоно-фіолетове
4.	Червонувато-буре
5.	Оранжеве
6.	Оранжево-жовте
7.	Жовте (колір йоду)

Після того, як реакційна суміш закінчить давати забарвлення з йодом, суміш кип'ятять ще 2-3 хвилини, після чого її охолоджують і нейтралізують 10%-м розчином Натрій гідроксиду, додаючи його по краплях до лужної реакції середовища (появлення рожевого забарвлення на фенолфталеїновому індикаторному папері).

Частину лужного розчину переливають в пробірку, змішують з рівним об'ємом реактиву Фелінга і нагрівають верхню частину рідини до початку кипіння.

Чи випадає червоний осад Купрум (I) оксиду? напишіть рівняння реакції гідролізу крохмалю, вкажіть проміжні і кінцеві продукти. Поясніть, чому в процесі гідролізу змінюється забарвлення гідролізату при взаємодії з йодом.

Дослід 59. Властивості целюлози.

Реактиви: купрум-амоніачний розчин (реактив Швейцера). Концентрована сульфатна кислота, 80%-й розчин, 5%-й розчин амоніаку, розчин йоду в Калій йодиді, Натрій карбонат безводний, реактив Фелінга, 40%-й розчин Натрій гідроксиду, 10%-й розчин хлоридної кислоти, концентрована нітратна кислота, суміш етилового спирту і діетилового етеру (1:3), ацетон, хлороформ.

Обладнання: вата гігроскопічна, фільтрувальний папір, хімічні стакани (25, 100 і 250 мл), фарфорові чашки, конічні колби (50-100 мл), повітряні холодильники до конічних колб, водяні бані, термометри, тигельні щипці, предметні скельця, лійки Бюхнера, колби Бунзена, насоси Комовського, зворотні холодильники до пробірок.

а) Розчинення целюлози в реактиві Швейцера. У пробірку наливають 5 мл купрум-амоніачного розчину (реактиву Швейцера), опускають в нього невеликий шматочок вати (целюлози) і ретельно перемішують вміст пробірки скляною паличкою до повного розчинення вати. Утворюється в'язка прозора рідина яскраво-синього кольору. Її виливають тонкою цівкою в стакан, що містить приблизно 100 мл теплої води, підкисленої 2-3 мл концентрованої сульфатної кислоти. Целюлоза виділяється з розчину у вигляді пластівців. Здатністю целюлози розчинятися в реактиві Швейцера користуються в промисловості при виготовленні купрум-амоніачного штучного шовку.

б) Одержання рослинного пергаменту (амілоїду). У три фарфорові чашки наливають: в першу – 80%-й розчин сульфатної кислоти, в другу – дистильовану воду, в третю – 5%-й розчин амоніаку. У розчин сульфатної кислоти опускають на 8-10 секунд середню частину смушки фільтрувального паперу (10x3 см), сухі кінці паперу тримають в руках. Надлишок кислоти швидко зливають в ту ж саму фарфорову чашку, промивають ділянку паперу, оброблену кислотою, у воді, що налита в другу чашку. Потім нейтралізують залишки кислоти розведеним розчином амоніаку. Висушують одержаний рослинний пергамент проміж листами

фільтрувального паперу і порівнюють зовнішній вигляд і міцність обробленої кислотою ділянки паперу з необробленою. Наносять краплю розчину йоду на оброблену кислотою ділянку паперу. Яке утворюється забарвлення?

При короткочасній дії сульфатної кислоти розчиняються (гідролізуються) поверхневі волокна паперу, при промиванні водою частково гідролізована целюлоза виділяється і у вигляді міцної плівки заклеює в папері пори, утворюючи міцний напівпрозорий матеріал – рослинний пергамент. Частково гідролізована целюлоза утворює з йодом синє забарвлення. Унаслідок подібності цієї реакції з крохмалем, продукт обробки целюлози концентрованою H_2SO_4 одержав назву «амілоїд».

в) Кислотний гідроліз целюлози. У суху конічну колбу (50-100 мл) поміщають небагато дуже дрібно нарізаного фільтрувального паперу (целюлози) і змочують його концентрованою сульфатною кислотою. Ретельно перемішують вміст колби скляною паличкою до повної руйнації паперу і утворення безбарвного в'язкого розчину. Після цього до нього додають невеликими порціями при перемішуванні 15-20 мл води (*Обережно!*), колбу з'єднують з повітряним зворотним холодильником і кип'ятять реакційну суміш 20-30 хвилин, перемішуючі її періодично. Після закінчення гідролізу відливають 2-3 мл рідини, нейтралізують її сухим карбонатом натрію, додаючи його невеликими порціями (рідина спінюється), і виявляють присутність відновлюючих цукрів реакцією з реактивом Фелінга.

Напишіть рівняння реакції гідролізу целюлози і поясніть дослід.

г) Реакція целюлози з лугом. У невеликий стакан наливають 40%-го розчину гідроксиду натрію і опускають в нього смушку фільтрувального паперу. Другу смушку такого ж розміру опускають в стакан з водою (контрольний зразок). Через 5-7 хвилин смушки паперу виймають зразок, який був у воді, віджимають між листками фільтрувального паперу. Другий зразок – з стакану з розчином лугу – промивають водою (в стакані або фарфоровій чашці), потім 10%-м розчином хлоридної кислоти і знову водою. Промиту смушку віджимають між листками фільтрувального паперу. Коли обидві паперові смушки висохнуть, порівнюють їх довжину і щільність.

При обробці целюлози концентрованими розчинами лугів утворюється «лужна целюлоза» (алкаліцелюлоза). В лужному розчині целюлоза сильно набухає, її волокна стають товщі і коротші. Це обумовлює важкість фільтрування через паперовий фільтр лужних розчинів. У текстильній промисловості обробку лугом бавовняних тканин і ниток проводять з метою їх облагороджування (мерсеризації).

д) Одержання і властивості нітратів целюлози. (*Тяга!*) В невелику колбу наливають 4 мл концентрованої нітратної кислоти і обережно при розмішуванні додають 8 мл концентрованої сульфатної кислоти. Суміш, що розігрілась, охолоджують і поміщають в неї за допомогою скляної

палички невеликий жмут вати. Реакційну суміш періодично перемішують паличкою і нагрівають на водяній бані (60-70°C) протягом 5 хвилин. Потім вату виймають і ретельно промивають водою спочатку в стакані, а потім під водопровідним краном. Надлишок води віджимають фільтрувальним папером, вату розпушують і сушать в фарфоровій чашці над киплячою водяною банею. В умовах досліду утворюється переважно динітрат целюлози – колоксилін.

Напишіть схему утворення колоксиліну (фрагмент молекули целюлози напишіть за Хеурсом). Чому часто вживана назва «нітроцелюлоза» неправильна?

Висушений волокнистий нітрат целюлози ділять на три частини. Одну частину кладуть на азбестову сітку і підпалюють. Поряд підпалюють шматочок звичайної вати (целюлози). Відмічають різницю в характері горіння цих двох зразків.

Другу частину колоксилінової вати поміщають на дно сухої пробірки і нагрівають на пальнику. Колоксилін при нагріванні розкладається з вибухом і вилітає з пробірки (*Обережно! Отвір пробірки поверніть до стіни*).

Третю частину колоксиліну розчиняють при перемішуванні паличкою в суміші етилового спирту і діетилового етеру (1:3). Утворюється в'язкий розчин – колодій. Частину колодію виливають на предметне скельце; після випаровування розчинника залишається тверда плівка. Колодій широко використовують у медицині.

Дослід 60. Деякі властивості бавовняних і штучних волокон.

Реактиви: концентрована нітратна кислота, 25%-й розчин сульфатної кислоти, 10%-й розчин Натрій гідроксиду, ацетон.

Матеріали: зразки волокон (або тканин): віскозного, ацетатного, бавовняного.

Наливають у чотири пробірки по 1,5-2 мл : концентрованої нітратної кислоти, 25%-ної сульфатної кислоти, 10%-го розчину гідроксиду натрію, ацетону. У кожен пробірку опускають невеликий шматочок віскозного волокна (або тканини). Розмішують вміст пробірки скляною паличкою протягом 2-3 хвилин. Результати досліду записують в таблицю. Дослід повторюють із зразками ацетатного і бавовняного волокна.

Для визначення відношення волокон до нагрівання поміщають зразки волокон на азбестову сітку і підпалюють їх сірником. (*Тяга!*) Результати записують в таблицю:

Волокно	Відношення до дії реagentів:				Характер горіння
	HNO ₃ конц.	H ₂ SO ₄ 25%-я	NaOH 10%-й	Ацетон	
Бавовняне					
Віскозне					
Ацетатне					

Завдання для самостійної роботи

1. Агар, який добувають з морських водоростей, використовують для вирощування мікроорганізмів. При його гідролізові утворюються D-галактоза, L-галактоза і сульфатна кислота у співвідношенні 9:1:1. Метилування з послідувачим гідролізом дає 2,4,6-три-О-метил- D-галактозу, 2,3-ди-О-ме-тил-L-галактозу і сульфатну кислоту у співвідношенні 9:1:1. Які невизначеності залишаються у структурі, запропонованій вам на основі цих даних?
2. З чого можна добути більше етилового спирту: з 1 кг глюкози, чи з 1 кг крохмалю за умови, що всі реакції проходять кількісно?
3. Хітозан утворюється внаслідок дезацетилювання хітину. Які властивості слід чекати від цієї сполуки?
4. Чому кінострічки, які вироблялися у першій половині ХХ століття, були надзвичайно пожежонебезпечними, а сучасні ні?

Лабораторна робота № 16

Тема: Основи хімічної номенклатури.

Мета роботи. Ознайомитися з основи хімічної номенклатури.

Питання для підготовки:

1. Основи хімічної номенклатури.
2. Хімічні елементи, прості речовини.
3. Символи хімічних елементів, їх назва згідно вимог номенклатури IUPAC. Загальні правила номенклатури органічних сполук.

Теоретична частина

Після здобуття незалежності в Україні постала проблема адаптації наукової і технічної термінології до міжнародних стандартів. Особливо гостро ця проблема стосується хімічної номенклатури – сукупності правил назвоутворення хімічних речовин. Найбільша трудність полягає в тому, що хімічна номенклатура фактично є *штучною мовою* і, як будь яка мова, вона базується на певному алфавіті. Номенклатурні правила IUPAC написані англійською мовою і призначені для використання в англо-американській літературі. Зрозуміло, що в основу цієї номенклатури був покладений латинський алфавіт. Тому такі правила не можуть бути просто перенесені в живу тканину української хімічної мови. Вони повинні бути, безумовно, адаптовані до української мови таким чином, щоб не порушувати традицій, що склалися.

Правила систематичної номенклатури почали використовуватись у російській хімічній літературі з 60-х років ХХ століття, та найбільшого поширення вони набули після опублікування у 1979-1985 рр. російського перекладу номенклатурних правил IUPAC. У цей час національна хімічна термінологія, у становленні якої провідна роль належить українським вченим І. Горбачевському, О. Голубу та інш., з певних причин не набула визнання, оскільки всі хімічні видання українською мовою здебільшого керувались принципом максимального наближення назв сполук до російської термінології [1].

Значні зміни в галузі української хімічної термінології відбулися відтоді, як Україна стала асоційованим членом IUPAC. У 1992 році комісія Верховної Ради України затвердила Українську Національну комісію з хімічної термінології та номенклатури. При Президії НАН України був створений Національний комітет хіміків України. На підставі їх розробок був створений Держстандарт ДСТУ 2439-94, який рекомендовано для впровадження в навчальний процес в навчальних закладах України [2].

Основними принципами систематичної номенклатури є такі:

- Певні загальні правила дозволяють утворювати однозначно назву сполуки, виходячи з фіксованої структурної формули. За

систематичною назвою завжди можна відтворити вихідну формулу.

- Кожній структурній формулі сполуки відповідає одна і тільки одна систематична назва і, навпаки, (принцип взаємооднозначної відповідності). Синоніми в систематичній номенклатурі є неприпустимими.
- Систематична назва хімічного елементу узгоджується з назвами його сполук, входячи до цих назв з відповідними морфемами (префіксами, суфіксами) і числовими показниками. Наприклад:

<i>Силіцій</i>	<i>Силан</i>	<i>Магній силіцид</i>	<i>Силікатна кислота</i>
Si	SiH ₄	Mg ₂ Si	H ₂ SiO ₃

Ідеальною слід вважати таку номенклатуру, яка забезпечує виконання всіх наведених вище принципів і яка може бути пристосована до будь якої мови. Найбільш строгими і послідовними є загальноприйняті і широкоживані правила систематичної номенклатури IUPAC. Проте і тут трапляються відхилення від указаних принципів.

У короткій статті неможливо розглянути всі правила міжнародної хімічної номенклатури, які в англomовному варіанті займають майже тисячу сторінок. Мова бути йти лише про основні принципи адаптації, які зводяться до еквівалентного перекладу спеціальних термінів, або написання загальноприйнятих термінів із застосуванням кирилиці.

Головний принцип систематичного назвоутворення – *принцип заміщення*, який полягає у тому, що органічні сполуки розглядають як продукти заміщення атомів Гідрогену в молекулах вуглеводнів ациклічної або циклічної будови та гетероциклів іншими атомами і групами атомів. Наявність і положення цих атомів і груп відображується у назві відповідними префіксами і суфіксами, локантами і деякими іншими позначеннями.

Назва сполуки будується як складне слово, що містить:

- а) *корінь*, що є назвою родоначальної сполуки;
- б) *суфікси*, що відображують ступінь насиченості або ненасиченості головного ланцюга і приналежність сполуки до певного класу сполук;
- в) *префікси*, що позначають кількість, характер і місцезнаходження замісників або будову скелету циклічної структури;
- г) *локанти* (цифри, літери та інші символи), що показують положення замісників.

Родоначальна структура – хімічна структура, що складає основу сполуки, якій дають назву. В ациклічних сполуках за родоначальну сполуку вибирають головний карбоновий ланцюг. (Для вибору головного ланцюга в номенклатурі IUPAC існує система з 11 правил, яка унеможливорює утворення декількох назв для однієї сполуки).

У карбо- і гетероциклічних сполуках за родоначальну сполуку обирають цикл. Родовий суфікс насичений вуглеводнів –**ан**, для аліциклічних сполук з одним циклом вживають додатково префікс **цикло-**.

Наявність подвійного зв'язку відображується зміною суфіксу –ан на –ен (-єн), а потрійного зв'язку – на суфікс –ин (-ін, їн). Така варіантність суфіксів характерна саме для української мови і регламентується українським правописом.

У англійську хімічну номенклатуру терміни «функція» і «функціональна група» увійшли при перекладі французького тексту правил IUPAC 1930 р. без будь якого пояснення. *Функціональною групою* є група атомів, що визначає функцію, або характер активності сполуки. Так, властивості спиртів визначаються функціональною групою –ОН. В даному випадку функціональна група, гідроксил, є хімічною групою тієї ж назви. Кетони зобов'язані своїми властивостями атому оксигену, що пов'язаний з атомом карбону подвійним зв'язком. У даному випадку кетонною функцією є $O=C$ (без Карбону!), і це не те саме, що карбонільна група $>C=O$. Аналогічно, карбоксильна функція і карбоксильна група не є одним і тим же. У хімічній літературі поняття «функція», «група» і «радикал» часто використовують як синоніми, однак насправді вони не взаємозамінні. Для позначення групи атомів, яка заміщує атом Гідрогену в органічних сполуках зараз необхідно вживати слово «замісник». Номенклатурні правила IUPAC чітко визначають старшинство функціональних груп, бо тільки сама старша з них позначається в суфіксі, визначає порядок нумерації атомів головного ланцюга і визначає приналежність сполуки до певного класу. Решта функціональних груп (замісників) відзначається лише у префіксі за алфавітом (латиницею або кирилицею!).

Поширений термін «вуглеводневий радикал», яким позначають залишок вуглеводню, не рекомендується для використання правилами IUPAC. Вживання терміна «радикал» обмежується частинками з неспареним електроном, які називаються вільними радикалами.

Замісники поділяються на дві групи. Одні є більш старшими у порівнянні з вуглеводневим радикалом і можуть позначатися у суфіксі (якщо їх в молекулі декілька – у суфіксі позначається тільки найстарший з них). Другі за старшинством стоять нижче за вуглеводневий радикал і позначаються виключно в префіксі (галогени, нітро-, алкоксигрупи та інші).

Якщо функціональна група містить атом Карбону, номенклатурними правилами IUPAC передбачено два способи побудови назви сполуки:

- атом Карбону входить до складу головного ланцюга і в назві відзначається наявність функції;
- атом Карбону не входить до складу головного ланцюга і в назві відзначається наявність функціональної групи.

Особливу увагу у назвах органічних сполук слід звернути на цифри або літери, які позначають положення замісників, кратного зв'язку в головному ланцюзі. Вони називаються локантами. Згідно з останніми рекомендаціями IUPAC локанти, що показують місце положення замісників розміщуються перед назвою замісника, а локанти, що показують розташування кратних

зв'язків і старшої функціональної групи — безпосередньо перед відповідним суфіксом. Наприклад: 4-хлоропент-1-ен-3-он, 2,3-дихлорогексан, бутан-2-ол, пента-1,3-дієн [2,3].

В останніх рекомендаціях авторитетних комісій, які займаються проблемами хімічної номенклатури в Україні передбачені суттєві зміни при використанні не тільки певних частин хімічної назви (суфіксів, префіксів тощо), але і окремих хімічних термінів [4].

Сьогодні у хімічній літературі ще немає однозначного варіанта поняття «окислювач». «окислення». Члени комісії пропонують у тому випадку, коли на сполуку діють киснем, вживати слово «окиснення», а в тому випадку, коли діють іншими окисниками (оксидантами), наприклад, хлором, електричним струмом – вживати слово «оксидация».

Термін «співполімер» на думку членів комісії — це калька з російського слова «сополимер», тому вони радять використовувати слово «кополімер» (від англ. copolymer).

Слово «спряження» в українській мові є багатозначним, тому вони радять використовувати термін «кон'югація».

Тепер відносно вживання термінів «простий ефір», «складний ефір». Ці терміни походять від англійських «ether» і «ester». Терміни «простий ефір» та «складний ефір» використовували для розпізнавання двох класів органічних сполук. Вперше терміни «етер» і «естер» були введені в Україні в 20-ті роки, але проіснували не більше десяти років. Зараз знову пропонується вернутися до цих термінів. Термін «ефір» в хімії пропонується залишити лише для сполуки $C_2H_5-O-C_2H_5$, а «ефірний» - для розчинів у цьому розчиннику.

Для назв всіх без винятку ароматичних вуглеводнів запропоновано вживати суфікс –ен: бензен, толуен, ксилен, нафтален, стирен, кумен тощо. У цій пропозиції є певний сенс, бо суфікс –ол за звичай відповідає наявності спиртового гідроксилу.

Систематичні назви, створені за міжнародними правилами IUPAC, дозволяють хімікам різних країн спілкуватися, уникаючи плутанини в назвах.

Рекомендації IUPAC 1993 року дозволяють використовувати деякі тривіальні назви органічних сполук, та також розглядають нові правила назвоутворення вуглеводневих замісників різної валентності. Змінювати ці правила не можна, але при написанні назв хімічних речовин в україномовній літературі слід виконувати і вимоги граматики української мови.

Таблиця 1

**Деякі замісники, що позначаються в номенклатурі IUPAC
в префіксах і суфіксах
(Замісники основної групи)**

Класи	Формула	Позначення в префіксі	Позначення в суфіксі
-------	---------	-----------------------	----------------------

1.Катіон		-оніо- -оніа-	-оній
2.Карбонові к-ти	-COOH -(C)OOH	карбокси- -	-карбонова кислота -ова кислота
3.Сульфокислоти	-SO ₃ H	сульфо-	-сульфонова к-та -сульфо кислота
4.Солі	-COOMe -(C)OOMe	-	Метал...-карбоксилат Метал...-оат
5.Естери	-COOR -(C)OOR	карбо-R-окси- -	R...-карбоксилат R...-оат
6.Галоїдангідриди	-CO-Галоїд -(C)O-Галоїд	галоформіл- -	-карбонілгалоген -оїлгалоген
7.Аміди	-CO-NH ₂ -(C)O-NH ₂	карбамоїл- -	-карбоксамід -амід
8.Нітрили	-C≡N -(C)≡N	ціано- -	-карбонітрил -нітрил
9.Альдегіди	-CH=O -(C)H=O	форміл- оксо-	-карбальдегід -аль
10.Кетони	>(C)=O	оксо-	-он
11.Спирти	-OH	гідрокси	-ол
12.Феноли	-OH	гідрокси	-ол
13.Аміни	-NH ₂	аміно-	-амін
14. Етери	-OR	R-окси	-

Таблиця 2.

**Деякі замісники, що позначаються в номенклатурі IUPAC
тільки в префіксах**

Замісник	Префікс	Замісник	Префікс
-Br	бромо-	-N ₃	азідо-
-Cl	хлоро-	-NO	нітрозо-
-F	флуоро-	-NO ₂	нітро-
-I	йодо-	-OR	R-окси

Той факт, що замісники, які наведені в таблиці 2, ніколи не позначаються у суфіксі, свідчить про те, що вони за своїм старшинством стоять нижче за вуглеводневий радикал.

Розташування локантів у назвах органічних сполук

За рекомендаціями IUPAC, тепер всі локанти треба писати безпосередньо перед суфіксом, до якого цей локант відноситься: пропан-2-ол, бут-1-ен, бут-3-ен-1-ол. Локанти алкільних груп, як і раніше, пишуть перед назвою відповідної групи: 2-метилбут-3-ен-1-ол. Ці правила обов'язкові для письмової форми.

ПІДХОДИ ДО ПОБУДОВИ НАЗВИ

Як розпочати побудову систематичної назви органічної сполуки, якщо відома її структурна формула? Ми розглянемо це у наступних розділах на відносно простих прикладах, які найчастіше зустрічаються під час вивчення органічної хімії. Побудова назви включає декілька етапів:

1. Перше, що необхідно зробити – це вибрати всі замісники, та інші функціональні групи, що є в молекулі. Потім, користуючись таблицею 1, вибрати серед них старшу. Саме старша група лежить в основі всієї назви і нумерації. Так, наприклад сполуку $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ називають 2-аміноетанолом, але не 2-гідроксиетиламіном, бо OH-група старша за NH_2 -групу.
2. Якщо сполука ациклічна, визначають головний ланцюг і родовідну назву. Родовідною назвою у цьому випадку буде назва алкану нормальної будови, що містить таку ж кількість атомів Карбону, що і головний ланцюг. Потім ланцюг нумерують з урахуванням ненасиченості і наявності замісників, при цьому найменший можливий номер одержує той атом Карбону, який зв'язаний зі старшою (головною) групою. Називають ланцюг, додаючи суфікс, характерний для старшої (головної) групи. Називають решту функціональних груп в префіксі у алфавітному порядку, використовуючи систему локантів і одержують повну назву сполуки.
3. Якщо головна функціональна група сполучена з циклом, то називають циклічну систему, як це буде пояснено нижче, нумерують її, приписуючи найменший з можливих номерів гетероатому, потім атомам Карбону, що несуть «позначені» атоми Гідрогену, якщо вони є в наявності, потім атомам, що зв'язані з головною групою і, нарешті,

Вправи.

1. Назвіть згідно з номенклатурою ІУРАС сполуки:

- а) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}; \quad \text{CH}_3 - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$
- б) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{CH} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} - \text{CH}_2 - \text{CH} \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}; \quad \text{CH}_3 - \text{NH} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3;$
- в) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH} \\ | \quad \diagdown \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array}; \quad \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} - \text{CH}_3;$
- г) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 \\ \diagdown \\ \text{CH} - \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_3 - \text{CH}_2 \end{array}; \quad \text{Cl} - \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CHCl}_2;$
- д) $(\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2)_4\text{C}; \quad \text{CH}_3 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{NO}_2; \quad \text{HO} - \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{OH}$
- е) $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} - \text{CH}_2 - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3; \quad \text{CCl}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CHF} - \text{CH}_3;$

2. Назвіть згідно з номенклатурою ІУРАС сполуки:

- а) $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \text{CHCl} - \text{CH}_3$
- б) $\text{Cl} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CHCl} - \text{CH}_3$
- в) $\text{CH}_2 = \text{CCl} - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$
- г) $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \underset{\text{CN}}{\text{CH}} - \text{CH}_3$
- д) $\text{NC} - \text{CH} = \text{CH} - \underset{\text{CN}}{\text{CH}} - \text{CN}$
- е) $\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH} - \underset{\text{CN}}{\text{CCl}} - \text{CH}_3$

3. Назвіть згідно з номенклатурою ІУРАС сполуки:

- а) $\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_3; \quad \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{C} \equiv \text{CH}; \quad \text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$
- б) $\text{C}_2\text{H}_5 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{C}_2\text{H}_5; \quad \text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_3 - \text{C} \equiv \text{CH};$
 $\text{CH}_2 = \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} - \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} = \text{CH}_2$

4.

Тестове завдання 1

Вибрати структурну формулу сполуки, що відповідає назві:

2,2-диметилпропан

А	Б	В	Г
---	---	---	---

- А. $\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ Б. $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
В. $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ Г. $\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_3$

Тестове завдання 2

Вибрати структурну формулу сполуки, що відповідає назві:

2-метилбут-1-ен

А	Б	В	Г
---	---	---	---

- А. $\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2$ Б. $\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}=\text{CH}_2$
В. $\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_3$ Г. $\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$

Тестове завдання 3

Вибрати структурну формулу сполуки, що відповідає назві:

2-метилбута-1,3-дієн

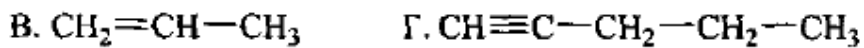
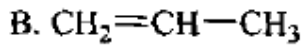
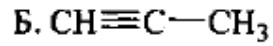
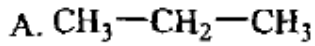
А	Б	В	Г
---	---	---	---

- А. $\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ Б. $\text{CH}_2=\text{C}=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}_3$
В. $\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2$ Г. $\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}=\text{CH}_2$

Тестове завдання 4

Вибрати структурну формулу сполуки, що відповідає назві:
пропін

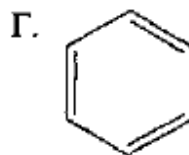
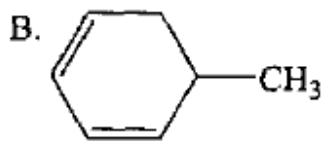
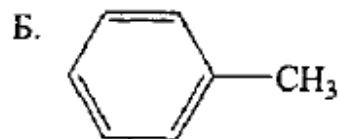
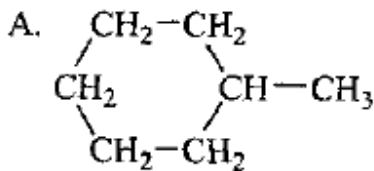
А	Б	В	Г
---	---	---	---



Тестове завдання 5

Вибрати структурну формулу сполуки, що відповідає назві:
метилбензен

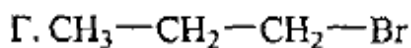
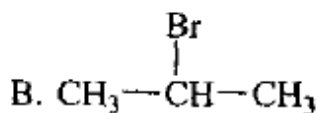
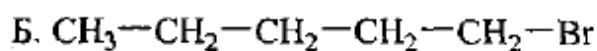
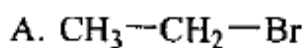
А	Б	В	Г
---	---	---	---



Тестове завдання 6

Вибрати структурну формулу сполуки, що відповідає назві:
1-бромпропан

А	Б	В	Г
---	---	---	---

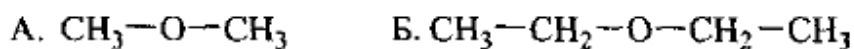


Тестове завдання 7

Вибрати структурну формулу сполуки, що відповідає назві:

метоксиетан

A B B Г

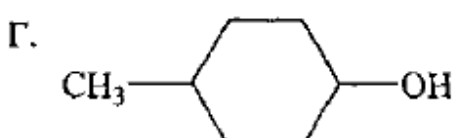
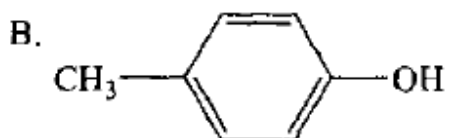
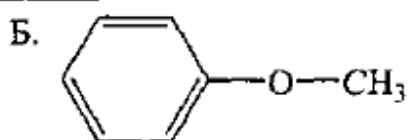
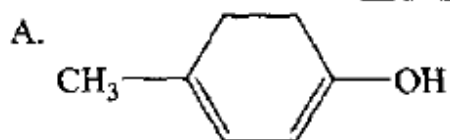


Тестове завдання 8

Вибрати структурну формулу сполуки, що відповідає назві:

4-метилфенол

A B B Г

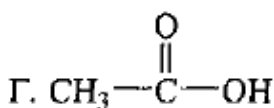
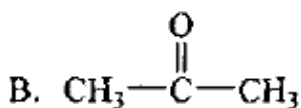
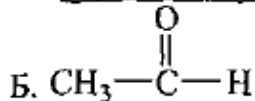
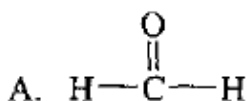


Тестове завдання 9

Вибрати структурну формулу сполуки, що відповідає назві:

метаналь

A B B Г



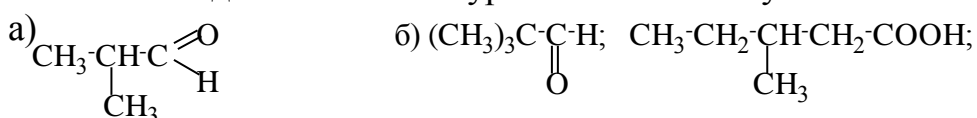
Завдання для самостійної роботи

1. Напишіть структурні формули таких сполук:

а) 2,4-дігідроксиацетофенон; 3-метил-6-гідрокси-1-нафталінсульфо кислота; хлорид 2-нітробензендіазонію;

б) 2-хлор-4-фтор-5-амінобензойна кислота; 4,5-диметил-6-нітронафтил-1-амін; піридин.

2. Назвіть згідно з номенклатурою IUPAC сполуки:



3. Напишіть структурні формули всіх ізомерів загальної формули $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{Cl}_2$ і назвіть їх за номенклатурою IUPAC.

Лабораторна робота № 17

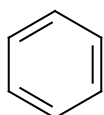
Тема: Ароматичність. Критерії ароматичності.

Мета роботи. Ознайомитися з критеріями ароматичності.

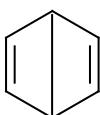
Питання для підготовки:

1. Вступ. Історія формування поняття ароматичності.
2. Будова молекули бензину.
3. Ароматичність – особлива властивість деяких спряжених ненасичених систем.
4. Правило Хюккеля « $4n + 2$ ».
5. Електронна будова заміщених бензену.
6. Класифікація замісників.
7. Співпадаюча і неспівпадаюча орієнтація. Небензоїдні ароматичні сполуки.

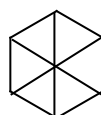
Теоретична частина



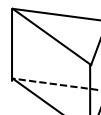
Кекуле
1865 р.



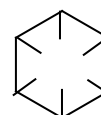
Дьюар
1866 р.



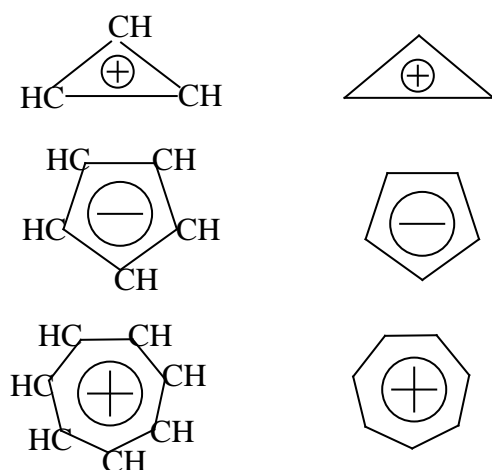
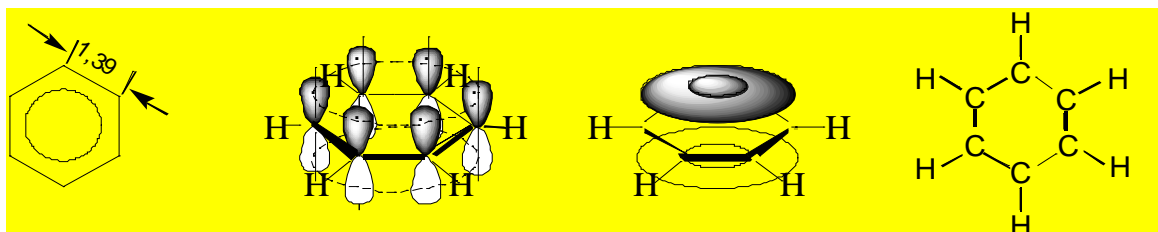
Клаус
1867 р.



Ладенбург
1869 р.



Байер
1887 р.



Приклади небензоїдних
ароматичних систем

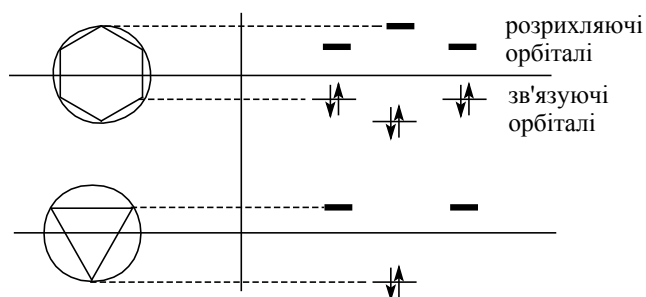
Правило Хюккеля

Підвищеною термодинамічною стабільністю можуть володіти лише такі циклічні карбоцикли, які мають плоску будову і містять в замкнутій системі спряження $4n+2$ електронів (де $n=0, 1, 2, 3 \dots$)

Три критерії ароматичності:

1. структурний
2. енергетичний
3. магнітний

Графічний метод визначення ароматичності



Вправи.

- 1,3-хлорпропен реагує з хлоридом сурми (V) SbCl_5 з утворенням кристалічної сполуки складу $\text{C}_3\text{H}_3\text{SbCl}_6$ яка нерозчинна в неполярних і розчинна у деяких полярних розчинниках. Всі атоми водню в цій сполуці абсолютно рівноцінні. Поясніть ці факти.
- Обрахуйте теплоту реакції приєднання першої і другої молекули водню до бензену, якщо при гідрогенізації 1,3-циклогексадієну до циклогексану виділяється 55,4 ккал, при гідрогенізації бензену до циклогексану – 49,8 ккал, а при перетворенні 1,3-циклогексану у циклогексан – 28,6 ккал. Напишіть рівняння реакцій, порівняйте одержані значення теплот гідрогенізації і поясніть, чим обумовлена трудність першої стадії гідрогенізації бензену.
- Які сполуки проявляють властивість антиароматичності?
- Запропонуйте формулу ароматичної сполуки, що має дев'ять атомів Карбону у циклі.
- Наведіть докази твердження того, що Карбон-Карбонові зв'язки в бензені за своєю природою відрізняються від простих і подвійних Карбон-Карбонових зв'язків ненасичених сполук.
- Визначіть своїми словами такі поняття:

а) ароматичність;	д) спряження;
б) антиароматичність;	е) енергія резонансу;
в) неароматичність;	є) кільцевий струм;
г) делокалізація;	ж) правило Хюккеля.
- Обрахуйте теплоту реакції приєднання першої і другої молекули водню до бензену, якщо при гідрогенізації 1,3-циклогексадієну до циклогексану виділяється 55,4 ккал, при гідрогенізації бензену до циклогексану – 49,8 ккал, а при перетворенні 1,3-циклогексану у циклогексан – 28,6 ккал. Напишіть рівняння реакцій, порівняйте одержані значення теплот гідрогенізації і поясніть, чим обумовлена трудність першої стадії гідрогенізації бензену.

Завдання для самостійної роботи

1. Під час реакції 5-метилциклопентадієну з гідридом натрію і наступною обробкою аніону, що утворився, іодметаном утворюється декілька диметилциклопентадієнів. Поясніть утворення цих ізомерів. Які з цих ізомерів можуть бути оптично активними?

2. Дегідробензен (бензін) ароматичний, хоч є дуже реакційно здатним. а) Чому він ароматичний? б) Чому від нього слід чекати виключної реакційної здатності? в) Чи можуть ці явища співіснувати? Поясніть свої відповіді.
3. Як ви вважаєте, чи буде циклопентадієніл-катион $C_5H_5^+$ ароматичним? Поясніть свою відповідь.

Лабораторна робота № 18

Тема: Бензен та його гомологи.

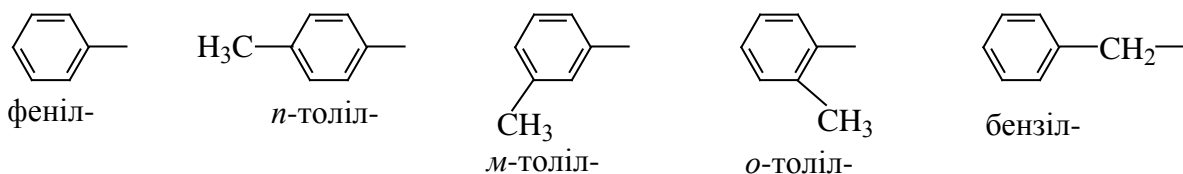
Мета роботи. Практично ознайомитися з хімічними властивостями бензену та його гомологів.

Питання для підготовки:

1. Представники гомологічного ряду бензену, ізомерія, номенклатура.
2. Джерела одержання і синтез гомологів бензину.
3. Хімічні властивості бензену та його гомологів.
4. Механізм електрофільного заміщення в ароматичному ряду.
5. Взаємний вплив атомів у молекулі толуену.
6. Поняття про надспряження (гіперкон'югацію).
7. Фізичні властивості та застосування бензену і його гомологів.

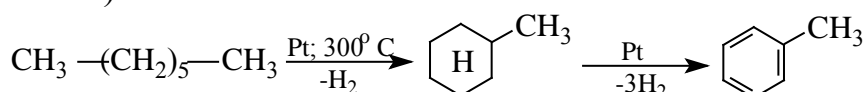
Теоретична частина

Одновалентні радикали

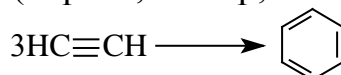


СПОСОБИ ДОБУВАННЯ БЕНЗЕНУ І ЙОГО ГОМОЛОГІВ

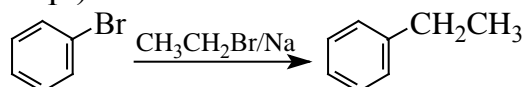
1. Фракційна перегонка кам'яновугільної смоли.
2. Фракційна перегонка деяких сортів нафт (Майкопська).
3. Каталітичний риформінг (Б.Л. Молдавський, Б.А. Казанський, А.Ф. Плате):



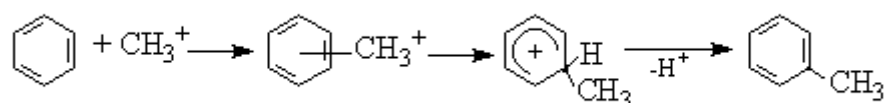
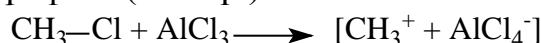
4. Тримеризація ацетилену (Бертло, 1876 р; Реппе, 1948 р.)



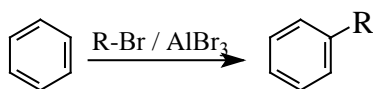
5. Реакція Фіттіга (1863 р.):



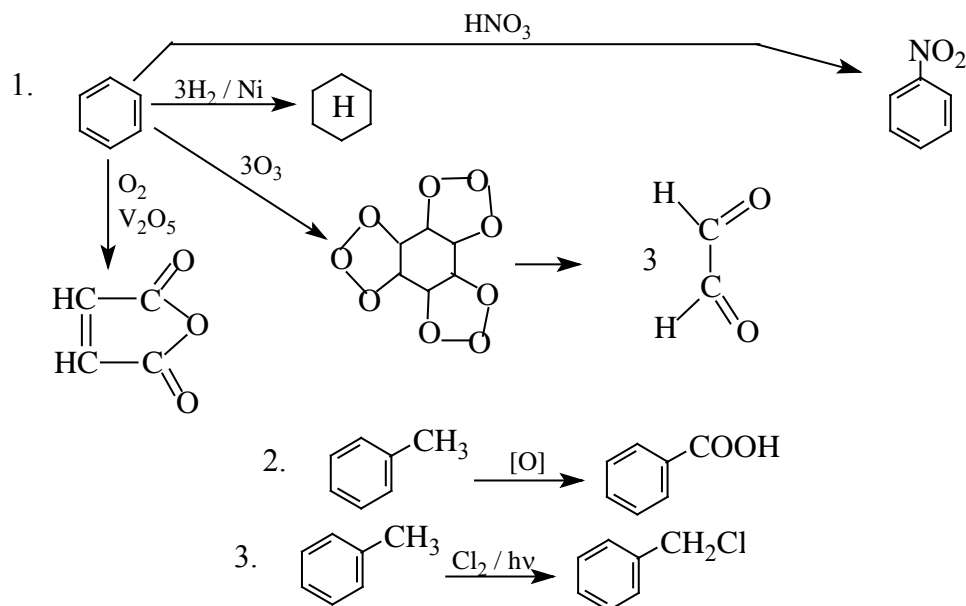
6. Реакція Фріделя-Крафтса (1877 р.):



7. Реакція Густавсона (1878 р.):



ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ БЕНЗЕНУ І ЙОГО ГОМОЛОГІВ



Вправи.

- Запропонуйте можливі шляхи синтезу пара-диізопропілбензену і пара-етилтолуену.
- Толуен можна окислити до бензойної кислоти дією 25%-ної нітратної кислоти. Чому не бажано використовувати концентровану (70%-ну) нітратну кислоту замість 25%-ної?
- За допомогою яких хімічних реакцій можна розрізнити мета-диетилбензен і *n*-бутилбензен?
- Напишіть схему перетворень: а) етилбензена в фенілацетилен, б) етилбензена в фенілетан-1,2-діол.
- Опишіть прості хімічні реакції, за допомогою яких можна розрізнити: а) бензен і толуен, б) бензен і циклогексан.
- Наведіть механізм реакції сульфування толуолу. Покажіть лімітуючу стадію. Назвіть продукти реакції згідно з номенклатурою IUPAC.
- Розмістіть у порядку зменшення реакційної здатності в реакції нітрування формули таких речовин:
 - бензол; *m*-ксилол; толуол; хлорбензол;
 - толуол; бензол; анілін; нітробензол;
 - нітробензол; бромбензол; бензол; толуол;
 - бензол; фенол; бензальдегід; кумол;
 - m*-динітробензол; бензол; толуол; мезитилен;
 - бензол; *n*-нітрохлорбензол; фенол; *n*-ксилол.
 Відповідь мотивуйте.
- Який гомолог бензену утвориться при полімеризації проп-1-іну?

Практична частина

Дослід 61. Одержання бензену.

Реактиви: Натрію бензоат, натронне вапно.

Обладнання: вигнуті газовідвідні трубки, ступки, скляні палички.

У ступці ретельно розтирають 2-3 г Натрію бензоат з 4-5 г натронного вапна. Суміш поміщають в суху пробірку, закривають пробкою з газовідвідною трубкою, вигнутою під прямим кутом. Пробірку горизонтально укріплюють в штативі, нижній кінець трубки опускають в пробірку-приймач, що охолоджується крижаною водою. Пробірку із сумішшю нагрівають полум'ям пальника, прогрівають спочатку всю пробірку, а потім сильно нагрівають її нижню частину до почорніння суміші. Бензол, що утворюється, збирається в пробірці, яка використовується як приймач. Виявляють бензол по характерному запаху і горючості. Він горить кіптявим полум'ям.

Дослід 62. Алкілування бензену .

Реактиви: бензен (зневоднений), Алюмінію хлорид безводний, хлороформ.

Обладнання: зворотні повітряні холодильники до пробірок.

У пробірку наливають 1 мл бензену, додають 0,5 г Алюміній хлориду, потім при струшуванні до суміші приливають 1 мл хлороформу. (*Тяга!*) Пробірку закривають пробкою з зворотним повітряним холодильником і злегка нагрівають. При цьому починається енергійна реакція з виділенням хлороводню. Суміш забарвлюється в червоно-бурий колір. Випадає масло – продукт реакції.

Напишіть рівняння алкілування бензену хлорметаном. Поясніть механізм цієї реакції. Яку роль відіграє хлорид алюмінію при алкілуванні?

Дослід 63. Окислення ароматичних вуглеводнів.

Реактиви: бензен, толуен, 1%-й розчин Калій перманганату , 2 н. розчин сульфатної кислоти.

Обладнання: водяні бані, зворотні повітряні холодильники до пробірок.

У дві пробірки наливають по 1 мл розчину перманганату калію і по 1 мл розведеної сульфатної кислоти. Потім в одну пробірку приливають 0,5 мл бензену, а в другу – 0,5 мл толуену. Пробірки закривають пробками з зворотними повітряними холодильниками і нагрівають на водяній бані. В одній з пробірок спостерігається побуріння і випадання осаду, а в другій – ніяких змін не відбувається.

Напишіть рівняння реакції перманганату калію з толуеном. Поясніть причину різного відношення бензену і толуену до перманганату калію.

Завдання для самостійної роботи

1. Скільки грамів бензену можна одержати з 67,2 л (н.у.) ацетилену, якщо вихід бензену: а) теоретичний; б) 25%?
2. Які речовини утворюються при взаємодії у присутності $AlCl_3$ (реакція Фріделя-Крафтса) таких речовин:
 - а) толуена і бромметана; б) *o*-ксилола і ізопропілхлорида; в) 1,3,5-триметилбензена (мезитилена) і хлорметана? Чому в реакції Фріделя-Крафтса реакційна здатність галогенпохідних алканів зменшується в ряду: $R-F > R-Cl > R-Br > R-I$?
3. Напишіть схеми реакцій, що наведені нижче, і вкажіть умови їх проведення:
 - а) реакція Вюрца-Фіттіга;
 - б) реакція Фріделя-Крафтса;
 - в) реакція Кольбе;
 - г) реакція Гріньяра;
 - д) реакція Сергеева;
 - е) реакція Ульмана.

Лабораторна робота № 19

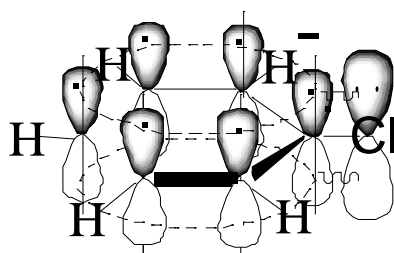
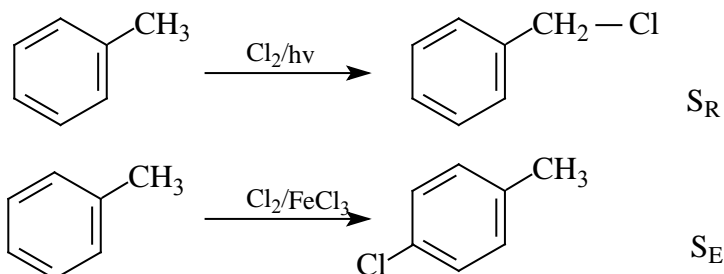
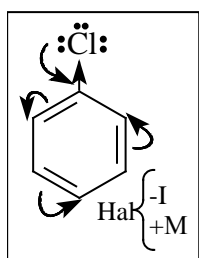
Тема: Галогено-, нітро- і сульфопохідні бензену.

Мета роботи. Практично ознайомитися з хімічними властивостями галогено-, нітро- і сульфопохідних бензену.

Питання для підготовки:

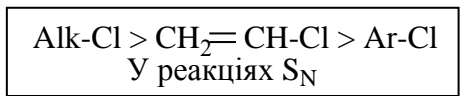
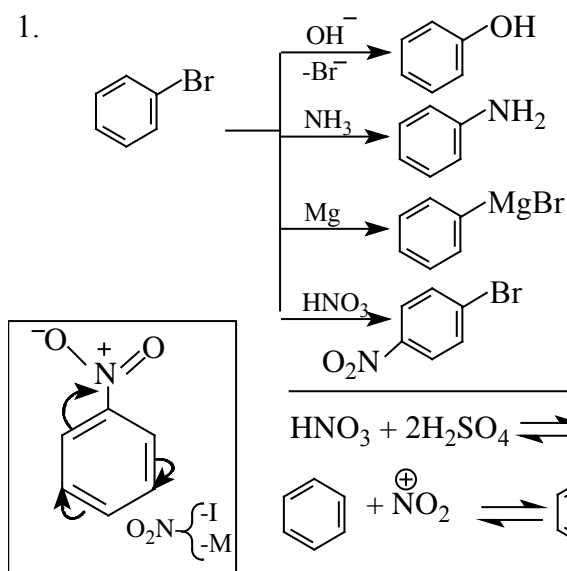
1. Галогенування в ядро.
2. Механізм реакції і вплив замісників на реакцію галогенування. Галогенування в бічний ланцюг.
3. Електронна будова та хімічні властивості галогенпохідних бензину. Нітрування в ядро.
4. Орієнтація з урахуванням статичного та динамічного факторів.
5. Електронна будова нітробензену.
6. Реакції нуклеофільного заміщення в ряду ароматичних нітросполук. Нітрування в бічний ланцюг.
7. Особливості механізму реакції сульфування.
8. Електронна будова бензенсульфо кислоти.
9. Хімічні властивості та застосування сульфопохідних ароматичного ряду.

Теоретична частина

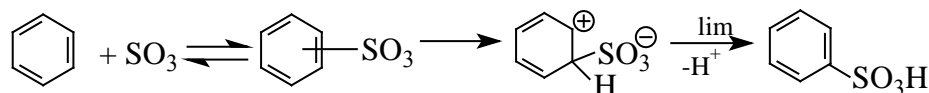
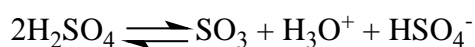
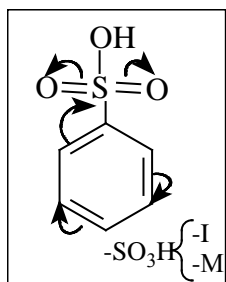
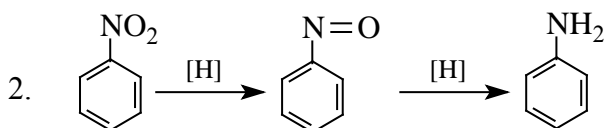
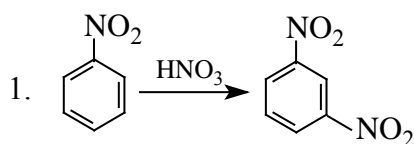


Хімічні властивості галогенпохідних бензену

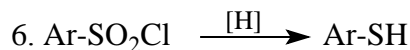
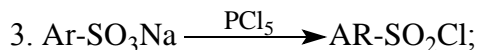
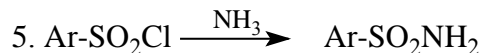
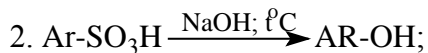
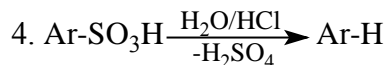
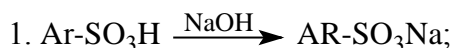
1.



Хімічні властивості нітропохідних бензену



Хімічні властивості ароматичних сульфокислот



Вправи.

- Запропонуйте лабораторний метод перетворення бромбензену в такі сполуки: а) бензен, б) *n*-бромнітробензен, в) *n*-бромтолуен, г) 2,4-динітрофенол, д) бензойну кислоту, е) анілін.
- Який спосіб виробництва *m*-нітробензолсульфокислоти є кращим: нітрування бензолсульфокислоти чи сульфування нітробензену? Відповідь поясніть.
- Яка сполука буде одержана внаслідок взаємодії толуену з ICl в полярному розчиннику? Відповідь поясніть.

4. Які сполуки утворюються при взаємодії хлористого бензилу з: а) H_2O (при $80-90^\circ\text{C}$), б) NH_3 , в) Mg в етері, г) KCN . Які сполуки утворюються при взаємодії з цими ж реагентами бромбензену?
5. В яке положення переважно вступає нітрогрупа при нітруванні таких сполук: а) 2-нітро-1,4-ксилен, б) *o*-нітрохлорбензен, в) *m*-хлорбензен-сульфо кислота, г) *m*-нітротолуен.
6. Який з ізомерів бромніробензенів буде найбільш реакційноздатним по відношенню до Натрій етилату ?

Практична частина

Дослід 64. Бромовання бензену.

Реактиви: бензен, розчин брому в CCl_4 (1:5), залізні ошурки, розчин амоніаку, лакмусовий папір (синій).

Обладнання: зворотні повітряні холодильники до пробірок, водяні бані.

Роботу слід проводити у витяжній шафі!

а) В пробірку наливають 1 мл бензену і 1 мл розчину бром у CCl_4 (1:5). Пробірку закривають пробкою з зворотним повітряним холодильником і нагрівають на водяній бані. Знебарвлення не відбувається. Пробірку відкривають і підносять до отвору вологий синій лакмусовий папірець.

Чи змінюється при цьому колір індикатору?

б) До реакційної суміші, що використовувалась в досліді 62,а, додають декілька ошурок заліза. Пробірку закривають пробкою з зворотним повітряним холодильником і нагрівають на водяній бані. Через деякий час робиться помітним виділення бромоводню, що легко виявити по зміні кольору вологого синього лакмусового папірця, піднесеного до отвору повітряного холодильника, а також по утворюванню білого диму від піднесеного до отвору повітряного холодильника клаптика фільтрувального паперу, змоченого розчином амоніаку. Через 5-10 хвилин після початку реакції пробірку відкривають і в реакційну суміш занурюють смужку фільтрувального паперу. Потім її висушують на повітрі. На папері залишається бромобензен, що відрізняється по запаху від вихідного бензену.

Напишіть рівняння реакції бромовання бензену і розгляньте механізм ($\text{S}_{\text{E}2}$) цього процесу. Які з ізомерів дибромобензену можуть утворитися при подальшому бромованні бромобензену?

Дослід 65. Бромовання толуену.

Реактиви: толуен, розчин бром у CCl_4 , залізні ошурки, лакмусовий папір (синій).

Обладнання: зворотні повітряні холодильники до пробірок, водяні бані.

Роботу слід проводити в витяжній шафі!

а) Пробірку з 1 мл толуену і 1 мл розчину бром у чотирхлористому вуглеці (1:5) закривають пробкою з зворотним повітряним холодильником і нагрівають на киплячій водяній бані 10 хвилин. Галогенування супроводжується виділенням бромоводню, що виявляють по почервонінню синього лакмусового папірця (вологого!), піднесеного до отвору повітряного холодильника. Потім смужку фільтрувального паперу занурюють в реакційну суміш і висушують на повітрі. Бром, бромоводень, чотирхлористий вуглець, толуен випаровуються, а на папері залишається бромистий бензил, який подразнює слизові оболонки носа. (*Нюхати обережно!*).

б) В пробірку наливають 1 мл толуену, 1-2 мл розчину бром у CCl_4 і додають невелику кількість залізних ошурок. Пробірку закривають пробкою з зворотним повітряним холодильником і нагрівають на водяній бані до початку реакції, що можна виявити по виділенню бульбашок з реакційної суміші. Через 5-10 хвилин після початку реакції до отвору повітряного холодильника підносять вологий лакмусовий папірець і відмічають зміну забарвлення індикатора. Потім смужку фільтрувального паперу змочують реакційною сумішшю і висушують її на повітрі. На папері залишається речовина, що відрізняється від толуену і не подразнює слизові оболонки носа.

Розгляньте механізми галогенування толуену в ядро (S_E2) і в бічний ланцюг (S_R). Утворення яких ізомерів можливо при бромованні толуену в ядро? Поясніть роль каталізатору ($FeBr_3$) при галогенуванні ароматичних вуглеводнів в ядро.

Дослід 66. Нітрування ароматичних вуглеводнів.

Реактиви: бензен, толуен, нітробензен, концентровані нітратна і сульфатна кислоти, Натрій нітрат кристалічний.

Обладнання: зворотні повітряні холодильники до пробірок, водяні бані.

а) Нітрування бензену. У пробірці змішують 2 мл концентрованої нітратної кислоти ($\rho = 1,4$) з 3 мл концентрованої сульфатної кислоти. Одержану нітруючу суміш охолоджують і до неї додають невеликими порціями 2 мл бензену при струшуванні і охолодженні суміші. Пробірку закривають пробкою з зворотним повітряним холодильником і для завершення реакції нагрівають її на водяній бані ($50-55^\circ C$) 5-10 хвилин, систематично струшуючи вміст пробірки. Потім реакційну суміш виливають в стакан з холодною водою. На дні стакану виділяється нітробензен у вигляді жовтих крапель, що мають характерний запах гіркого міндалю.

Напишіть рівняння нітрування бензену. Яка роль сульфатної кислоти в цій реакції? Поясніть механізм нітрування ароматичних сполук.

б) Нітрування нітробензену. У пробірку з 2 мл концентрованої сульфатної кислоти присипають приблизно 1 г тонко розтертого Натрій

нітрату. Суміш нагрівають на водяній бані до 60-70°C і поступово при струшуванні додають 1 мл нітробензену. Після 10-хвилинного нагрівання на киплячій водяній бані при струшуванні вміст пробірки виливають в стакан з крижаною водою. При цьому виділяються кристали *m*-динітробензену жовтого кольору.

Поясніть, чому нітрування нітробензену проводять в більш жорстких умовах порівнюючи з бенzenом.

в) Нітрування толуену. У пробірці готують нітруючу суміш, додаючи до 3 мл концентрованої нітратної кислоти 4 мл концентрованої сульфатної кислоти. В пробірку з 2 мл толуену при струшуванні і охолодженні по краплях додають одержану нітруючу суміш. Температура реакційного середовища при цьому не повинна перевищувати 60°C. Потім пробірку для завершення реакції нагрівають на водяній бані, часто струшуючи. Через 10 хвилин вміст пробірки виливають в стакан з холодною водою. На дні стакану виділяються маслянисті краплі суміші ізомерів нітротолуену.

Утворення яких ізомерів можливо при нітруванні толуену?

Дослід 67. Сульфування ароматичних вуглеводнів.

Реактиви: бензен, толуен, ксилен, концентрована сульфатна кислота.

Обладнання: хімічні стакани (50-100 мл), зворотні повітряні холодильники до пробірок, водяні бані.

У три пробірки наливають по 1мл бензену, толуену і ксилену. У кожен пробірку додають по 4 мл концентрованої сульфатної кислоти. Пробірки закривають пробками з зворотними повітряними холодильниками і нагрівають на киплячій водяній бані, часто струшуючи реакційну суміш. У деяких пробірках спостерігається поступове розчинення вуглеводню. Коли це розчинення завершиться, пробірки охолоджують і їх вміст виливають в стакани, що містять 20 мл води.

Відмітьте вигляд суміші, що утворилася. Чи в усіх стаканах відбулося розчинення реакційної маси? Що виділяється: продукт реакції чи вихідний вуглеводень? Зробіть висновок щодо легкості сульфування різних ароматичних вуглеводнів. Поясніть механізм реакції

Завдання для самостійної роботи

1. Запропонуйте схеми реакцій, за допомогою яких можна одержати всі ізомерні моноссульфо кислоти, похідні толуену.
2. Запропонуйте спосіб одержання 2,5-дихлорнітробензену.
3. Суміш монобромпохідних толуену, яка була одержана внаслідок бромовання толуену на холод у присутності залізних ошурків, була піддана бромованню без каталізатора при нагріванні і освітленні. Які дибромпохідні толуену можуть утворюватися внаслідок цих перетворень?

Лабораторна робота № 20

Тема: Феноли і ароматичні спирти.

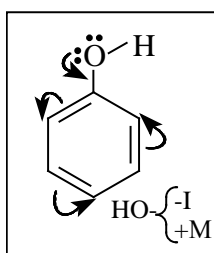
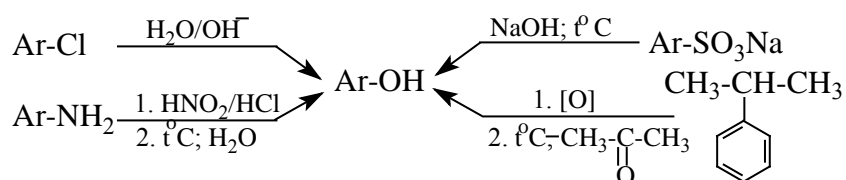
Мета роботи. Практично ознайомитися з хімічними властивостями фенолів та ароматичних спиртів.

Питання для підготовки:

1. Визначення, методи одержання і номенклатура фенолів.
2. Хімічні властивості та найважливіші похідні фенолу.
3. Електронна будова молекули фенолу.
4. Константи іонізації фенолу та деяких його похідних.
5. Двох- та трьохатомні феноли. Таутомерія.
6. Фізичні властивості фенолів та їх застосування.
7. Способи одержання і хімічні властивості ароматичних спиртів.
8. Порівняльна характеристика фенолів і ароматичних спиртів.

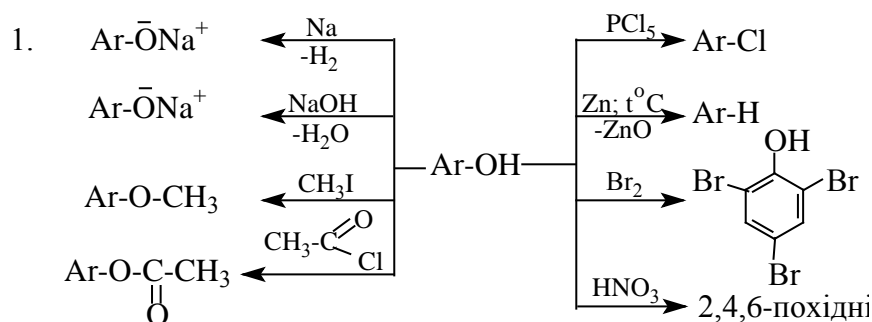
Теоретична частина

Способи одержання фенолів

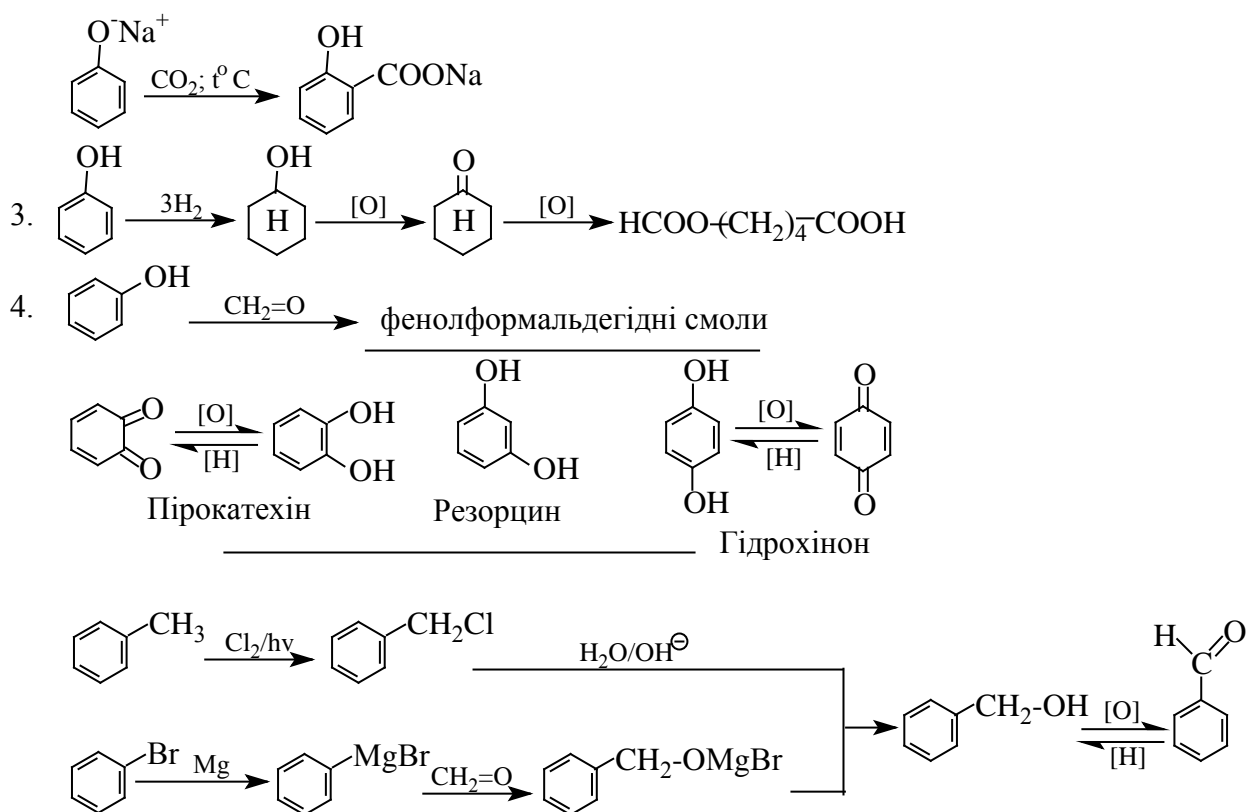


	K_d
H-O-H	$1 \cdot 10^{-14}$
C ₂ H ₅ -O-H	$1 \cdot 10^{-16}$
CH ₃ -C(=O)-O-H	$1,82 \cdot 10^{-5}$
HO-C(=O)-O-H	$K_1 \quad 4 \cdot 10^{-7}$
C ₆ H ₅ -O-H	$K_2 \quad 5,6 \cdot 10^{-11}$
	$1,3 \cdot 10^{-10}$

Хімічні властивості фенолів



2. Реакція Кольбе



Вправи.

- Не користуючись таблицями розташуйте сполуки у порядку зростання кислотності:
 - бензолсульфо кислота, бензойна кислота, бензиловий спирт, фенол.
 - карбонатна кислота, фенол, сульфатна кислота, вода.
 - m*-бромфенол, *m*-крезол, *m*-нітрофенол, фенол.
 - n*-хлорфенол, 2,4-дихлорфенол, 2,4,6-трихлорфенол, фенол.
- Сполука А (C₇H₈O) нерозчинна у воді, розведений HCl і водному розчині NaHCO₃, але розчиняється у розведеному розчині NaOH. При обробці сполуки А бромною водою вона швидко перетворюється в речовину Б (C₇H₅OBr₃). Яка структура речовин А і Б?
- Напишіть схеми реакцій, за допомогою яких можна здійснити такі перетворення:
 - фенол → циклогексанон.
 - фенол → адипінова кислота.
 - хлорбензен → 2,4-динітрофенол.
 - нітробензен → *n*-амінофенол.
- Один з антиоксидантів, який застосовується для збереження продуктів харчування, являє собою суміш 2- і 3-*трет*-бутил-4-метоксифенолів. Напишіть схеми синтезу цих сполук.
- Поясніть, чому на відміну від більшості фенолів 2,4-динітрофенол і 2,4,6-тринітрофенол розчинні у водному розчині бікарбонату натрію (NaHCO₃)?
- Як змінюється кислотність *o*-, *m*- і *n*-гідроксиацетофенонів у порівнянні з кислотністю фенолу?

Практична частина

(Обережно! Феноли викликають опіки шкіри!)

Дослід 68. Реакція фенолів з Ферум (III) хлоридом.

Реактиви: 5%-й розчин фенолу, 5%-й розчин *m*-крезолу, 5%-й розчин *n*-крезолу, 5%-й розчин Ферум (III) хлориду.

Дослід проводять з кожним із фенолів. У пробірки наливають по 1 мл розчину відповідного фенолу і додають 1-2 краплі розчину Ферум (III) хлориду. З'являється інтенсивне забарвлення: для фенолу – фіолетове, для *m*-крезолу – червоно-фіолетове, для *n*-крезолу – темно-синє.

Дослід 69. Утворення і розклад фенолятів.

Реактиви: фенол, 2 н. розчин Натрій гідроксиду, 2 н. розчин Натрій карбонату, 2 н. розчин сульфатної кислоти, 2 н. розчин Натрій гідрокарбонату.

а) До 0,1-0,2 г фенолу додають 1-2 мл розчину Натрій гідроксиду. Поступово фенол розчиняється. Суміш нагрівають до одержання однорідної рідини. До охолодженого розчину приливають розведену сульфатну кислоту. Спостерігається помутніння розчину.

Напишіть рівняння реакції утворення Натрій феноляту. Поясніть причину помутніння суміші при взаємодії з сульфатною кислотою.

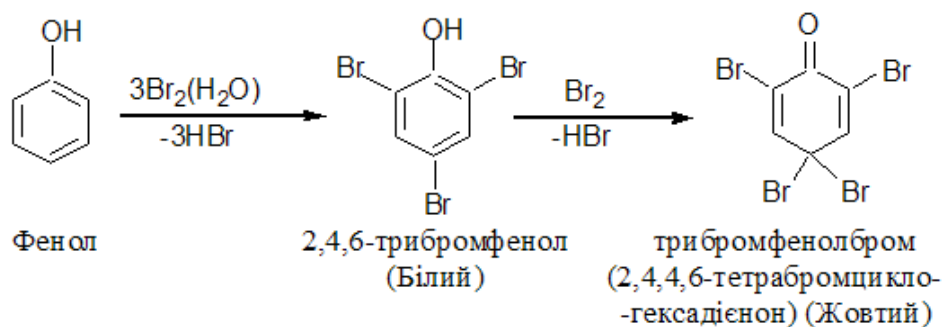
б) Для проведення досліду в дві пробірки поміщають по 0,1-0,3 г фенолу. В одну пробірку приливають 1-2 мл розчину карбонату натрію, а в другу – такий же об'єм гідрокарбонату натрію. Чи в обох пробірках спостерігається розчинення фенолу і утворення однорідної рідини? Про що свідчить цей дослід? Напишіть рівняння реакції Натрію карбонату з фенолом. Які властивості проявляє фенол при взаємодії з лугами і карбонатом натрію?

Дослід 70. Бромовання фенолу.

Реактиви: фенол (насичений розчин), бромна вода.

Обладнання: піпетки.

У пробірку наливають 1 мл насиченого водного розчину фенолу і при струшуванні по краплях додають бромну воду. Розчин знебарвлюється і випадає білий осад. При додаванні надлишку бромної води осад перетворюється в жовтий:



Фенол містить сильний електронодонорний замісник (групу –ОН), яка має сильно виражений +М-ефект і підвищує активність ароматичного ядра до реакцій електрофільного заміщення (S_E). Бромовання відбувається при кімнатній температурі зразу в положення 2-,4- і 6. Надлишок бромної води окиснює трибромфенол до 2,4,4,6-тетрабромциклогексادیєнону.

Порівняйте легкість бромовання фенолу і бензену.

Дослід 71. Нітрування фенолу (одержання і властивості *орто*- і *пара*-нітрофенолів).

Реактиви: фенол, концентрована нітратна кислота, концентрована хлоридна кислота, 2 н. розчин Натрій гідроксиду, насичені водні розчини *о*- і *п*-нітрофенолів.

Обладнання: вигнуті газовідвідні трубки, піпетки.

а) У пробірку з 1-1,5 г фенолу додають декілька крапель води до розчинення фенолу і утворення однорідної рідини. В другій пробірці змішують 2 мл концентрованої нітратної кислоти з 2 мл води. Одержану розведену нітратну кислоту повільно додають краплями (при струшуванні і охолодженні) до суміші фенолу і води, підтримуючи температуру 20-25°C. Через 15 хвилин темну рідину, що утворилась, виливають в 15 мл води. Після відстоювання суміші воду зливають, а напіврідку масу, що відокремилась, ще раз промивають 15 мл води, потім масло переливають у велику пробірку, додають 5-7 мл води, 2-3 кип'ятильника і закривають пробірку пробкою з вигнутою газовідвідною трубкою. Вільний кінець газовідвідної трубки опускають в пробірку-приймач, який охолоджується крижаною водою. Обережно прогривають вміст пробірки з продуктом реакції, відгонюють у приймач суміш води з *орто*-нітрофенолом, який застигає у вигляді жовтих кристалів.

Напишіть рівняння реакції нітрування фенолу і розгляньте її механізм.

б) Взаємодія нітрофенолів з Натрій гідроксидом. По декілька крапель насичених розчинів *орто*- і *пара*-ізомерів нітрофенолу поміщають у дві пробірки і в кожен з них приливають розчин Натрій гідроксиду до лужної реакції, а потім розведеної сульфатної кислоти.

Як змінюється забарвлення нітрофенолів в присутності луку? Чим пояснити таку сильну зміну забарвлення? Які зміни відбуваються при підкисленні лужних розчинів нітрофенолів?

Дослід 72. Одержання і властивості пікринової кислоти.

Реактиви: фенол, концентрована сульфатна кислота, нітратна кислота ($\rho = 1,5$), глюкоза, Натрій карбонат, насичений водний розчин пікринової кислоти, концентрований спиртовий розчин пікринової кислоти, спиртові розчини нафталену і β -нафтолу, 10%-й розчин Натрій гідроксиду.

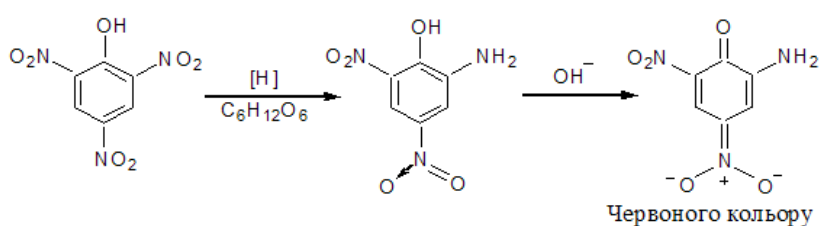
Обладнання: водяні бані, хімічні стакани (50-100 мл), зразки безбарвних тканин з вовни і шовку.

а) У пробірці обережно змішують 0,5 г фенолу з 1,5 мл концентрованої сульфатної кислоти (*Тяга!*), потім суміш нагрівають до утворення однорідної рідини. Охолоджену рідину обережно переливають в пробірку, що містить 2 мл води, і поступово додають димлячу нітратну кислоту. Розчин забарвлюється в темно-вишневий колір. Потім суміш нагрівають 15 хвилин на водяній бані і після охолодження розводять рівною кількістю води. Виділяються жовті кристали пікринової кислоти.

б) Концентрований спиртовий розчин пікринової кислоти ділять на дві частини. До однієї з них додають спиртовий розчин нафталіну, а до другої - β -нафтолу. Одержані суміші збовтують. Випадають забарвлені осаді молекулярних комплексів: пікрат нафталіну (жовтого кольору) і пікрат β -нафтолу (оранжевого кольору).

в) У пробірку поміщають декілька кристалів пікринової кислоти, 3 мл розчину карбонату натрію і 0,1 г глюкози. Суміш нагрівають і кип'ятять декілька хвилин. Забарвлення змінюється до червоного, а при підкисленні стає оранжево-жовтим.

Глюкоза легко окиснюється в лужному середовищі, відновлюючи при цьому одну з нітрогруп в пікриновій кислоті до аміногрупи. Пікрамінова кислота, що утворюється при цьому, в лужному середовищі дає забарвлені в червоний колір солі внаслідок хіноїдної будови їх молекул (подібно іншим нітрофенолам):



Після підкислення розчину сульфатною кислотою хіноїдна структура перетворюється у звичайну бензоїдну – червоний колір зникає.

г) До насиченого розчину пікринової кислоти додають декілька крапель розчину гідроксиду натрію до лужної реакції по лакмусу. Світло-жовте забарвлення переходить у темно-оранжеве.

Яка причина зміни забарвлення?

д) У насичений водний розчин пікринової кислоти занурюють зразки тканин з вовни чи шовку і нагрівають на водяній бані 15-20 хвилин. Потім рідину зливають, зразки тканин промивають декілька разів у воді, віджимають і висушують. Тканини забарвлюються в яскраво жовтий колір. Пікринова кислота взаємодіє з аміногрупами білків, утворюючи нерозчинні продукти жовтого кольору.

Чи можна фарбувати пікриновою кислотою папір? Відповідь мотивуйте.

Дослід 73. Сульфування фенолу.

Реактиви: фенол, концентрована сульфатна кислота.

Обладнання: водяні бані.

До 3 мл концентрованої сульфатної кислоти поступово при струшуванні додають 2 г фенолу (*Обережно! Фенол викликає опіки!*) Суміш розливають в дві пробірки. В одну з них поступово додають 3-5 мл холодної води. При цьому фенол виділяється у вигляді муті, з'являється характерний запах фенолу. Другу пробірку з однорідною сумішшю нагрівають на водяній бані 5 хвилин і після охолодження реакційну суміш виливають в 10 мл холодної води. Одержана суміш залишається однорідною, запах фенолу відсутній.

Напишіть рівняння реакції сульфування фенолу. Які ізомери при цьому утворюються? До якого типу відноситься ця реакція?

Дослід 74. Взаємодія багатоатомних фенолів з Ферум (III) хлоридом.

Реактиви: 1%-ні розчини пірокатехіну, резорцину, гідрохінону, пірогалолу; 10%-й розчин FeCl_3 , 2 н. розчин гідроксиду натрію.

У чотири пробірки наливають по 1 мл розчинів багатоатомних фенолів (пірогалол попередньо нейтралізують розчином лугу). У кожену пробірку додають декілька крапель розчину Ферум (III) хлориду. Пірокатехін забарвлюється у смарагдово-зелений колір, резорцин – у фіолетовий, гідрохінон – у синій, а пірогалол – у буро-червоний.

Дослід 75. Окиснення фенолу.

Реактиви: фенол, 1%-й розчин Калій перманганату, 5%-й розчин Натрій карбонату.

Обладнання: піпетки.

У пробірці розчиняють 0,1 г фенолу в розчині Натрій карбонату. Потім при струшуванні по краплях додають розчин перманганату калію. Розчин знебарвлюється, випадає бурий осад.

Поясніть зміну забарвлення, що спостерігається.

Чому фенол, на відміну від бензену, вступає у реакції окиснення?

Дослід 76. Окислення гідрохінону.

Реактиви: гідрохінон, 5%-й розчин сульфатної кислоти, KBrO_3 .

Обладнання: водяні бані, термометри, хімічні лійки, фільтри.

У пробірці змішують 5 мл води, 0,1 г Калій бромату і 0,5 мл 5%-ної сульфатної кислоти. До суміші додають 0,2 г гідрохінону і нагрівають на водяній бані до 50°C . Через деякий час утворюється проміжна сполука чорного кольору – хінгідрон. Без додаткового нагрівання суміш самочинно розігрівается до 75°C . Поступово реакційна маса стає яскраво-жовтою. Її охолоджують до 0°C і відфільтровують бензохінон, що випав в осад. Температура плавлення бензохінону – 116°C , але він дуже леткий, подразнює дихальні шляхи, тому його слід зберігати у витяжній шафі.

Напишіть формули повного і неповного окислення гідрохінону.

Завдання для самостійної роботи

1. Фенол одержують обробкою хлоробензена розчином натрій гідроксиду при 350-400⁰С і 350 атм. У цих умовах *o*-хлоротолуен і *n*-хлоротолуен переважно утворюють *m*-крезол. Яким чином з *o*- і *n*-хлоротолуенів утворюється *m*-крезол?
2. Запропонуйте схему одержання *m*-хлорофенолу виходячи з бензену.
3. Чому з двохатомних фенолів лише резорцин є стійким до окиснення?

Лабораторна робота № 21

Тема: Оксосолюки і карбонові кислоти ароматичного ряду.

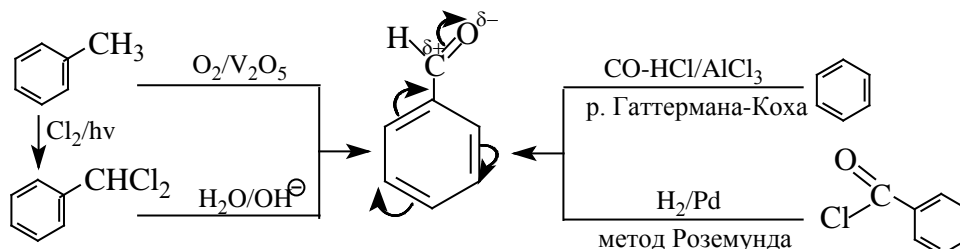
Мета роботи. Практично ознайомитися з хімічними властивостями оксосолюк і карбонових кислот ароматичного ряду.

Питання для підготовки:

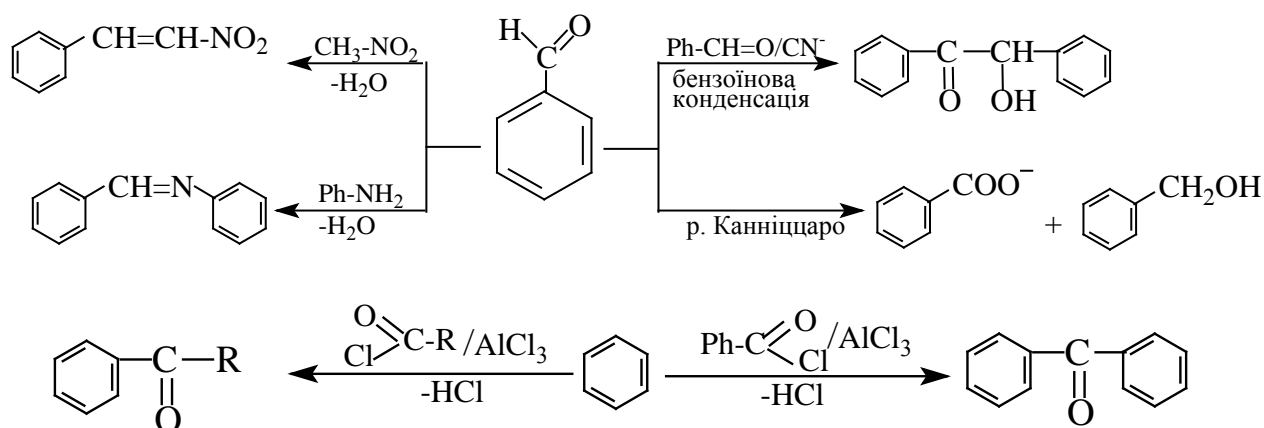
1. Визначення та номенклатура альдегідів і кетонів.
2. Промислові і лабораторні методи одержання ароматичних альдегідів і кетонів.
3. Найважливіші представники альдегідів і кетонів бензенового ряду, їх хімічні властивості та застосування.
4. Промислові і лабораторні методи одержання ароматичних карбонових кислот.
5. Хімічні властивості карбонових кислот бензенового ряду.
6. Порівняльна характеристика кислотних властивостей.
7. Найважливіші представники. Дикарбонові і полікарбонові кислоти ароматичного ряду.
8. Найважливіші представники, хімічні властивості та застосування.

Теоретична частина

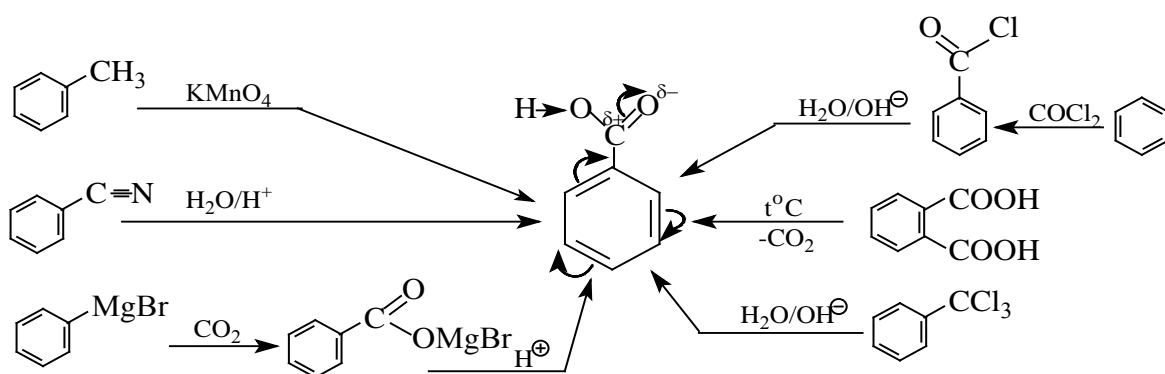
Способи одержання ароматичних альдегідів



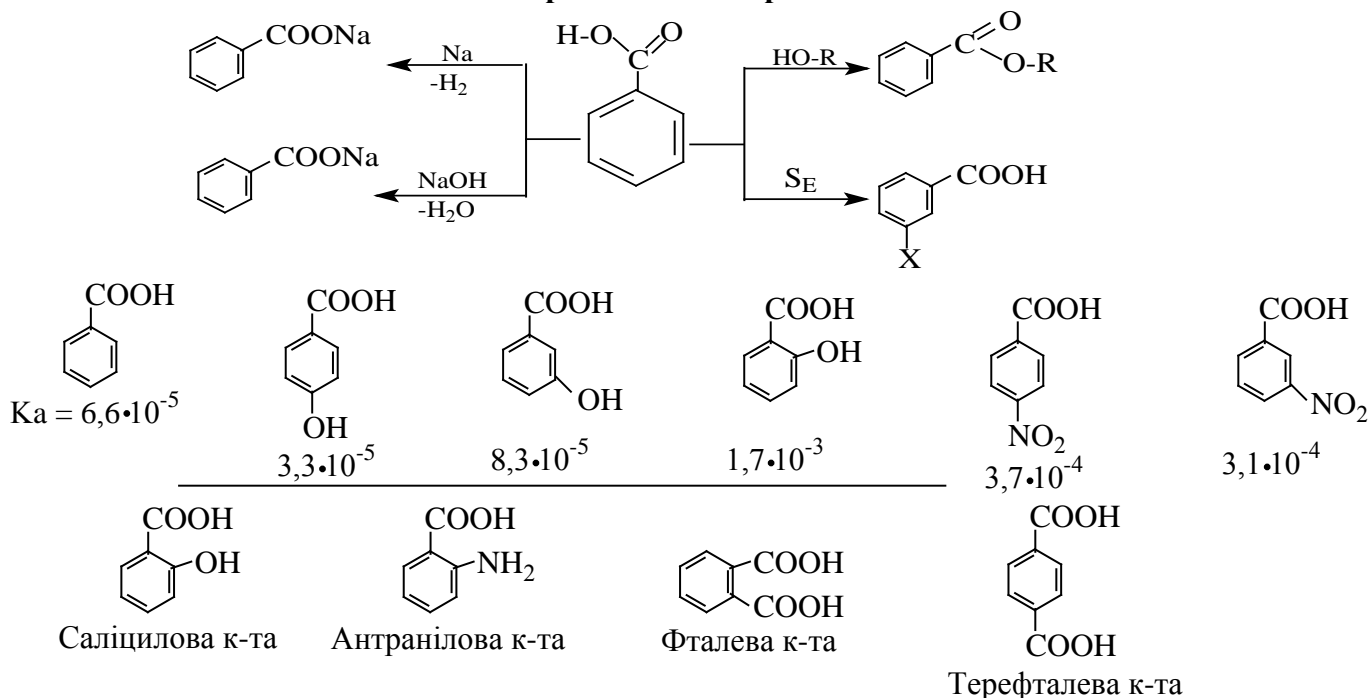
Хімічні властивості ароматичних альдегідів (специфічні)



Способи одержання ароматичних карбонових кислот:



Хімічні властивості ароматичних карбонових кислот:



Вправи.

- Виходячи з ацетофенону, користуючись необхідними реагентами синтезуйте такі сполуки: а) 1-фенілетанол, б) 2,3-дифенілбутан-2,3-діол, в) 2,2-дифенілпропанова кислота.
- Напишіть постадійний механізм для реакцій конденсацій таких сполук: а) ацетофенон, б) фенілацетальдегід.
- Використовуючи реактиви Грін'єра синтезуйте з відповідних оксосполук такі речовини: а) 3-гідрокси-3-фенілпентан, б) 1-фенілпропанол, в) трифенілкарбінол, г) 2-фенілпропан-2-ол.
- Напишіть реакцію галоформеного розкладу для ацетофенону. В яких умовах вона відбувається?

5. З якими з перелічених сполук бензальдегід буде вступати в реакцію конденсації: а) нітрометан, б) анілін, в) толуен) ацетон. Напишіть схеми реакцій. Відмітьте умови їх перебігу.
6. Які речовини утворюються внаслідок взаємодії з гідроксиламіном таких речовин:
- а) бензальдегіду; б) ацетофенону; в) бензофенону.
- Напишіть рівняння відповідних реакцій і структурні формули геометричних (*син*- і *ати*-) ізомерів продуктів реакцій.

Практична частина

Дослід 77. Окиснення бензальдегіду.

Реактиви: бензальдегід, ацетофенон, реактив Толленса.

Обладнання: водяні бані, годинникові скельця, хімічні лійки, фільтри, піпетки.

а) На одне годинникове скло поміщають 1-2 краплі бензальдегіду, а на друге – 1-2 краплі ацетофенону і залишають стояти на повітрі. Через 1-2 години на одному з скельць з'являються кристали бензойної кислоти. Чи змінюється речовина на другому скельці?

б) В дві чисті пробірки поміщають по 1 мл реактиву Толленса і додають в одну пробірку 1-2 краплі бензальдегіду, а в другу – 1-2 краплі ацетофенону. Вміст пробірок нагрівають на водяній бані. Порівняйте зміни, що відбуваються в кожній пробірці.

Чим пояснити відміну у поведінці бензальдегіду і ацетофенону в проведених дослідах? Напишіть рівняння реакції окиснення бензальдегіду до бензойної кислоти при дії реактиву Толленса.

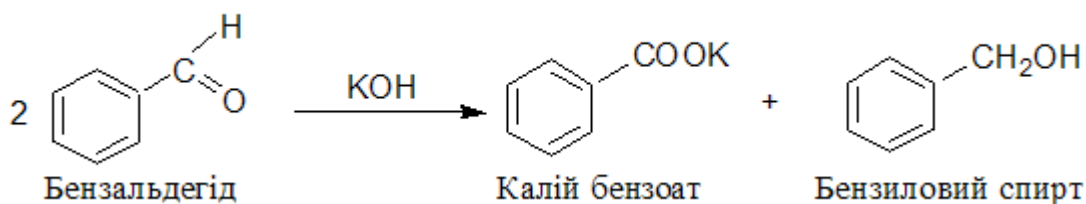
Дослід 78. Взаємодія ароматичних альдегідів з лугами (реакція Канніццаро).

Реактиви: бензальдегід, концентрований розчин Калій гідроксиду, етиловий спирт, діетиловий етер, хлоридна кислота.

Обладнання: водяні бані, лійки Шотта, пробірки з відводом для фільтрування в вакуумі.

а) Змішують 1 мл концентрованого розчину Калій гідроксиду (0,8 г на 1 мл води) з 4 мл спирту і при струшуванні додають 1 мл свіжо-перегнаного бензальдегіду. Суміш розігрівається, після охолодження виділяється осад Калій бензоату. Осад відфільтровують на лійці Шотта, переносять у пробірку і розчиняють у 2-3 мл води. При підкисленні хлоридної кислотою випадає осад бензойної кислоти.

б) Фільтрат, одержаний після відфільтрування бензоату калію, переливають у пробірку і випаровують спирт при нагріванні на киплячій водяній бані. Краплі рідини, що залишилася в пробірці мають неприємний запах, що подразнює слизові оболонки, характерний для бензилового спирту. Реакція Канніццаро відбувається за схемою:



До якого типу реакцій відноситься реакція Канніццаро? Розгляньте механізм цієї реакції.

Дослід 79. Одержання похідних ароматичних альдегідів і кетонів.

Реактиви: бензальдегід, ацетофенон, 2,4-динітрофеніл-гідразин, гідросульфід натрію (насичений розчин), гідрохлорид фенілгідразину, хлоридна кислота, розчин Натрій гідроксиду, Натрій ацетат, етиловий спирт, сульфатна кислота, гідрохлорид гідроксиламіну.

Обладнання: хімічні лійки, фільтри, універсальний індикаторний папір, водяні бані.

а) Реакція з Натрій гідросульфідом. У пробірці змішують 2 мл водно-спиртового розчину гідросульфїту натрію з 0,5 мл бензальдегіду. Пробірку закривають пробкою і інтенсивно струшують. Виділяється білий осад гідросульфїтної сполуки бензальдегіду. Його відфільтровують і сушать між листками фільтрувального паперу. У дві пробірки поміщають одержану гідросульфїтну сполуку. В одну з них додають хлоридну кислоту, а в другу – розчин лугу. Пробірки злегка нагрівають.

Поясніть, що відбувається з гідросульфїтною сполукою. Відмітьте запах речовин, що виділяються з пробірок.

б) Реакція з 2,4-динітрофенілгідразином. Розчиняють 0,5 мл бензальдегіду в 5 мл етилового спирту і приливають 3 мл розчину 2,4-динітрофенілгідразину (ДНФГ) в сульфатній кислоті. (0,4 г ДНФГ + 2 мл H_2SO_4 + 3 мл води). Суміш кип'ячать 3-5 хвилин. Осад 2,4-динітрофенілгідразону бензальдегіду, що випав, відфільтровують і сушать. (Т.пл.235°C).

Таким же чином можна одержати 2,4-динітрофенілгідразон ацетофенону (Т.пл.250°C).

Напишіть рівняння реакцій. До якого типу вони відносяться?

в) Реакція з гідроксиламіном. У пробірку наливають 2 мл 3%-го розчину гідрохлориду гідроксиламіну (відмічають колір універсального індикатору при нанесенні на нього краплі розчину) і додають приблизно 0,3 г бензальдегіду або ацетофенону в 1 мл спирту. Суміш нагрівають на водяній бані, потім краплю суміші наносять на смужку універсального індикаторного паперу. Порівнюють забарвлення індикатору в першому і другому випадках. Дослід проводять із свіжоперегнаними бензальдегідом і ацетофеноном. Реакцію можна використовувати лише при відсутності карбонових кислот.

Поясніть причину зміни забарвлення індикатору. Напишіть рівняння реакції.

До розчину 0,5 г гідрохлориду гідроксиламіну в 3 мл води додають 2 мл 15%-го розчину гідроксиду натрію і 0,5 мл ацетофенону в 2 мл спирту. Пробірку закривають пробкою з зворотним повітряним холодильником і нагрівають на водяній бані 10-15 хвилин. Потім суміш охолоджують у воді з льодом і потирають скляною паличкою по стінкам пробірки для кращого виділення оксиму. (Т.пл.60°C).

г) Реакція з фенілгідразином. У пробірці розчиняють 0,2 г ацетату натрію і 0,1 г гідрохлориду фенілгідразину в 3 мл води і додають 2-3 краплі бензальдегіду. Пробірку закривають пробкою і струшують. Виділяються жовті кристали фенілгідразину бензальдегіду.

Напишіть рівняння реакції. Яка роль ацетату натрію в даній реакції?

Дослід 80. Конденсація бензальдегіду з аніліном.

Реактиви: бензальдегід, анілін, етиловий спирт.

У пробірці змішують рівні об'єми (по 1 мл) аніліну і бензальдегіду. Пробірку закривають пробкою і сильно струшують протягом декількох хвилин. Залишають стояти на 10 хвилин, потім додають 1 мл спирту. При охолодженні пробірки крижаною водою із суміші виділяються кристали основи Шиффа (азометину).

Напишіть рівняння реакції.

Дослід 81. Одержання бензойної кислоти окисненням бензальдегіду.

Реактиви: бензальдегід, 1%-й розчин Калій перманганату, 10%-й розчин Калій гідроксиду, 2 н. сульфатна кислота, етиловий спирт, суміш бензойної кислоти з активованим вугіллям.

Обладнання: фарфорові чашки, хімічні лійки, фільтри, водяні бані.

Пробірку з сумішшю 2-3 мл розчину перманганату і 1-2 крапель бензальдегіду нагрівають при струшуванні на водяній бані до зникнення запаху бензальдегіду. Потім додають декілька крапель спирту (фіолетове забарвлення розчину зникає). Гарячий розчин відфільтровують від бурого осаду через складчастий фільтр. При підкисленні безбарвного фільтрату розведеною сульфатною кислотою виділяються кристали бензойної кислоти, що добре розчинні в лугах і гарячій воді, але погано розчинні в холодній воді.

Очистка бензойної кислоти сублімацією. Суміш бензойної кислоти з активованим вугіллям (3 г) поміщають в невеличку фарфорову чашку і накривають чашку паперовим фільтром з отворами в центральній частині. Діаметр фільтру повинен бути трошки більший за діаметр чашки. Чашку з фільтром накривають лійкою і повільно нагрівають на азбестовій сітці. На внутрішній поверхні лійки з'являються кристали чистої бензойної кислоти.

Дослід 82. Взаємодія бензойної, саліцилової і коричної кислот з бромом.

Реактиви: бензойна кислота, саліцилова кислота, корична кислота, бромна вода, лакмусовий папір (синій).

Обладнання: піпетки.

У трьох пробірках готують насичені розчини бензойної, саліцилової і коричної кислот в 3 мл води. У кожному з пробірок додають декілька крапель бромної води і спостерігають за змінами, що відбуваються. До отворів пробірок підносять вологий синій лакмусовий папір. Чи змінюється колір індикатору?

Напишіть рівняння реакцій. Поясніть механізми даних реакцій.

Дослід 83. Взаємодія бензойної і саліцилової кислот з Ферум (III) хлоридом.

Реактиви: бензойна кислота, саліцилова кислота, 5%-й розчин FeCl_3 .

Обладнання: піпетки.

В одну пробірку поміщають декілька кристалів бензойної кислоти, в другу – саліцилової, потім приливають в кожен пробірку 0,5-1 мл води і розчиняють кислоти при нагріванні. До одержаних розчинів додають по 1-2 краплі розчину хлориду феруму (III).

Що при цьому відбувається? Поясніть результати дослідів.

Дослід 84. Відношення бензойної і саліцилової кислот до нагрівання.

Реактиви: бензойна кислота, саліцилова кислота, баритова вода (насичений розчин).

Обладнання: вигнуті газовідвідні трубки.

В одну пробірку поміщають невелику кількість бензойної кислоти, а в другу – саліцилової кислоти, закривають пробірки пробками з вигнутими газовідвідними трубками і майже горизонтально закріплюють їх в штативі. Кінці газовідвідних трубок опускають в пробірки з 1,5-2 мл баритової води (прозорої). Пробірки з кислотами обережно нагрівають полум'ям пальника. Спостерігається плавлення кислот і їх возгонка з утворенням білого нальоту на стінках пробірок. Посилують нагрівання всієї пробірки, при цьому в одній з пробірок, що містить баритову воду, розчин мутніє, а в пробірці з реакційною масою після відкриття пробки відчувається характерний запах фенолу.

Порівняйте і поясніть процеси, що відбуваються при нагріванні кислот.

Дослід 85. Утворення і властивості естерів ароматичних кислот.

Реактиви: саліцилова кислота, бензойна кислота, етиловий спирт, концентрована сульфатна кислота, концентрований розчин Натрій гідроксиду, етилбензоат, аспірин, 5%-й розчин FeCl_3 .

Обладнання: водяні бані, зворотні повітряні холодильники до пробірок, піпетки.

а) Одержання естерів ароматичних кислот. У пробірці змішують при охолодженні 5 мл етилового спирту і 2 мл концентрованої сульфатної кислоти. Суміш поділяють на дві частини: до одної частини додають при струшуванні 0,5 г бензойної кислоти, а до другої – 0,5 г саліцилової кислоти. Пробірки закривають пробками з повітряними зворотними холодильниками і нагрівають на киплячій водяній бані 15 хвилин. Після охолодження реакційні суміші виливають в стакани з 15 мл води. На поверхні води з'являються шари естерів з сильним характерним запахом.

Напишіть рівняння реакції етерифікації бензойної і саліцилової кислот. Розгляньте механізм цих реакцій.

б) Гідроліз естерів ароматичних кислот. До декількох крапель етилбензоату додають 1-2 мл концентрованого розчину гідроксиду натрію, суміш нагрівають на киплячій водяній бані протягом 10 хвилин при струшуванні. Потім суміш охолоджують і підкисляють концентрованою хлоридною кислотою. Випадає осад кристалічної бензойної кислоти.

Напишіть рівняння реакції гідролізу етилбензоату в лужному середовищі.

в) Взаємодія естерів саліцилової кислоти з Ферум (III) хлоридом. В одну пробірку наливають декілька крапель етилсаліцилату і 2 мл спирту, а в другу – до 2 мл спирту додають декілька кристалів салолу (фенілсаліцилату). У кожену пробірку додають по 1-2 краплі розчину Ферум (III) хлориду. З'являється фіолетове забарвлення.

Чим можна пояснити різку зміну кольору розчинів? Який висновок можна зробити щодо структури використаних естерів?

г) Гідроліз аспірину (ацетилсаліцилової кислоти). У пробірці розчиняють декілька кристалів аспірину в 5 мл води. Одержаний розчин поділяють на дві частини. До першої з них додають 1-2 краплі розчину Феруму (III) хлориду. Забарвлення при цьому не змінюється. Другу частину розчину аспірину кип'ятять декілька хвилин і після охолодження додають 1-2 краплі розчину Феруму (III) хлориду. При цьому з'являється червонувато-фіолетове забарвлення.

Поясніть причину забарвлення розчину. Напишіть рівняння реакції аспірину з водою.

Дослід 86. Утворення фталевого ангідриду.

Реактиви: фталева кислота.

У суху пробірку поміщають 0,5 г фталевої кислоти і нагрівають її на невеликому полум'ї. Утворюється фталевий ангідрид, що сублімується і осідає на стінках пробірки (в найбільш холодній її ділянці) у вигляді білої речовини. При нагріванні ділянки пробірки з субліматом на полум'ї пальника фталевий ангідрид легко плавиться на відміну від фталевої кислоти.

Дослід 87. Одержання гліфталевої смоли (поліефірної смоли).

Реактиви: фталевий ангідрид, зневоднений гліцерин, етиловий спирт.

Обладнання: годинникові скельця, фанера.

У пробірці змішують 3 г дрібно розтертого фталевого ангідриду з 2 мл зневодненого гліцерину. Суміш нагрівають 15 хвилин. Частину рідини виливають на годинникове скло. Вона поступово застигає в прозору смолу – продукт неповної конденсації. Другу частину продовжують обережно нагрівати ще 5-7 хвилин, слідкуючи за тим, щоб суміш не викинуло з пробірки. Потім вміст пробірки виливають на скло. Утворюється тверда смола блідо-жовтого кольору. Прозору смолу розчиняють в етиловому спирті при перемішуванні. Цим розчином покривають фанеру. Після висихання утворюється міцний блискучий шар лаку.

Завдання для самостійної роботи

1. Напишіть схему утворення дихлорангідриду терефталевої кислоти з *n*-ксилену, не застосовуючи методи окиснення.
2. Запропонуйте методи одержання ізомерних бензентрикарбонових кислот.
3. Запропонуйте схему одержання бензилбензоату в три стадії виходячи з бензену.

Лабораторна робота № 22

Тема: Аміни. Азо- і діазосполуки ароматичного ряду.

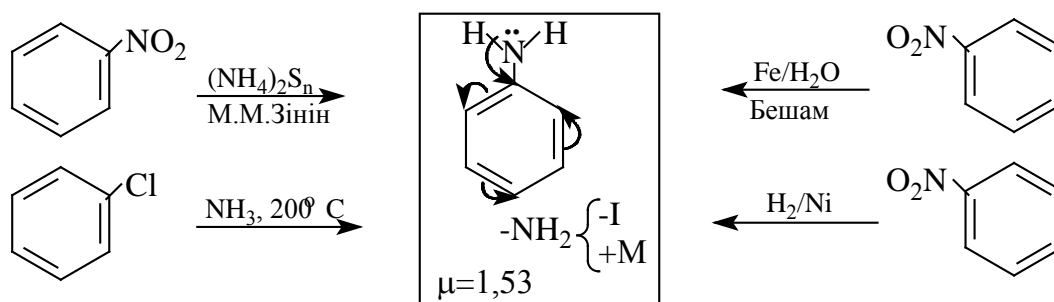
Мета роботи. Практично ознайомитися з хімічними властивостями амінів, азо- і діазосполук ароматичного ряду.

Питання для підготовки:

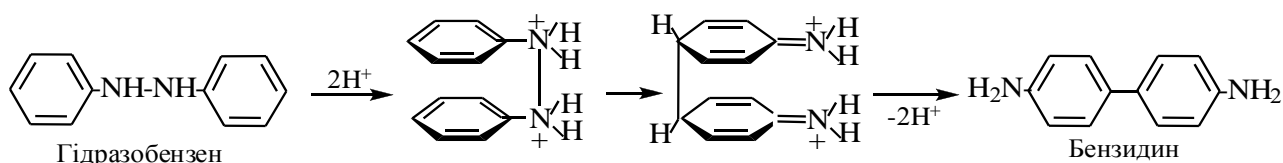
1. Класифікація, номенклатура, ізомерія ароматичних амінів.
2. Способи одержання ароматичних амінів.
3. Праці М.М. Зініна
4. Електронна будова молекули аніліну.
5. Основні властивості ароматичних амінів.
6. Хімічні властивості ароматичних амінів та їх застосування.
7. Фізичні властивості ароматичних амінів.
8. Ароматичні діазо- і азосполуки.
9. Механізм реакції діазотування.
10. Перегрупування солей діазонію у лужному середовищі.
11. Хімічні властивості солей діазонію.
12. Заміна діазогрупи на різноманітні замісники.
13. Реакція азосполучення.
14. Поняття про азо- і діазоскладові та вплив структури на їх властивості. Азобарвники.
15. Головні поняття теорії колірності органічних сполук.
16. Класифікація барвників.

Теоретична частина

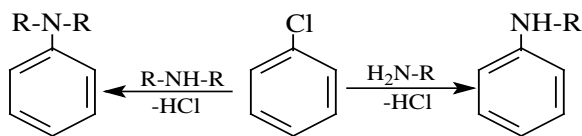
Аміни.



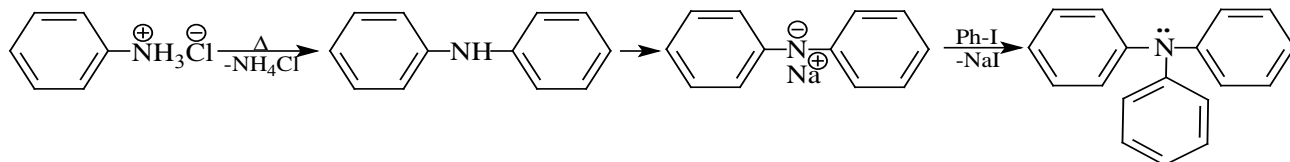
Перегрупування М.М. Зініна (бензидинове перегрупування)



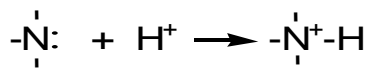
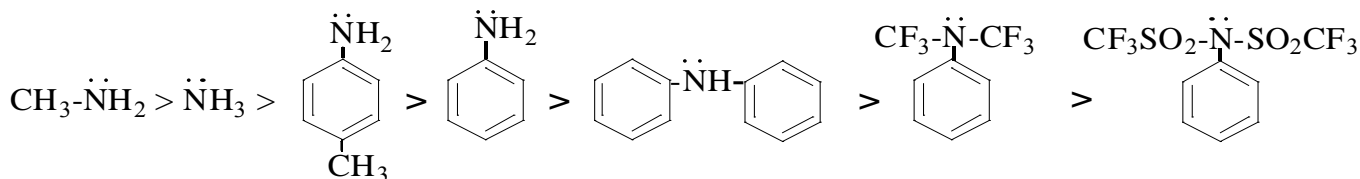
а) жирноароматичних



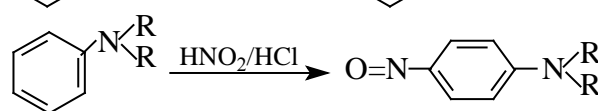
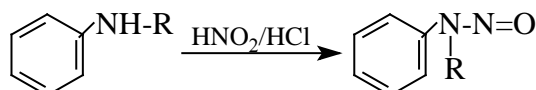
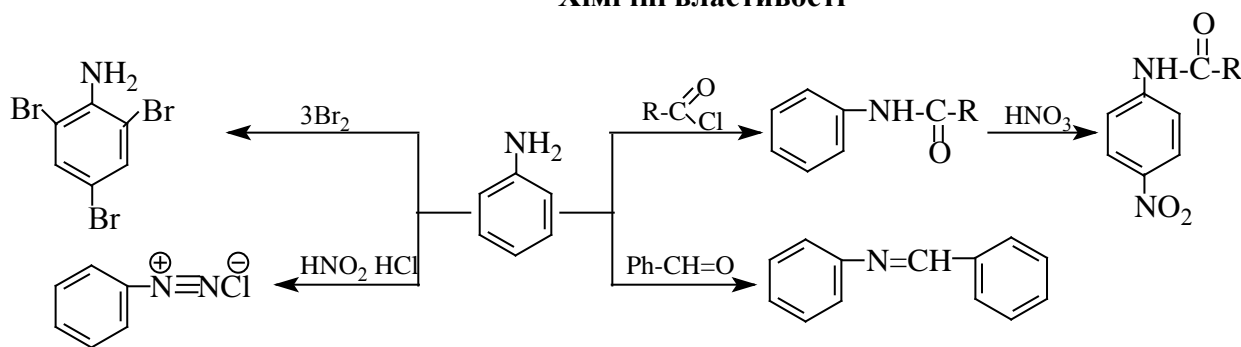
б) чисто ароматичних



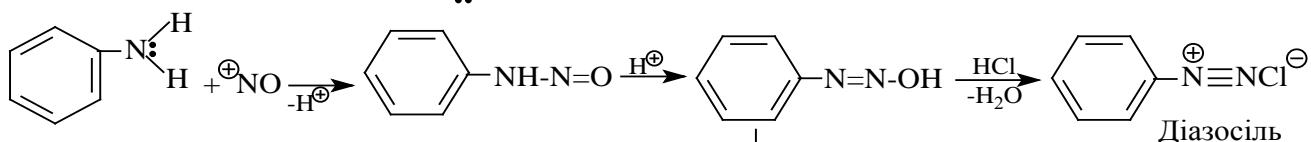
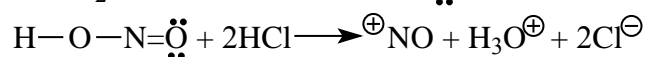
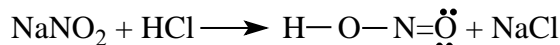
Основні властивості



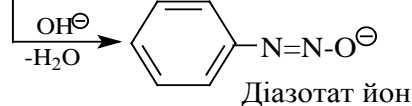
Хімічні властивості



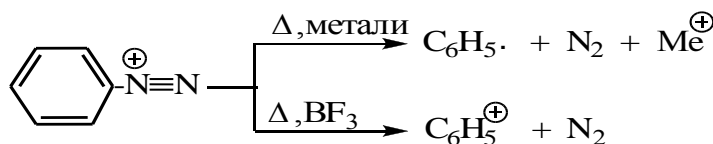
Азо- і діазосполуки ароматичного ряду.



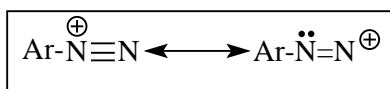
Реакція діазотування
(І.Грис, 1858 р.)



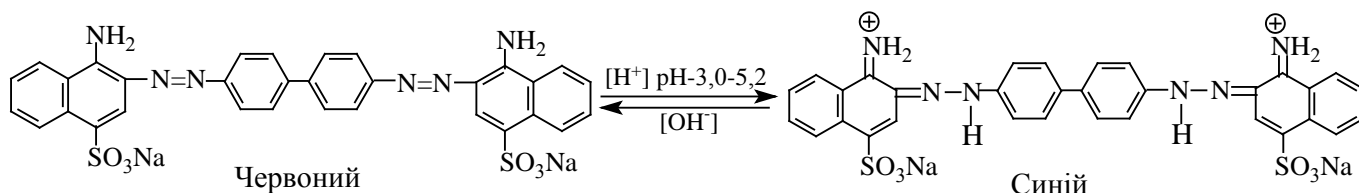
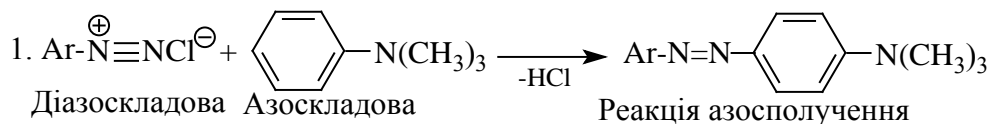
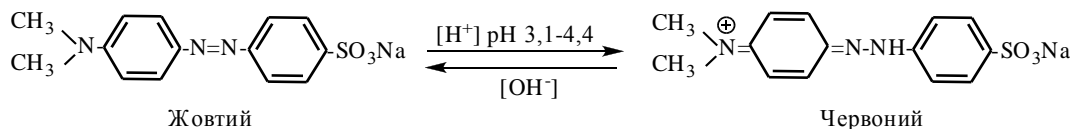
Реакції діазосолей з виділенням азоту:



Реакції діазосолей без виділення азоту



Азобарвники – рН індикатори



1. $\text{Ar}-\text{N}\equiv\text{N HSO}_4 \xrightarrow[\text{-N}_2]{t^\circ\text{C}; \text{H}_3\text{PO}_2} \text{Ar}-\text{H}$
2. $\text{Ar}-\text{N}\equiv\text{N HSO}_4 \xrightarrow[\text{-N}_2]{t^\circ\text{C}; \text{H}_2\text{O}} \text{Ar}-\text{OH}$
3. $\text{Ar}-\text{N}\equiv\text{N HSO}_4 \xrightarrow[\text{-N}_2]{t^\circ\text{C}; \text{R}-\text{OH}} \text{Ar}-\text{OR}$
4. $\text{Ar}-\text{N}\equiv\text{N HSO}_4 \xrightarrow{\text{KI}} \text{Ar}-\text{N}\equiv\text{N I} \xrightarrow[\text{-N}_2]{t^\circ\text{C}; \text{ацетон}} \text{Ar}-\text{I}$
5. $\text{Ar}-\text{N}\equiv\text{N Cl} \xrightarrow[\text{-N}_2]{t^\circ\text{C}; \text{Cu}_2\text{Cl}_2} \text{Ar}-\text{Cl}$ (реакція Зандмайєра)
6. $\text{Ar}-\text{N}\equiv\text{N Cl} \xrightarrow{\text{HBF}_4} \text{Ar}-\text{N}\equiv\text{N BF}_4 \xrightarrow[\text{-N}_2]{t^\circ\text{C}} \text{Ar}-\text{F}$ (реакція Шимана)
7. $\text{Ar}-\text{N}\equiv\text{N Cl} \xrightarrow[\text{-N}_2]{t^\circ\text{C}; \text{SO}_2/\text{Cu}} \text{Ar}-\text{SO}_2\text{H}$ (реакція Гаттермана)
8. $\text{Ar}-\text{N}\equiv\text{N Cl} \xrightarrow[\text{-N}_2]{t^\circ\text{C}; \text{Hg}} \text{Ar}-\text{HgCl}$ (реакція Несмеянова)

Вправи.

1. Порівняйте поведінку трьох амінів – аніліну, N-метиланіліну і N,N-диметиланіліну – у відношенні до таких реагентів: а) розведена HCl, б) NaNO₂+HCl_(водн), в) CH₃I, г) (CH₃CO)₂O.
2. Як ви можете пояснити такі факти: дифеніламін (C₆H₅NHC₆H₅) має K_b 7·10⁻⁴ і таким чином є більш слабкою основою, ніж анілін. Трифеніламін практично не проявляє властивостей основи.

3. Напишіть схеми реакцій за допомогою яких можна здійснити такі перетворення: а) бензен \rightarrow *n*-фенілендіамін, б) бензен \rightarrow азометин, в) бензен \rightarrow *m*-хлоранілін, г) толуен \rightarrow *n*-толуїдін.
4. Чому *n*-нітроанілін більш слаба основа, ніж *m*-нітроанілін? Відповідь мотивуйте.
5. Які сполуки утворюються при взаємодії з нітритною кислотою в присутності HCl таких речовин: а) *n*-толуїдін, б) *N,N*-етиланілін, в) *N,N*-диметил-анілін.
6. Скільки оксиду Феруму утворюється при відновленні 123 кг нітробензену за методом Бешана (реакція йде з кількісним виходом)?
7. Назвіть реагенти і відмітьте конкретні умови, необхідні для перетворення хлориду *p*-толілдіазонію в такі сполуки: а) толуен, б) *n*-крезол, в) *n*-іодтолуен, г) *n*-фтортолуен.
8. При розкладі солей фенілдіазонію в етанолі утворюється також невелика кількість фенетолу ($C_6H_5OC_2H_5$). Поясніть механізм його утворення.
9. Хлорид фенілдіазонію легко вступає в реакцію азосполучення з *N,N*-диметиланіліном, але не реагує з *N,N*,-2,6-тетраметиланіліном. Чому?
10. Використовуючи солі діазонія виходячи з бензену і толуену напишіть схеми синтезу таких сполук: а) *m*-фторфенол, б) *o*-хлорбензойна кислота, в) 2-хлор-5-фторбензойна кислота, г) *o*-бромфенол.

Практична частина

Дослід 88. Утворення солей ароматичних амінів.

Реактиви: анілін, дифеніламін, *N,N*-диметиланілін, концентрована хлоридна кислота, розведена сульфатна кислота, етиловий спирт, розчин Натрій гідроксиду, лакмусовий папір (червоний).

а) Утворення і розклад солей аніліну. До 5-6 крапель аніліну додають 2-3 мл води і суміш сильно струшують. В одержану емульсію опускають смушку червоного лакмусового папірця. Забарвлення індикатору не змінюється.

Емульсію аніліну поділяють на дві частини. До однієї частини додають по краплям при струшуванні концентровану хлоридну кислоту. Поступово емульсія перетворюється в однорідну рідину. При додаванні до неї розчину гідроксиду натрію рідина мутніє. До другої частини емульсії аніліну додають по краплям при струшуванні розведену сульфатну кислоту. Випадає білий осад гідросульфату анілінію. При додаванні розчину гідроксиду натрію осад розчиняється і рідина мутніє.

Аналогічні досліди проробляють з *N,N*-диметиланіліном.

б) Утворення і розклад солей дифеніламіну. В пробірці розчиняють 0,1 г дифеніламіну в 2 мл спирту. До розчину додають воду до появи білої муті від виділення дифеніламіну. При додаванні по краплям концентрованої хлоридної кислоти білий осад розчиняється, але при розведенні розчину водою знову з'являється.

Поясніть всі процеси, що відбуваються. Порівняйте основні властивості ароматичних і аліфатичних амінів. Напишіть рівняння реакцій утворення солей аніліну, N,N-диметиланіліну і дифеніламіну.

Дослід 89. Бромовання аніліну.

Реактиви: анілін, бромна вода.

До 5 мл води приливають 2-3 краплі аніліну і суміш сильно струшують. До одержаної емульсії по краплям додають бромну воду. Суміш знебарвлюється, випадає осад 2,4,6-триброманіліну білого кольору.

Поясніть легкість утворення трибромпохідного аніліну і місце атаки електрофільного агента в молекулі аніліну.

Напишіть рівняння реакції бромовання аніліну. Розгляньте її механізм.

Дослід 90. Окиснення аніліну.

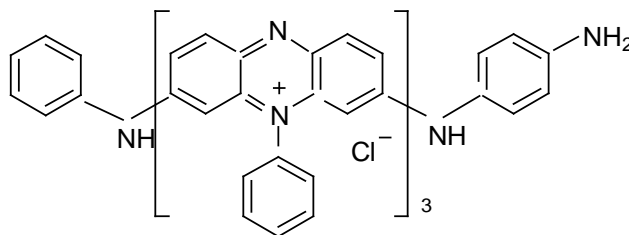
Реактиви: анілін, хлорид анілінію, Калію дихромат, концентрована сульфатна кислота.

Матеріали: білий або фільтрувальний папір, вата.

а) У пробірці струшують 0,5 мл аніліну з 5 мл води. До 1 мл одержаної емульсії додають 4 мл хромової суміші (2 г дихромату калію розчиняють в 5 мл води і обережно додають 3 мл концентрованої сульфатної кислоти). Суміш нагрівають, колір змінюється. При подальшому нагріванні випадає осад – «аніліновий чорний» (барвник).

б) Емульсією, одержаною в досліді 90,а, або водним розчином хлориду анілінію на папері роблять надпис або малюнок. Папір просушують на повітрі. Надпис майже не видно. Потім ваткою, змоченою в хромову суміш обережно протирають папір на місці надпису. З'являється чіткий надпис чорного кольору.

Аніліновий чорний має складну будову. Він належить до поліазинових барвників:



Аніліновий чорний

Цей барвник дуже стійкий до дії лугів, кислот і відрізняється дуже глибоким чорним кольором.

Дослід 91. Нітрузування дифеніламіну.

Реактиви: дифеніламін, етиловий спирт, хлоридна кислота, Натрію нітрит.

Обладнання: хімічні лійки, фільтри, лід, кристалізатори.

У пробірці розчиняють 1 г дифеніламіну в 5-10 мл спирту і охолоджують до 0°C в суміші води з льодом; додають 1 мл концентрованої хлоридної кислоти і 0,6 г нітриту натрію, розчиненого в мінімальній кількості води. Суміш поступово забарвлюється в зелений колір, а потім виділяється масло. При охолодженні масло поступово кристалізується. Дифеніл-N-нітрозамін плавиться при 66°C. Осад продукту реакції відфільтровують.

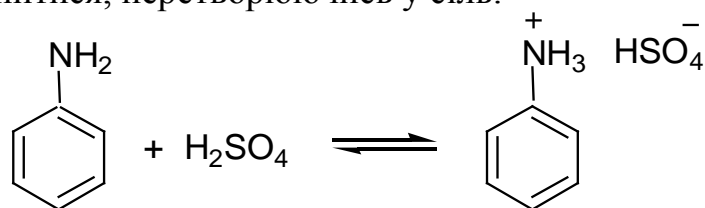
Напишіть рівняння реакції утворення дифеніл-N-нітрозаміну. Поясніть, чому електрофільне заміщення відбувається біля атому нітрогену.

Дослід 92. Одержання солей діазонію (діазотування первинних ароматичних амінів).

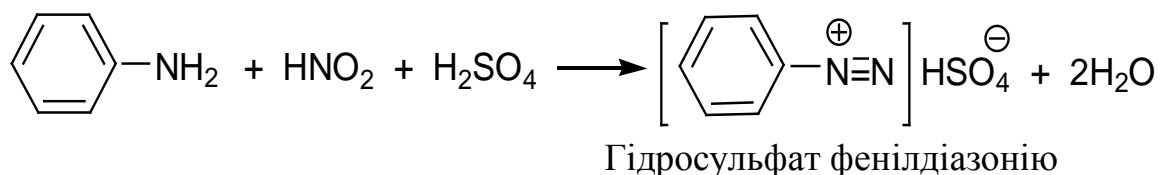
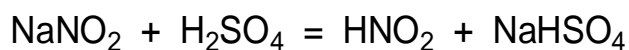
Реактиви: анілін, *n*-нітроанілін, 30%-й розчин Натрій нітриту, концентровані сульфатна і хлоридна кислоти, йодкрохмальний папір, індикаторний папір: конго-червоний, універсальний, лакмусовий.

Обладнання: конічні колби (до 50 мл), хімічні стакани, мірні циліндри, термометри, водяні бані, лід.

а) Діазотування аніліну. У невеликій конічній колбі до 10 мл води поступово приливають 3 мл концентрованої сульфатної кислоти. До одержаного розчину додають 2 мл аніліну, при цьому анілін повинен повністю розчинитися, перетворюючись у сіль:



Реакційну масу охолоджують до 0 - +5°C, до осаду солі аніліну, що утворився, вносять грудку льоду і при перемішуванні по краплям додають 5 мл 30%-го розчину Натрій нітриту. Температура не повинна підвищуватися вище +5°C. Поступово відбувається розчинення солі аніліну і утворення прозорого розчину. Після додавання 2/3 об'єму розчину Натрій нітриту суміш при охолодженні залишають на 1-2 хвилини і потім скляною паличкою відбирають пробу реакційної маси і наносять її на йодкрохмальний папір. Якщо папір при цьому не синіє, то додають ще розчину нітриту натрію. Діазотування припиняють, коли йодкрохмальна проба показує присутність в реакційному середовищі нітритної кислоти (посиніння йодкрохмального паперу), яка не зникає після стояння розчину при перемішуванні протягом декількох хвилин. При цьому внаслідок ланцюгу хімічних перетворень утворюється сіль фенілдіазонію:



Розчин солі фенілдіазонію залишають стояти в охолоджуючій суміші і використовують у наступних дослідах.

б) Діазотування *n*-нітроаніліну. У конічній колбі на 100 мл розчиняють 2 г *n*-нітроаніліну в суміші 4 мл концентрованої хлоридної кислоти і 45 мл води при нагріванні. Потім одержаний таким чином розчин охолоджують у воді з льодом до 3-5°C. До осаду сульфату *n*-нітроаніліну додають грудку льоду і поступово приливають при перемішуванні протягом 4-5 хвилин 3,5 мл 30%-го розчину Натрій нітриту. Періодично перевіряють кислотність середовища по конго-червоному. Суміш залишають на 10 хвилин, а потім пробою на йодкрохмальний папірець перевіряють наявність вільної нітритної кислоти. Для цього краплю розчину наносять на смужку йодкрохмального паперу. Якщо вона синіє, то діазотування припиняють. Одержану сіль *n*-нітрофенілдіазонію залишають стояти в охолоджувальній суміші і використовують в наступних дослідах.

Дослід 93. Реакції солей діазонію з виділенням азоту.

Реактиви: розчин солі фенілдіазонію, 50%-й розчин KI, сечовина, розчин Натрій гідросульфіт, бромна вода, розчин FeCl₃, йодкрохмальний папір.

Обладнання: вигнуті газовідвідні трубки, хімічні стакани (50 мл), водяні бані, хімічні лійки, фільтрувальний папір, лід.

а) Одержання фенолу. (*Тяга!*) Частину розчину солі фенілдіазонію, одержану в досліді 92,а, наливають в пробірку і обережно нагрівають на водяній бані (40-50°C). Спостерігається виділення газу з реакційної маси. Після закінчення виділення газу в реакційній суміші з'являються темні маслянисті краплі з характерним запахом. Пробірку укріплюють з невеликим нахилом в штативі, кладуть всередину кип'ятильники, закривають пробкою з вигнутою газовідвідною трубкою. Вільний кінець трубки опускають в пусту пробірку, що охолоджується крижаною водою. Пробірку з реакційною сумішшю обережно нагрівають полум'ям пальника, при цьому фенол перегонюється з водяною парою і збирається в приймачі у вигляді емульсії. Після відгонки декількох крапель до одержаної емульсії додають по краплям бромну воду. Утворюється білий осад трибромфенолу. При додаванні до емульсії розчину FeCl₃, з'являється забарвлення.

Напишіть реакцію розкладу солі фенілдіазонію у водному середовищі. Розгляньте механізм реакції (S_E1).

б) Одержання йодобензену. (*Тяга!*) У пробірку наливають приблизно 5 мл розчину солі фенілдіазонію, одержаної в досліді 92,а, охолоджують у воді з льодом і додають невеликими порціями суху сечовину для видалення надлишку нітратної кислоти:



Спостерігається виділення газу. Після припинення виділення газу до суміші додають 3 мл 50%-го розчину йодиду калію і нагрівають пробірку на водяній бані до завершення виділення азоту. На дні пробірки збирається важка рідина, забарвлена в бурий колір домішками йоду. Для одержання чистого продукту йодобензен відокремлюють декантацією, додають до нього 2-3 мл розчину гідросульфїту натрію і струшують. Колір йоду зникає. Суміш промивають розведеним розчином гідроксиду натрію.

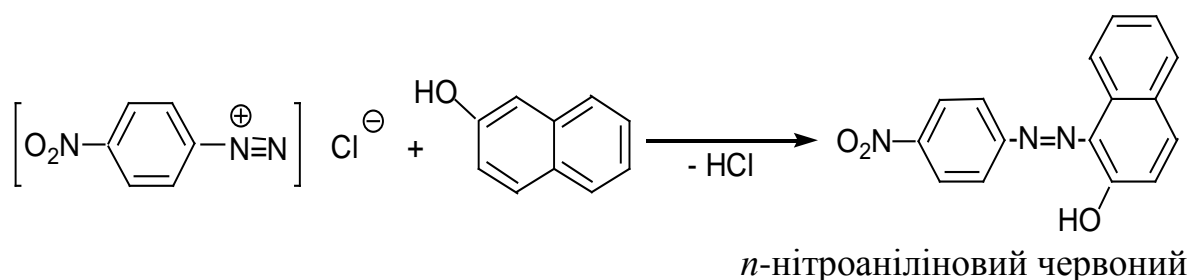
Напишіть рівняння реакції одержання йодобензену. Поясніть, чому необхідно видаляти з реакційного середовища надлишок нітритної кислоти.

Дослід 94. Реакції солей діазонію без виділення азоту. Азосполучення.

Реактиви: розчин солі *n*-нітрофенілдіазонію, Натрій ацетат, β -нафтол, 2 н. розчин Натрій гідроксиду.

Обладнання: хімічні стакани (50-100 мл), термометр, хімічні лійки, фільтри, піпетки, лід.

У стакан поміщають 10-12 мл охолодженого розчину хлориду *n*-нітрофенілдіазонію, одержаного раніше (див.дослід 92,б), і додають 1 г Натрій ацетату в 4 мл води. У другому стакані розчиняють 0,5 г β -нафтолу в мінімальному об'ємі 2 н. розчину гідроксиду натрію. До розчину солі діазонію приливають лужний розчин β -нафтолу. Барвник *n*-нітроаніліновий червоний випадає в осад, який відфільтровують:



Дослід 95. Фарбування азобарвниками.

Реактиви: розчин *n*-нітрофенілдіазонію хлориду, 2 н. розчин Натрій ацетату, β -нафтол, 1 н. розчин Натрій гідроксиду.

Обладнання: хімічні стакани (50-100 мл), фарфорові чашки, клаптики білої бавовняної тканини, скляні палички.

Смушку білої бавовняної тканини просочують 2%-м розчином β -нафтолу в 1 н. розчині гідроксиду натрію. Тканину віджимають, розвішують на скляних паличках і висушують в струмені гарячого повітря.

Висушену тканину поміщають в фарфорову чашку і змочують розчином хлориду *n*-нітрофенілдіазонію (див.дослід 92,б), а потім додають

2 н. розчин Натрій ацетату. Тканина фарбується в червоний колір. Її ополіскують декілька разів водою і сушать.

Завдання для самостійної роботи

1. Чому 2,6-диметил-N,N-диетиланілін не вступає в реакцію нітрузування при дії нітритної кислоти?
2. Чому введення електроноакцепторних замісників в молекулу аніліну уповільнює реакцію діазотування і підвищує активність солей діазонію в реакціях азосполучення?
3. Діазотування первинних ароматичних амінів у розведеній хлоридній кислоті відбувається легше, ніж у розведеній сульфатній кислоті. Поясніть цей факт
4. Запропонуйте схему синтезу 2,4-діаміноанізола.
5. Як можна одержати N-метил-*n*-фенілендіамін?

Лабораторна робота № 23

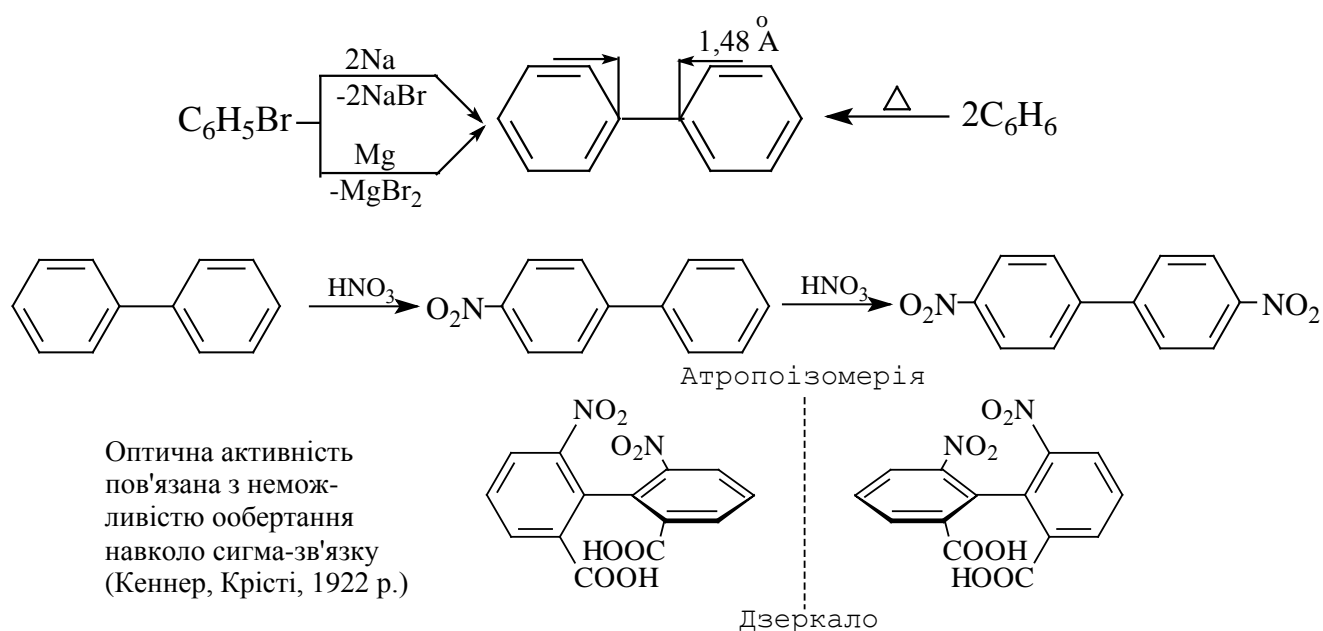
Тема: Поліциклічні ароматичні вуглеводні.

Мета роботи. Практично ознайомитися з хімічними властивостями поліциклічних ароматичних вуглеводнів.

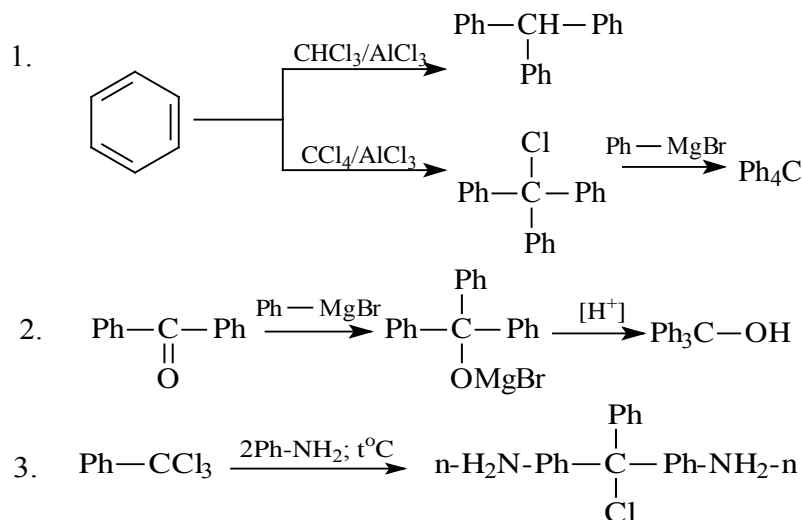
Питання для підготовки:

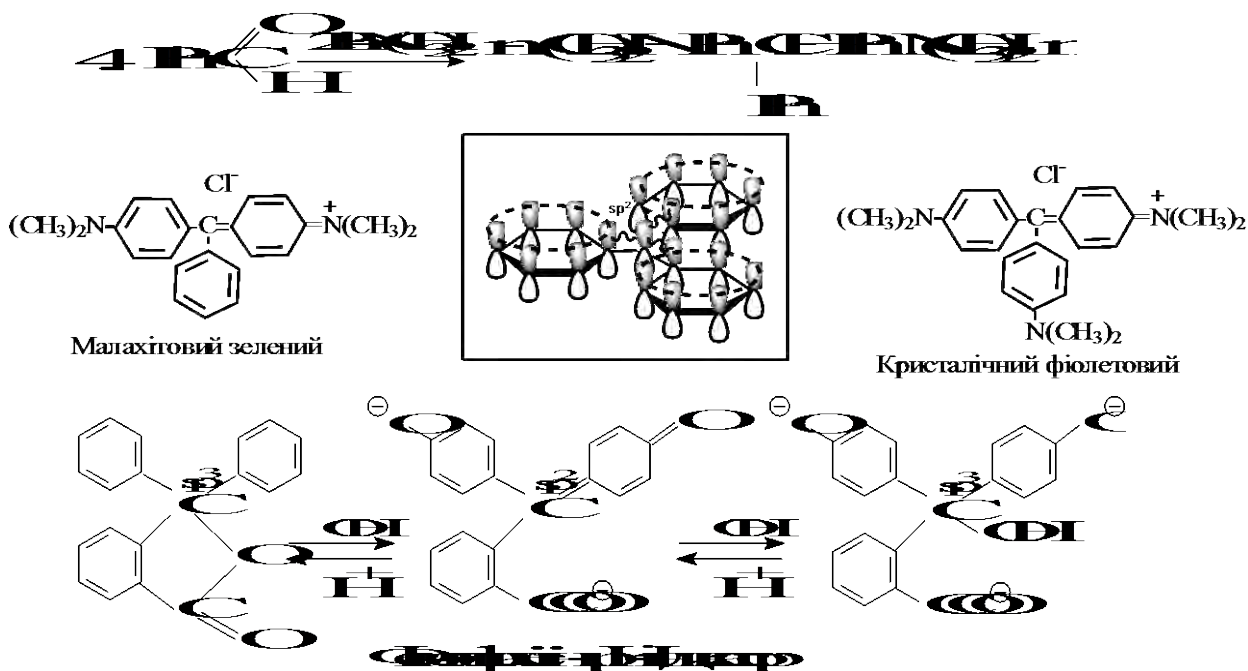
1. Ароматичні поліциклічні вуглеводні (ацени).
2. Зміна ступеню ароматичності в ряду аценів.
3. Способи добування, хімічні властивості і застосування.
4. Канцерогенні властивості деяких поліциклічних вуглеводнів.

Теоретична частина



Способи одержання похідних трифенілметану:





Вправи.

1. Напишіть схему синтезу барвника „брильянтовий зелений” маючи в якості вихідних речовин анілін і бензальдегід і користуючись різними реагентами.
2. В яких умовах слід проводити реакцію CCl₄ з бенzenом, щоб одержати трифенілхлорметан?
3. В якості активного інсектициду тривалий час використовувався 1,1,-*n-n'*-дихлордифеніл-2,2,2-трихлоретан (ДДТ). Запропонуйте схему його синтезу.
4. При розчиненні 1,5 г дифенілтетра-(*o*-толіл)-етану в 50г бензену температура плавлення розчинника знижується на 0,5°C. (кріоскопічна константа для бензолу 5°C). Поясніть ці результати.
5. Запропонуйте схему синтезу виходячи з нітробензену таких сполук:
 а) *n,n'*-діамінодифеніл (бензидин); б) *n,n'*-дибромдифеніл.
6. Напишіть схему синтезу перерахованих нижче сполук, виходячи із сполук з меншою кількістю кілець: а) 1,4-диметилантрахінон, б) 1-нітроантрахінон.
7. Напишіть структурні формули і назвіть головні сполуки, що утворюються при взаємодії нафталена з такими реагентами: а) O₂, V₂O₅, б) H₂, Ni, в) HNO₃, г) Br₂, д) CH₃COCl, AlCl₃.
8. Напишіть схему синтезу таких сполук, використовуючи як першу стадію реакцію ацилювання: а) 1-етилнафтален, б) 2-(α -нафтіл)пропан-2-ол, в) β -вінілнафтален.
9. Скільки може існувати ізомерних мононітронафталенів, динітронафталенів і тринітронафталенів?

10. 1-нафтол легко бромується з утворенням 4-бром-1-нафтолу, який далі перетворюється у 2,4-дибром-1-нафтол. Поясніть, чому перший атом бромом заміщує гідроген у положенні 4?

Практична частина

Дослід 96. Трифенілметанові барвники.

Реактиви: кристалічний фіолетовий, фенолфталеїн (1%-й спиртовий розчин), фталевий ангідрид, фенол, 2 н. розчин Натрій гідроксиду, 2 н. розчин хлоридної кислоти, концентрована сульфатна кислота, 2 н. розчин Натрій карбонату, концентрований розчин КОН, диметилформамід (ДМФА).

Обладнання: піпетки, фільтрувальний папір, водяні бані, хімічні стакани (100-150 мл).

а) Властивості барвника кристалічного фіолетового. У пробірці розчиняють дуже невелику кількість кристалічного фіолетового (розчин повинен бути прозорим). Розчин барвника переливають в стакан і піпеткою по краплям додають при перемішуванні розчин хлоридної кислоти. Колір розчину барвника спочатку стає синьо-зеленим, потім зеленим, а при додаванні надлишку кислоти – світло-жовтим. При додаванні до одержаного розчину краплями концентрованого розчину лугу колір змінюється в зворотньому порядку.

Поясніть зміну кольору барвника при зміні рН середовища.

б) Одержання індикатору фенолфталеїну. У пробірці змішують при струшуванні 0,05-0,1 г дрібно розтертого фталевого ангідриду з подвійною кількістю фенолу, а потім до суміші додають 1-2 краплі концентрованої сульфатної кислоти. Вміст пробірки обережно нагрівають в полум'ї пальника протягом 2-3 хвилин до розтоплення суміші і утворення темно-червоного забарвлення. До маси, що охолонула, приливають при струшуванні 5 мл гарячої води.

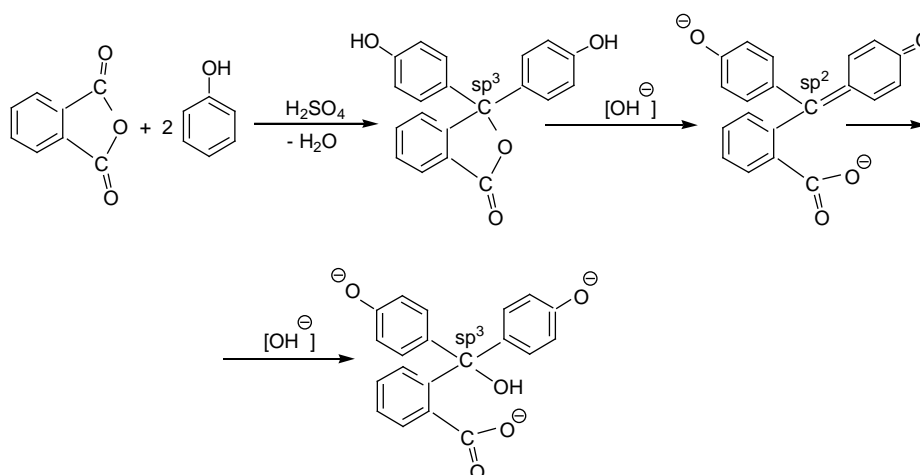
Відбирають піпеткою 3-5 крапель одержаного розчину, переносять його в другу пробірку і додають 2 н. розчин гідроксиду натрію. З'являється малинове забарвлення. При додаванні надлишку розчину лугу забарвлення зникає. Якщо до сильно лужного безбарвного розчину додавати по краплям розчин хлоридної кислоти, розчин спочатку знову стає малиновим, а при надлишку кислоти – знебарвлюється.

Напишіть рівняння реакції конденсації фталевого ангідриду з фенолом.

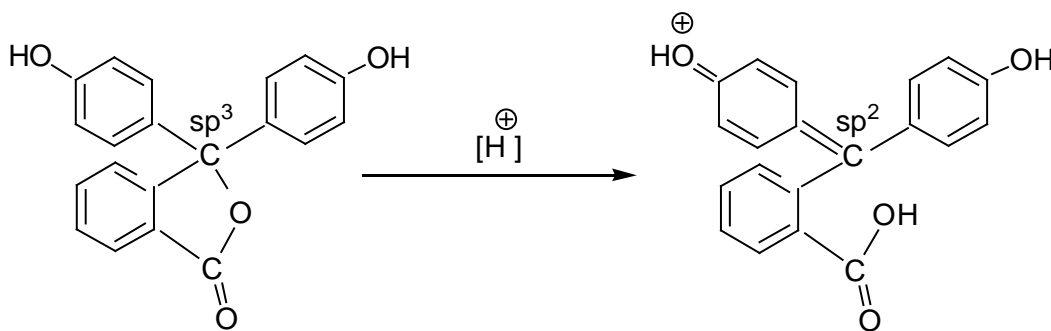
в) Властивості фенолфталеїну. У чотири пробірки наливають по 3-5 мл: 2 н. розчину карбонату натрію, концентрованого розчину гідроксиду калію, концентрованої сульфатної кислоти і диметилформаміду. У пробірку з диметилформамідом вносять 4-5 гранул твердого КОН і нагрівають до кипіння при струшуванні. Потім у кожну пробірку додають по 3-4 краплі спиртового розчину фенолфталеїну. У пробірці з розчином карбонату

натрію утворюється стійке малинове забарвлення; у пробірці з концентрованим розчином лугу малинове забарвлення з'являється, але з часом зникає; у пробірці з концентрованою сульфатною кислотою з'являється оранжеве забарвлення, а у пробірці з розчином гідроксиду калію в диметилформаміді з'являється фіолетове забарвлення.

У слабо лужному середовищі (а також у сильно кислому середовищі) у молекулі фенолфталеїну утворюється потужна система спряження за рахунок переходу центрального атому карбону в sp^2 -стан. У сильно лужному середовищі цей атом карбону знову переходить у стан sp^3 -гібридизації. Система спряження зникає, а з нею зникає і колір:



У сильно кислому середовищі також виникає система спряження:



Фіолетовий колір фенолфталеїну в середовищі ДМФА пояснюється впливом сольватної оболонки, яку створюють для іону фенолфталеїну молекули диметилформаміду.

Дослід 97. Властивості нафталену.

Реактиви: нафтален, концентрована нітратна кислота ($\rho = 1,4$), концентрована сульфатна кислота, етиловий спирт.

Обладнання: стакани хімічні (50 мл), лійки хімічні, фільтри, водяні бані.

а) Нітрування нафталену. В пробірку наливають 4 мл концентрованої нітратної кислоти і додають 1 г нафталену при

струшуванні. Суміш нагрівають на киплячій водяній бані до повного розчинення нафталену, а потім виливають в 20 мл холодної води. Виділяються кристали жовтого кольору α -нітронафталену. (Т.пл.61°C). Осад відфільтровують і сушать між листками фільтрувального паперу.

б) Сульфування нафталену. У пробірку поміщають 1 г нафталену і нагрівають його до плавлення. Після охолодження до нафталену додають 1 мл концентрованої сульфатної кислоти і суміш обережно нагрівають при струшуванні до утворення однорідної рідини. Потім суміш охолоджують, додають 2-3 мл води і знову нагрівають. При охолодженні виділяється β -нафталенсульфокислота. У надлишку води кислота повністю розчиняється.

У пробірку поміщають 1 г нафталену і 1 мл концентрованої сульфатної кислоти і нагрівають на киплячій водяній бані 10-15 хвилин. Суміш при цьому струшують, нафтален, що сублімується, скидають знову в рідину скляною паличкою. Після розчинення нафталену суміш охолоджують і до неї обережно приливають 2-3 мл води. Спостерігається повне розчинення α -нафталенсульфокислоти.

Напишіть рівняння нітрування і сульфування нафталену. Поясніть вплив температури реакції на місце вступу сульфогрупи в ароматичне ядро нафталену. Зверніть увагу на різницю у властивостях α - і β -сульфокислот нафталену.

Дослід 98. Властивості α - і β -нафтолів.

Реактиви: α - і β -нафтоли, етиловий спирт, 3%-й розчин FeCl_3 , 10%-й розчин Натрій гідроксиду, 5%-й розчин Натрій карбонату, 1%-й розчин Калій перманганату, хлороформ.

Обладнання: піпетки.

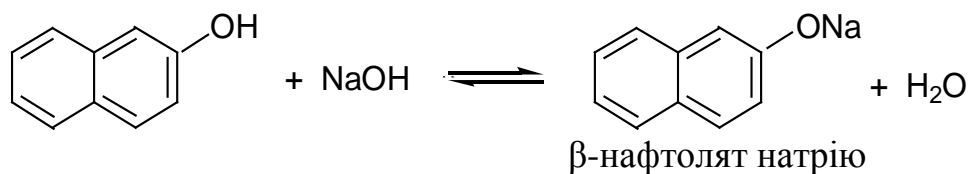
а) Окислення α - і β -нафтолів У двох пробірках розчиняють по 0,2 г α - і β -нафтолів в 3 мл розчину Натрій карбонату. Поступово при струшуванні додають розчин Калій перманганату. Відбувається знебарвлення розчинів.

Чим викликано знебарвлення розчинів? Поясніть процеси, що відбуваються.

б) Взаємодія α - і β -нафтолів з Ферум (III) хлоридом. Кристалики обох нафтолів розчиняють при нагріванні в пробірках з 1-2 мл етилового спирту. До одержаних розчинів додають по 1-2 краплі розчину Ферум (III) хлориду. У пробірці з α -нафтолом з'являється фіолетове забарвлення, а з β -нафтолом – темно-зелене.

Чим пояснюється поява забарвлення розчинів нафтолів?

в) Утворення нафтолятів. У дві пробірки поміщають по 0,1 г α - і β -нафтолу і приливають 1-2 мл води. Помітного розчинення не спостерігається. До суміші додають розчин гідроксиду натрію. При цьому спостерігається розчинення осадів. Нафтоляти, як і феноляти значно краще розчиняються у воді:



Які властивості проявляють нафтоли в цій реакції?

г) Якісна реакція на β-нафтол. У пробірці розчиняють 0,1 г β-нафтолу в 2,5 мл 10%-го розчину гідроксиду натрію, додають 0,5 мл хлороформу. Суміш сильно струшують. При цьому розчин спочатку забарвлюється в синій колір, потім в зелений і, зрештою, в коричневий.

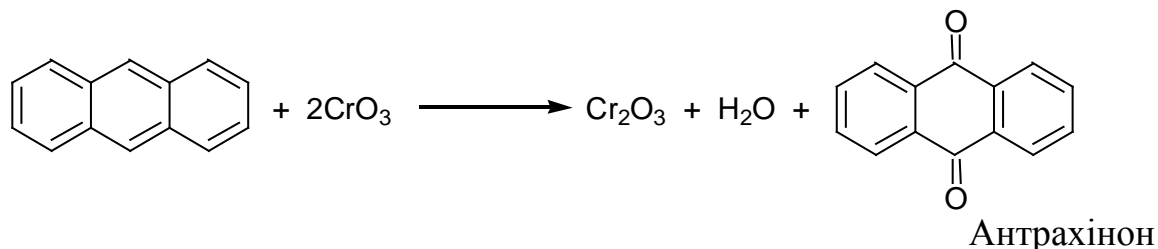
Дослід 99. Окиснення антрацену.

Реактиви: антрацен, льодяна оцтова кислота, Хрому (VI) оксид.

Обладнання: хімічні лійки, фільтри, хімічні стакани (50 мл).

У пробірці розчиняють 0,1 г антрацену в 3 мл льодяної оцтової кислоти. До розчину додають 2 мл розчину Хром (VI) оксиду в льодяній оцтовій кислоті. Спочатку реакція відбувається дуже бурхливо; коли реакція уповільниться, суміш нагрівають 5 хвилин і виливають у стакан з водою. Виділяється жовтий осад антрахінону. Осад відфільтровують і сушать на повітрі.

Реакція відбувається за схемою:



Чому окиснення антрахінону відбувається по 9 і 10-му положенням?

Завдання для самостійної роботи

- Скільки ізомерів можуть мати монохлорпохідні:
 - дифенілу;
 - дифенілметану;
 - трифенілметану?
- Чому при додаванні кислоти до розчину "кристалічного фіолетового" спостерігається зміна забарвлення від фіолетового до жовтого? Як називається такий порядок зміни кольору?
- Яку структуру має барвник "брильянтовий зелений"? Де він застосовується?
- Яка речовина утвориться при взаємодії нафталену з хлором на світлі?
- 1-Нафтол легко бромуються з утворенням 4-бromo-1-нафтолу, який далі перетворюється у 2,4-дибром-1-нафтол. Поясніть, чому перший атом Броду заміщує атом Гідрогену у положенні 4?
- Запропонуйте метод одержання ангідриду 3-нітрофталевої кислоти виходячи з нафталену.

Лабораторна робота № 24

Тема: Гетероциклічні сполуки. П'яти- і шестичленні гетероцикли з одним гетероатомом.

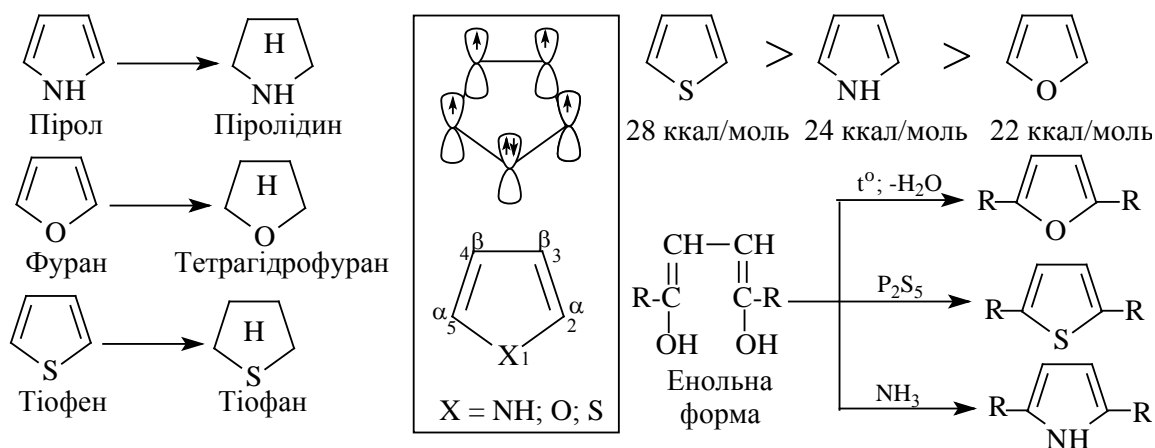
Мета роботи. Практично ознайомитися з хімічними властивостями гетероциклічних сполук п'яти- і шестичленних гетероциклів з одним гетероатомом.

Питання для підготовки:

1. Загальна характеристика гетероциклів, їх класифікація і номенклатура. Методи одержання п'ятичленних гетероциклів з одним гетероатомом та їх взаємні перетворення (цикл Юрьєва).
2. Електронна будова п'ятичленних гетероциклів з одним гетероатомом та їх хімічні властивості.
3. Природні сполуки піролу (гемін, хлорофіл, білірубін тощо).
4. Метод адсорбційної хроматографії.
5. Праці М.С.Цвета.
6. Индол, індоксил: джерела, методи одержання і найважливіші природні і синтетичні похідні. Индиго синій, кубове фарбування.

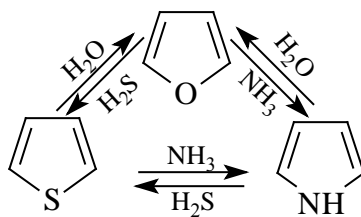
Теоретична частина

П'ятичленні гетероцикли з одним гетероатомом.



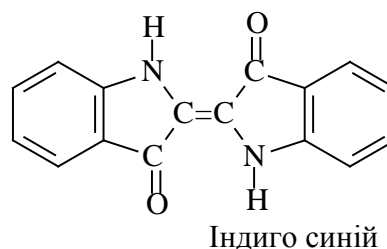
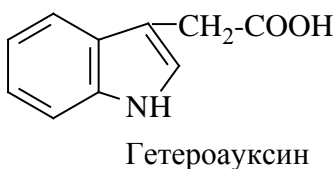
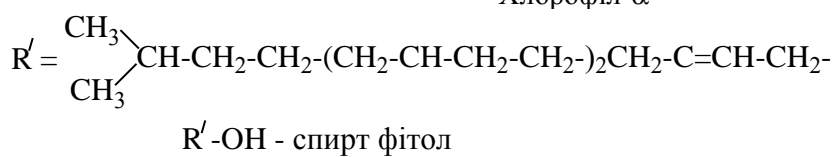
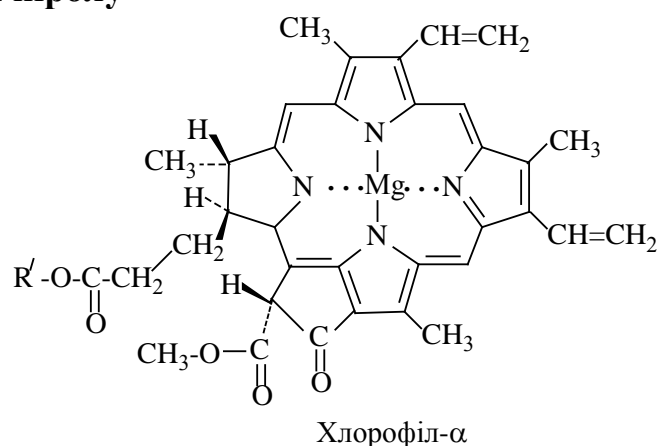
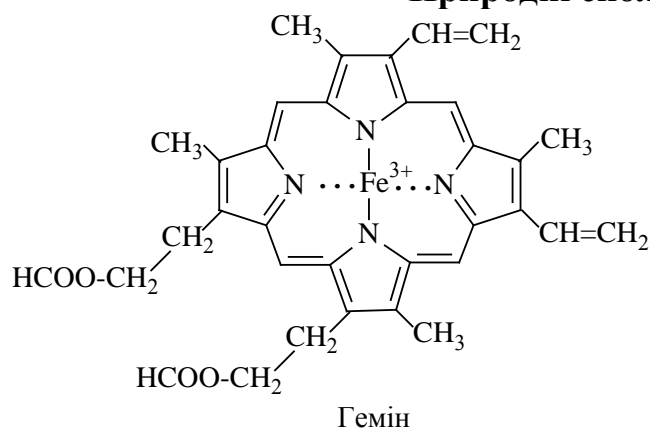
Хімічні властивості

У кислому середовищі стійким є лише тіофен. Фуран і пірол - ацидофобні сполуки

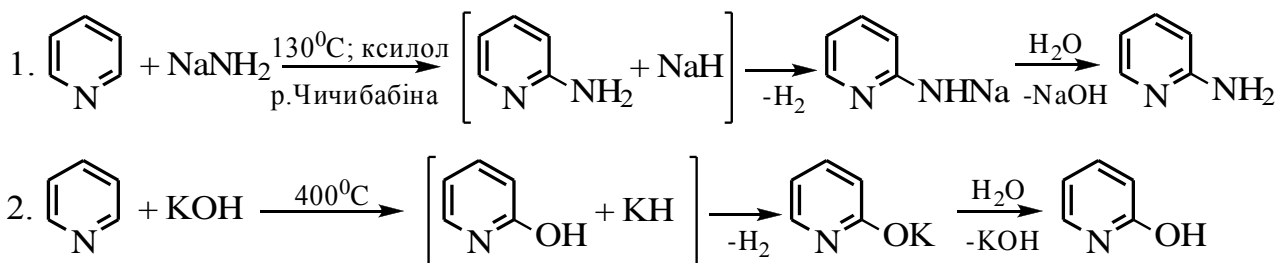


У реакцію Дільса-Альдера вступає фуран, дуже важко - пірол. Тіофен дієнових властивостей не має

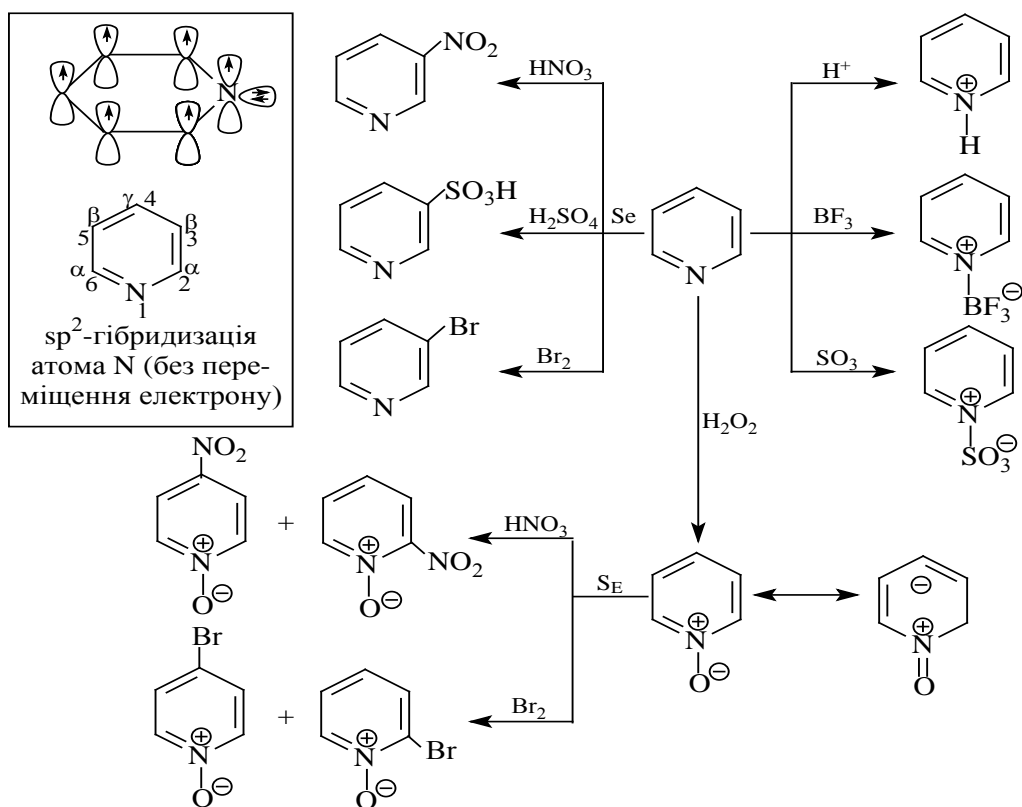
Природні сполуки піролу



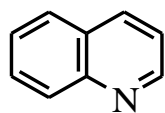
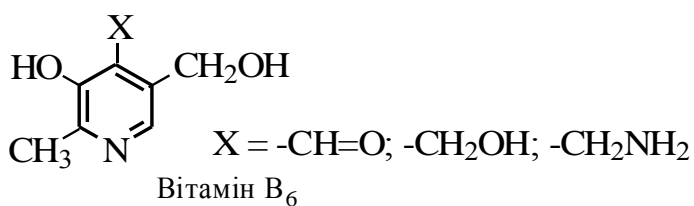
Шестичленні гетероцикли з одним гетероатомом.



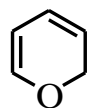
Реакції нуклеофільного заміщення



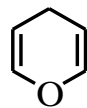
Природні сполуки піридину



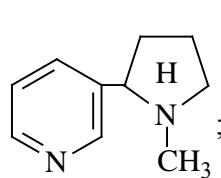
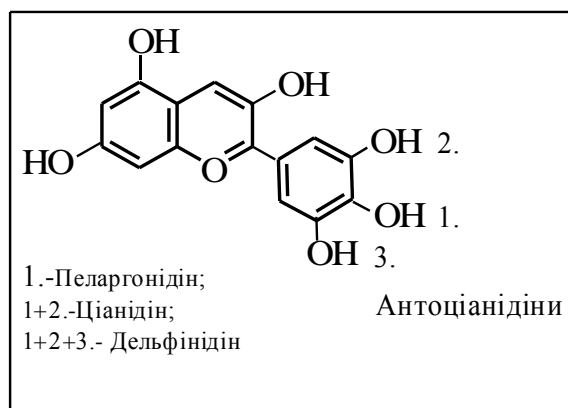
Хінолін



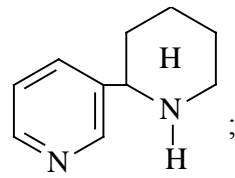
α-Піран



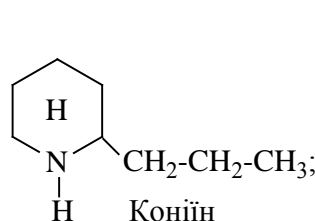
γ-Піран



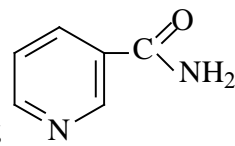
Нікотин



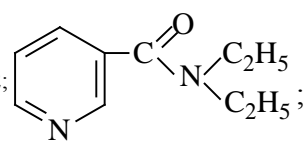
Анабазин



Коніїн



Вітамін PP



Кордіамін

Вправи.

- Напишіть структурні формули і назвіть головні продукти таких реакцій:
 - тіофен + конц. H₂SO₄,
 - тіофен + ацетилхлорид, TiCl₄,
 - пірол + піридин: SO₃,
 - фурфурол + ацетон + основа,
 - фуран + Br₂ + CH₃OH; 0°C,
 - фуран + акрилонітрил, P, t°C.

2. Кожна з перерахованих нижче реакцій призводить до утворення п'ятичленного гетероциклу. Яка буде його структура? Які з утворених гетероциклів будуть мати ароматичні властивості: а) 1,4-дибромбутан+NH₃, б) бутан-1,4-діол+H₃PO₄, в) 4-оксо-пентаналь+P₂O₅, г) 4-амінобутанова кислота+нагрівання.
3. Технічний бензен звичайно має в якості домішки тіофен. Очистку бензену від тіофену здійснюють шляхом змішування його з сульфатною кислотою з наступним виділенням органічного шару. Поясніть яку роль в цьому відіграє сульфатна кислота?
4. Використовуючи метод Юр'єва напишіть схему синтезу α-етилтіофену, виходячи з відповідного похідного фурану.
5. Чи можна одержати такі сполуки шляхом нітрування нітратною кислотою: а) α-нітрофуран, б) α-нітропірол, в) α-нітротіофен? Відповідь мотивуйте.
6. Дипольний момент фурана 0,67 D, а тетрагідрофурана 1,7 D. Внаслідок чого у молекулі фурана має місце зниження дипольного моменту? Який його напрямок в обох випадках?
7. Пірол при взаємодії з мінеральними кислотами утворює нестійкі солі. Солі, що утворені при взаємодії піролу і його похідних з металевим натрієм дуже міцні. Яку будову мають ці солі і чим пояснюється їх стійкість?
8. 2-Амінопіридин нітрується і сульфується значно легше, ніж сам піридин. Заміщення відбувається у положенні 5. Поясніть ці факти.
9. Оксиген із N-оксиду піридину можна легко видалити обробкою PCl₃. На підставі цієї інформації запропонуйте зручний шлях одержання 4-нітро- і 4-бромпіридину.
10. 8-Гідроксихінолін знаходить широке застосування в аналітичній хімії. Запропонуйте метод його синтезу.
11. Використовуючи синтез Скраупа запропонуйте методи одержання таких речовин: а) 6-хлорхінолін, б) 8-метилхінолін.
12. Використовуючи резонансні структури поясніть чому α і γ-пірони можуть проявляти ароматичні властивості.
13. Напишіть структурні формули таких сполук:
а) γ-пірана; б) α-пірона; в) бензо-γ-пірона (хромону); г) α-фенілхромона (флавору).

Практична частина

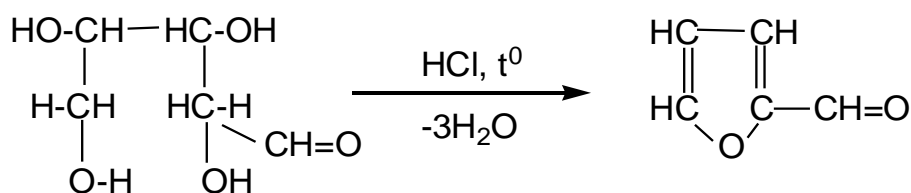
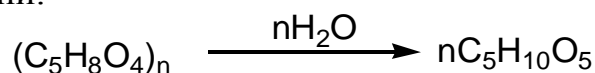
Дослід 100. Утворення і властивості фурфуролу.

Реактиви: фурфурол, тирса, хлоридна кислота, фенілгідрозин, реактив Толленса, анілін, оцтова кислота, бром, 2 н. розчин Натрій гідроксиду.

Обладнання: хімічні лійки, фільтри, годинникове скло, водяні бані, піпетки, зворотні повітряні холодильники до пробірок, вигнуті газовідвідні трубки, конічні колби (25 мл).

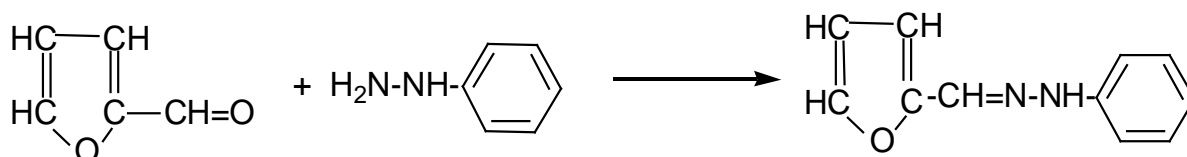
а) Одержання фурфуролу. У пробірці змішують 2-3 г тирси з розведеною хлоридної кислотою (1:1) таким чином, щоб кислота добре просочила тирсу. Пробірку закривають пробкою з зворотним повітряним холодильником і нагрівають на киплячій водяній бані 10 хвилин. Потім зворотний холодильник міняють на вигнуту газовідвідну трубку, пробірку закріплюють похило в штативі, а вільний кінець трубки опускають в пробірку-приймач. Пробірку з реакційною сумішшю обережно нагрівають полум'ям пальника, відганяють в пробірку-приймач 2-3 мл рідини. Відгін має характерний запах фурфуролу.

Фурфурол утворюється з пентозанів, які разом з целюлозою входять до складу деревини:

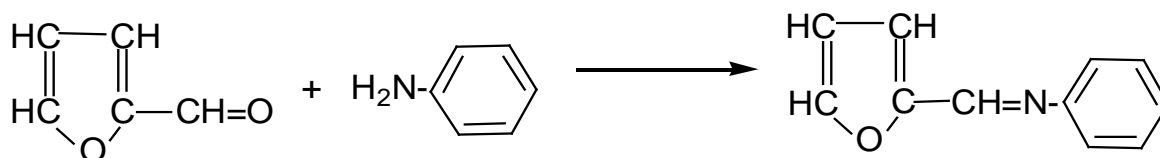


б) Реакції фурфуролу. Фурфурол дає характерні реакції ароматичних альдегідів. З одержаним водним розчином фурфуролу проводять такі реакції:

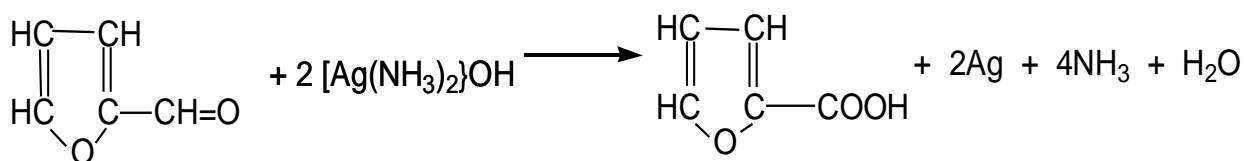
1. Одну краплю фенілгідразину розчиняють в оцтовій кислоті і додають краплю водного розчину фурфуролу. Випадає осад фенілгідразину фурфуролу:



2. Смушку фільтрувального паперу змочують розчином аніліну в оцтовій кислоті і наносять краплю розчину фурфуролу. З'являється темно-червоне забарвлення анілу фурфуролу:



3. Проводять реакцію фурфуролу з амоніачним розчином Аргентум гідроксиду (реактивом Толленса). Випадає чорний осад металевого срібла:



в) Окиснення фурфуролу. У конічній колбі розчиняють 3 г гідроксиду натрію в 10 мл води. Розчин охолоджують до 0°C і по краплям при перемішуванні додають 1,5 мл бром (*Обережно!*) До одержаного розчину Натрій гіпоброміту (NaBrO) поступово додають при охолодженні крижаною водою 2 г фурфуролу. Залишають суміш при цій температурі ще на 30 хвилин, потім підкислюють концентрованою хлоридної кислотою до кислої реакції.

Осад пірослізевої кислоти, що утворився, відфільтровують.

Напишіть рівняння реакції окиснення фурфуролу Натрій гіпобромітом до пірослізевої кислоти.

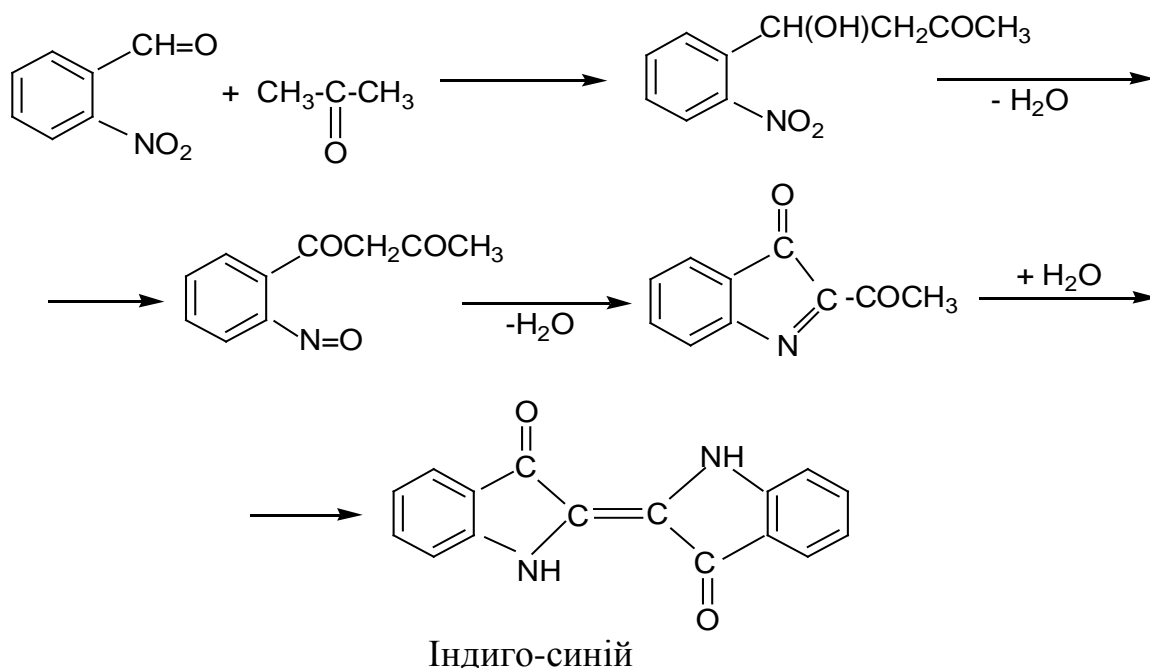
Дослід 101. Одержання і властивості індиго синього.

Реактиви: *o*-нітробензальдегід, ацетон, етиловий спирт, 1 н. розчин Натрій гідроксиду, 2%-й розчин Натрій дитіоніту (Na₂S₂O₄).

Обладнання: хімічні лійки, фільтри, фільтрувальний папір, піпетки, лід.

а) Одержання барвника «індиго-синій». У пробірці розчиняють 1 г *o*-нітробензальдегіду в 3 мл ацетону. До одержаного розчину додають 2 мл води, а потім по краплям 1 н. розчин гідроксиду натрію до лужної реакції по універсальному індикатору. Суміш розігрівається і забарвлюється в темно-коричневий колір. (якщо саморозігрівання не відбувається, то суміш треба злегка нагріти). Поступово випадає барвник у вигляді пластівців. Його відфільтровують, промивають на фільтрі невеликою кількістю спирту. Кристали індиго – з червонувато-фіолетовим блиском.

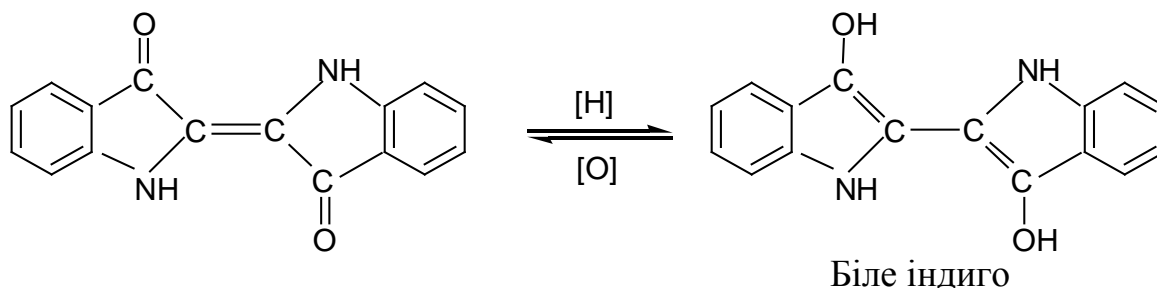
Синтез індиго-синього з *o*-нітробензальдегіду ґрунтується на здатності альдегідів вступати в реакцію конденсації з кетонами в лужному середовищі (за типом альдольної конденсації). Потім відбувається внутрішньомолекулярне відновлення-окиснення, конденсація і відщеплення оцтової кислоти:



б) Відновлення індиго і кубове фарбування. До 2-3 мл 2%-го розчину Натрій дитіоніту ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$) додають 1 мл 1 н. розчину Натрій гідроксиду і суспензію декількох кристалів індиго в 1 мл води. (Замість дитіоніту натрію можна використати суміш 2-3 мл 10%-го розчину SnCl_2 з розчином лугу. Середовище повинно бути лужним). Суміш струшують і нагрівають на невеликому полум'ї. Відбувається поступове розчинення завісі і забарвлення розчину в жовтий колір.

Частину рідини відливають у другу пробірку, розводять водою і сильно струшують. Розчин синіє і випадають пластівці індиго синього.

У другу частину відновленого індиго (біле індиго) занурюють смужку білої бавовняної тканини, яка попередньо була замочена у воді. Через деякий час тканину виймають, віджимають від надлишку рідини і розвішують на скляній паличці. Під дією кисню повітря тканина поступово забарвлюється в синій колір:



Завдання для самостійної роботи

1. Напишіть структурні формули всіх ізомерних метилхінолінів. Назвіть ці сполуки.

2. Чому 3-піридинкарбонова кислота має назву "нікотинова кислота"?
3. Поясніть, чому 2-хлоропіридин є більш реакційноздатний у реакціях нуклеофільного заміщення атому Хлору, ніж 3-хлоропіридин.
4. Порівняйте ароматичні властивості тіофену, піролу і фурану, беручи до уваги відносну електронегативність атомів Сульфуру, Нітрогену і Оксигену. Розташуйте ці сполуки у ряд за зростанням їх ароматичності. Чи узгоджується одержаний ряд із значеннями енергії резонансу цих сполук?
5. Напишіть схеми реакцій, які відбуваються під час фарбування тканин барвником "індиго синій".

Лабораторна робота № 25

Тема: П'яти- і шестичленні гетероцикли з двома гетероатомами.

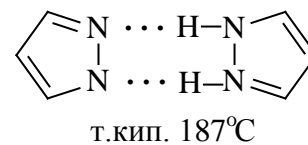
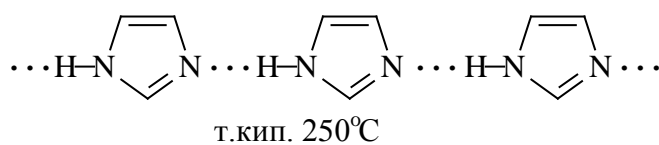
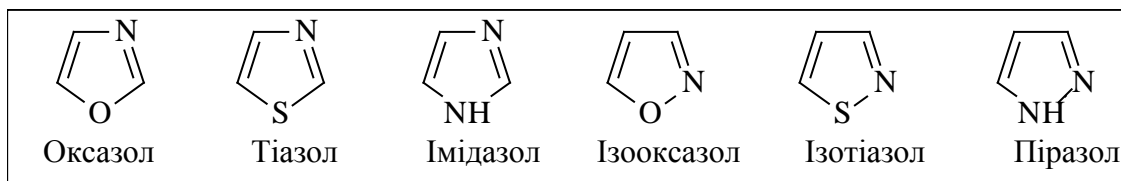
Мета роботи. Практично ознайомитися з хімічними властивостями гетероциклічних сполук п'яти- і шестичленних гетероциклів з двома гетероатомами.

Питання для підготовки:

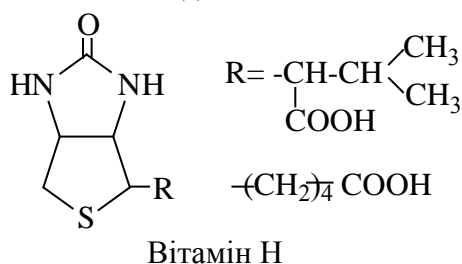
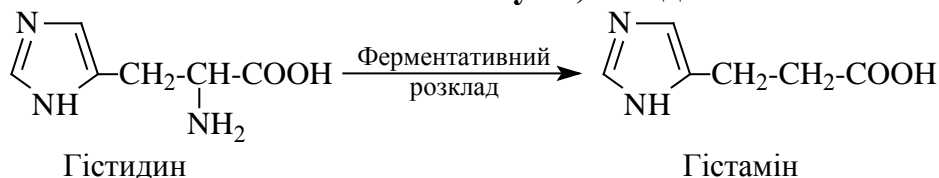
1. Гетероцикли групи азолів.
2. Загальна характеристика, електронна будова.
3. Особливості структури імідазолу, його ароматичні властивості і основність. Біологічне і медичне значення похідних імідазолу та тіазолу.
4. Гетероцикли ряду діазинів. Загальна характеристика.
5. Піримідин, його одержання, електронна будова, ароматичні властивості і хімічні властивості. Біологічне значення похідних піримідину. Піримідинові основи. Таутомерія піримідинових основ.
6. Пурин, одержання його із сечової кислоти.
7. Таутомерія сечової кислоти.
8. Біологічне значення похідних пурину. Пуринові основи, алкалоїди ряду пурину.

Теоретична частина

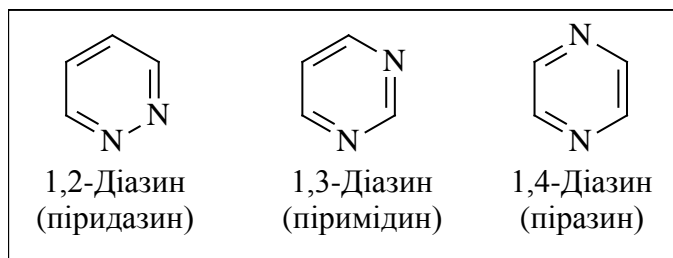
Група азолів:



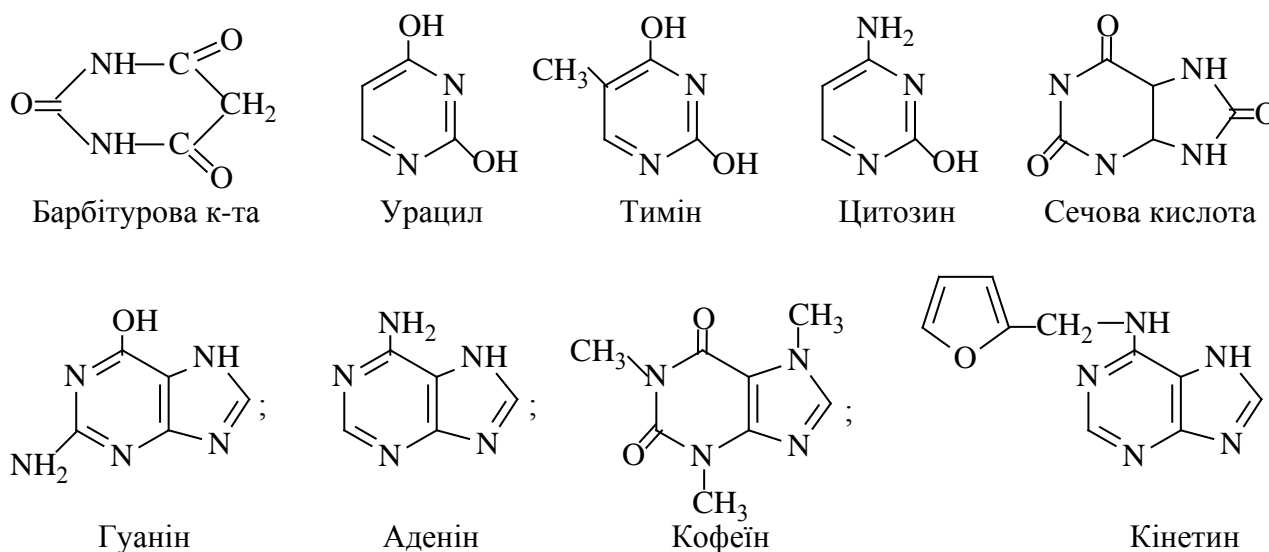
Біологічно активні сполуки, похідні азолів:



Група діазинів:



Біологічно активні сполуки, похідні діазинів:



Вправи.

- Використовуючи малоновий естер, сечовину і інші необхідні реагенти, запропонуйте схеми синтезу таких речовин: а) веронал, б) 5-нітропіримідин, в) 2-амінопіримідин.
- Які сульфаніламідні препарати, до складу яких входять гетероцикли з двома гетероатомами, Ви знаєте? Напишіть їх формули і назвіть їх фармакологічні назви.
- Серед азолів найбільш виражені основні властивості має імідазол. ($pK_a=7$). Поясніть цей факт використовуючи принцип теорії резонансу.
- Запропонуйте методи синтезу аденіну і гуаніну, що входять до складу нуклеїнових кислот, виходячи з сечової кислоти.
- Запропонуйте схему синтезу кофеїну виходячи з сечової кислоти.
- Напишіть структурні формули сполук, назви яких наведені нижче:
а) 2,6,8-тригідроксиурин (сечова кислота); б) 6-гідроксиурин (гіпоксантин);
в) 6-аміноурин (аденін); г) 2,6-дигідроксиурин (ксантин); д) 2-аміно-6-гідроксиурин (гуанін).
- Напишіть структурні формули таких сполук:
а) 2,4-дигідроксиацетофенон;

3-метил-6-гідрокси-1-нафталінсульфо кислота;
хлорид 2-нітробензендіазонію;
б) 2-хлор-4-фтор-5-амінобензойна кислота;
4,5-диметил-6-нітронафтил-1-амін;
тетрафторборат *n*-толлідіазонію;
в) 2-хлор-4-ізопропілбензенсульфо кислота;
1,2-дигідрокси-5-нітронафтален;
бромід 3,4-диметилбензендіазонію;
г) 2-нітро-4-хлоранілін;
4,6-дихлор-2-нафтален карбонова кислота;
гідросульфат 3,4-дихлорбензендіазонію;
д) 2,3-діамінобензойна кислота;
3-нітро-7-метилнафт-1-ол.

Практична частина

Дослід 102. Властивості піридину.

Реактиви: піридин, насичений розчин пікринової кислоти, Купрум (II) сульфат, Натрій карбонат, концентрована хлоридна кислота, 2%-й розчин Калій перманганату.

Обладнання: водяні бані, предметні скельця, мікроскоп, піпетки.

а) Основні властивості піридину. Змішують 1 мл піридину з 5 мл води. Краплю одержаного розчину наносять на смужку червоного лакмусового паперу. Відмітьте зміну кольору індикатору.

Чим пояснюється поява синього забарвлення?

До краплі піридину обережно додають краплю концентрованої хлоридної кислоти. Спостерігається утворення білого осаду з сильним розігріванням. До одержаного осаду приливають воду. Осад розчиняється.

Напишіть рівняння реакції піридину з хлоридної кислотою.

б) Утворення пікрату піридинію. До 2 мл насиченого розчину пікринової кислоти додають 0,5 мл розчину піридину. Поступово з'являються голчасті кристали пікрату піридинію. Частину кристалів скляною паличкою переносять на предметне скло і розглядають під мікроскопом. Замалуйте форму кристалів.

в) Утворення комплексних солей. До водного розчину піридину обережно по стінках пробірки додають 1 краплю 0,02 н. Купрум (II) сульфату. Спочатку утворюється блакитний осад Купрум (II) гідроксиду, який швидко розчиняється з утворенням темно-синього забарвлення за рахунок розчинної комплексної сполуки Купруму з піридином.

г) Дія окиснювачів на піридин. У пробірці змішують 1 мл піридину з 1 мл 2%-го розчину Калій перманганату і 1 мл розчину Натрій карбонату. Потім суміш нагрівають. Чи відбувається знебарвлення розчину?

Чим пояснюється стійкість піридину до дії окиснювачів?

Дослід 103. Властивості сечової кислоти.

Реактиви: сечова кислота, 10%-й розчин Натрій гідроксиду, сульфат (хлорид) амонію, реактив Фелінга, концентрована нітратна кислота, концентрований розчин амоніаку.

Обладнання: фарфорові чашки, піпетки.

а) У пробірку поміщають декілька кристалів сечової кислоти додають 2-3 мл води і суміш нагрівають. (Чи відбувається розчинення сечової кислоти?). Після охолодження суміші до неї приливають 10%-й розчин Натрій гідроксиду. Утворюється прозорий розчин.

Які властивості проявляє сечова кислота в реакції з Натрій гідроксидом?

Лужний розчин ділять на дві частини. До одної частини його додають насичений розчин сульфату (хлориду) амонію. При стоянні утворюється однозаміщена (кисла) амонійна сіль сечової кислоти.

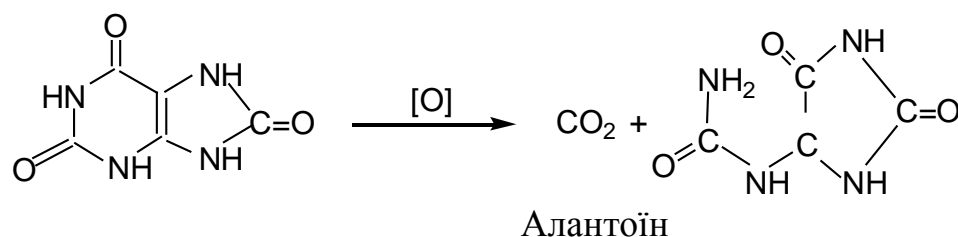
б) Окиснення сечової кислоти.

1. До одержаного раніше лужного розчину сечової кислоти додають рівний об'єм реактиву Фелінга (Фелінг 1 + Фелінг 2) і суміш кип'ятять. Випадає осад Купруму (I) оксиду червоного кольору.

2. Мурексидна проба. Невелику кількість сечової кислоти поміщають в фарфорову чашку, додають 2-3 краплі концентрованої нітратної кислоти (*Тяга!*) і обережно випарюють досуха на пісочній бані або азбестовій сітці, нагріваючи маленьким полум'ям пальника. Після охолодження жовтувато-рожевого залишку додають до однієї частини залишку краплю розчину амоніаку, а до другої частини – краплю розчину гідроксиду натрію. У першому випадку утворюється пурпурно-червоне забарвлення, у другому – синьо-фіолетове.

Сечова кислота – похідне пурина (2,6,8-тригідроксипурин). Важко розчинна у воді. Для неї характерні дві таутомерні форми: кетонна (лактамна) і енольна (лактимна).

Сечова кислота володіє властивостями кислоти. З лугами утворює двозаміщені солі (урати), які добре розчинні у воді. При реакції з амоніаком утворюється малорозчинна амонійна сіль. Сечова кислота легко окислюється, наприклад, реактивом Фелінга. При окисненні в лужному або нейтральному розчині зберігається імідазольний цикл, утворюється алантоїн:



При окисненні сечової кислоти нітратною кислотою розщеплюється імідазольний цикл, і утворюються алоксан і сечовина (крім того – алоксантин):

Лабораторна робота № 26

Тема Визначення фізичних констант орг.сполук.

Мета роботи. Навчитися визначати фізичні константи органічних сполук.

Питання для підготовки:

1. Визначення фізичних констант органічних сполук.
2. Визначення температури плавлення органічної речовини.
3. Визначення температури кипіння речовини.
4. Визначення густини рідини

Теоретична частина

Температурою плавлення речовини називають температуру, при якій вона з твердого стану переходить у рідкий (розплав). Чиста речовина має чітку постійну температуру плавлення. Вона плавиться в межах $0,5-1^{\circ}\text{C}$. Незначні забруднення знижують температуру плавлення даної сполуки і розширюють інтервал температур плавлення. Цією властивістю користуються для встановлення ідентичності двох речовин, якщо одне з них відомо. Для цього змішують рівні кількості речовин, що досліджуються (проба змішування), і визначають температуру плавлення суміші. Якщо температура плавлення залишається незмінною по відношенню до вихідних компонентів, то роблять висновок про ідентичність речовин, що порівнюються. Якщо температура плавлення суміші нижча за температуру плавлення вихідних речовин, то існує велика вірогідність того, що вихідні сполуки різні.

Температура плавлення в певній мірі залежить від будови речовини. Наприклад, речовини, що мають лінійну будову мають більш високу температуру плавлення ніж їх ізомери з розгалуженим карбоновим ланцюгом. У геометричних ізомерів більш високу температуру плавлення мають, як правило, *транс*-ізомери. Температура плавлення залежить і від здатності молекул утворювати асоціати. Речовини, що здатні утворювати водневі зв'язки, плавляться при більш високій температурі, ніж ізомерні їм сполуки, що таких зв'язків не утворюють.

Кипіння – це процес інтенсивного випаровування рідини не тільки з її вільної поверхні, але і в усьому її об'ємі за рахунок утворення бульбашок пару. Кожна речовина має постійну температуру кипіння, при якій тиск насиченої пари дорівнює зовнішньому тискові. Температура кипіння поряд з температурою плавлення є важливою фізико-хімічною характеристикою речовини. Вона сильно залежить від зовнішнього тиску. В більшості випадків за температуру кипіння приймають інтервал температур при перегонці речовини. Чим речовина чистіше, тим менша різниця температур початку і кінця перегонки. Однак домішки в невеликих кількостях в меншій мірі впливають на температуру кипіння, ніж на температуру плавлення. По причині впливу різних параметрів на величину температури кипіння, вона є

менш надійним критерієм чистоти речовини у порівнянні з температурою плавлення.

Густина – одна з характерних констант чистої речовини. Вона змінюється із зміною температури. Найчастіше визначають відносну густину. В якості стандарту служить вода при 4°C, густина якої в цих умовах наближується до одиниці (0,999997 г/см³).

Заломлюванням, або рефракцією (від лат. Refractus – заломлений), називають модифікацію напрямку прямолінійного розповсюдження світла при переході з одного оптичного середовища в інше. Заломлення світла оцінюється по величині показника заломлення. Ця величина залежить від складу і будови індивідуальних речовин, а також від ступеня чистоти речовини. Вимірювання показника заломлення є дуже простою операцією, яка може бути здійснена з високою точністю, витратою дуже малої концентрації речовини і мінімального часу. Звичайні рефрактометри (прилади для вимірювання показника заломлення) надійно забезпечують точність до 10⁻³%.

Значення показника заломлення залежать також від температури, причому з ростом температури величина його знижується. В залежності від довжини хвилі світла і концентрації розчину значення показника заломлення також змінюється. Тому, як правило, виміри роблять для спектральної лінії жовтого натрієвого полум'я (D) при 20°C. При позначенні показника заломлення індексами вказують температуру і довжину хвилі, наприклад n_{D}^{20} .

Вправи.

1. Органічна речовина X відновлює при нагріванні Cu(OH)₂ до Cu₂O, знебарвлює розчини Br₂ і KMnO₄, реагує з розчином карбонату калію з виділенням CO₂. Спалювання 0,778 г X дає 1,756 г CO₂ і 0,539 г H₂O. Ця речовина легко окислюється дихроматом калію, при цьому утворюється тільки один продукт - янтарна кислота (HOOC-CH₂-CH₂-COOH). Визначте будову X.

2. Речовина E містить 47,06% C, 6,54% H і 46,40% Cl (за масою), причому в молекулі E міститься лише один атом хлору.

а) наведіть структурні формули речовин A – I і напишіть рівняння відповідних реакцій;

б) напишіть структурні формули можливих ізомерів речовини E і поясніть, чому за даних умов із D утворюється саме ізомер E;

в) укажіть спосіб виявлення речовини H;

г) обчисліть масу 60%-ного (за масою) розчину нітратної (азотної) кислоти, необхідну для повного перетворення 5 моль речовини H

3. Речовина A з відносною молекулярною масою 94 має такий процентний склад: 76,60% C, 6,38% H, 17,02% O (за масою). Речовина A реагує з натрієм і гідроксидом натрію. При взаємодії A з метилхлоридом в присутності AlCl₃ утворюються речовини B і C, а також хлороводень.

Речовина **D** з відсноною молекулярною масою 92 має процентний склад: 91,30% С, 8,70% Н (за масою) і на світлі реагує з хлором з утворенням речовини **E**, яка при гідролізі в лужному середовищі перетворюється в речовину **F**, ізомерну речовинам **B** і **C**. Наведіть структурні формули речовин **A**, **B**, **C**, **D**, **E** і **F** і напишіть рівняння згаданих хімічних реакцій.

Практична частина

Дослід 104. Визначення температури плавлення органічної речовини.

Реактиви: нафтаген, аценафтен, α -нафтол, *m*-нітроанілін, *o*-нітрофенол, ацетанлід, сечовина.

Обладнання: колби Кьельдаля (100 мл), термометри (до 360°C), капіляри, клей ПВА.

Для визначення температури плавлення використовують скляні капіляри з внутрішнім діаметром до 1 мм і висотою 50-60 мм. Один кінець капіляру запаюють до утворення яскраво вираженої кульки. Речовину, що досліджують щільно подрібнюють на предметному склі, а потім занурюють в неї відкритий кінець капіляру. Речовину, що попала у верхню частину капіляру струшують на дно. Для цього беруть скляну трубку з внутрішнім діаметром 4-5 мм і довжиною 60-70 см, ставлять її вертикально на тверду поверхню і кидають в неї капіляр з речовиною запаяним кінцем донизу. Цю операцію повторюють декілька разів до того часу, поки в капілярі на дні не накопичиться достатня кількість речовини. Висота стовпчика речовини повинна бути 2-4 мм. Капіляр укріплюють на термометрі за допомогою резинового кільця або клею ПВА таким чином, щоб проба речовини знаходилася на рівні ртутної кульки термометра. Термометр з капіляром є частиною приладу, зображеного на малюнку:

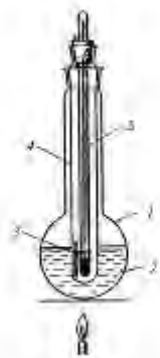


Рис.4 Прилад для визначення температури плавлення:
1 – круглодонна колба; 2 – теплоносій; 3 – капіляр; 4 – пробірка;
5 - термометр

Термометр укріплюють в колбі за допомогою резинової пробки з прорізом. Колбу заповнюють на $\frac{1}{2}$ її об'єму теплоносієм (силіконовим маслом, концентрованою сульфатною кислотою, гліцерином або парафіном). Використання парафіну дає можливість нагрівати до 350°C.

Термометр з капіляром занурюють в теплоносій таким чином, щоб ртутна кулька разом з пробкою речовини були приблизно в центрі маси теплоносія.

При нагріванні приладу температуру підвищують на 4-6°C за хвилину, а при температурах, близьких до плавлення речовини, - на 1-2°C за хвилину. Температурою плавлення вважається інтервал від початку і до повного розплавлення речовини. Чим чистіша речовина, тим вужче цей інтервал.

Визначте температуру плавлення 2-3 речовин, запишіть результати в Лабораторний журнал і звірте їх з даними хімічного довідника.

Дослід 105. Визначення температури кипіння речовини.

Реактиви: чотирихлористий вуглець, етиловий спирт, оцтова кислота.

Обладнання: колба Вюрца (10-15 мл), холодильник Лібиха, алонж, термометр (250°C), кип'ятильники, колби-приймачі.

Для визначення температури кипіння в колбу Вюрца наливають 5-6 мл рідини, що досліджується, вкидають 2-3 кип'ятильники, колбу закривають пробкою з термометром (ртутна кулька термометру повинна бути на 3-4 мм нижче ніж отвір відповідної трубки), приєднують водяний холодильник Лібиха з алонжем. Вільний кінець алонжу опускають в колбу-приймач. Обережно нагрівають колбу з рідиною полум'ям пальника до початку перегонки рідини. Після того, як відгониться 1-2 мл рідини, відмічають температуру кипіння речовини.

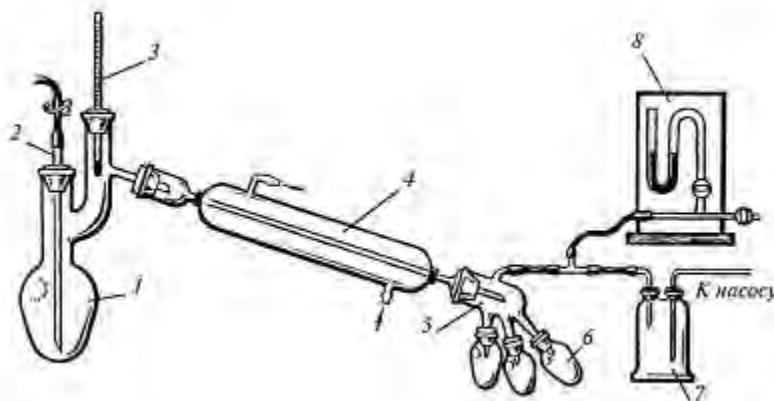


Рис.5. Прилад для перегонки при зниженому тиску:

1 – колба Кляйзена; 2 – капіляр, що з'єднаний з гумовим шлангом із затискачем; 3 – термометр; 4 – холодильник; 5 – алонж; 6 – колби-приймачі; 7 - запобіжна склянка; 8 — манометр

Деякі органічні речовини мають дуже високі температури кипіння. При спробі їх перегнати при звичайному тиску відбувається деструкція молекул речовини, осмолення. В таких випадках перегонку здійснюють при пониженому тиску на приладі, що зображений на малюнку 5.

Температуру кипіння речовини при звичайному тиску знаходять за допомогою номограми:

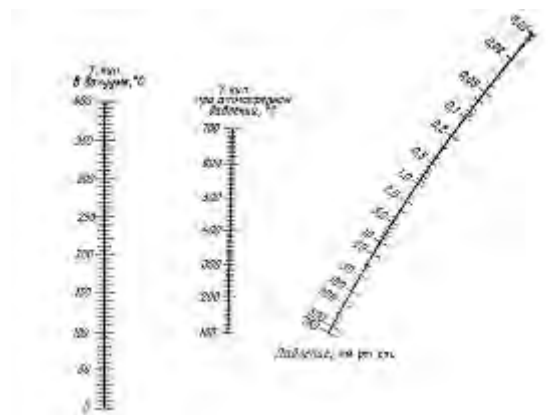


Рис.6 Номограма для визначення температури кипіння рідини при будь-якому заданому тискові

Дослід 106. Визначення густини рідини.

Реактиви: чотирихлористий вуглець, етиловий спирт, оцтова кислота, вода.

Обладнання: , пікнометри (1-4 мл), піпетки.

Густину речовини визначають в пікнометрі ємкістю 1-4 мл. Перед роботою його ретельно миють ацетоном, спиртом, діетиловим етером і сушать в сушильній шафі. Сухий пікнометр зважують на аналітичних терезах (m_n) і визначають водне число. Для цього обраховують масу води в об'ємі даного пікнометру при 20°C і зводять її до маси води при 4°C. Попередньо дистильовану воду кип'ятять 10 хвилин для видалення з неї повітря. Потім наповнюють пікнометр водою вище мітки. Його поміщають в термостатований стакан на 10 хвилин при 20°C таким чином, щоб рівень води в пікнометрі був нижчим за рівень води в стакані. Не виймаючи з стакану пікнометр, доводять рівень води в ньому до мітки, відбираючи надлишок води піпеткою. Пікнометр виймають з стакану і залишають біля аналітичних терезів на 15-20 хвилин, а потім зважують. Одержують масу пікнометру з водою при 20°C (m_B). Величина ($m_B - m_n$) – маса води в пікнометрі при 20°C; 0,99823 – густина води при 20°C. Тоді масу води в об'ємі пікнометра при 4°C (водне число) можна знайти з пропорції:

$$V = \frac{(m_B - m_n) \cdot 0,999997}{0,99823}$$

Де V – величина постійна для даного пікнометру. Пікнометр сушать і заповнюють речовиною, що досліджується. Потім проводять такі ж виміри, як і для води. Густина речовини визначають за формулою:

$$\rho_4 = \frac{m - m_n}{V}$$

де V – водне число, m – маса пікнометру з водою, m_n – маса пустого пікнометру.

Визначте густину однієї з запропонованих речовин. Результати запишіть в Лабораторний журнал і звірте їх з даними хімічного довідника.

Дослід 107. Визначення показчика заломлення.

Реактиви: хлоробензен, бромобензен, аміловий спирт, нітробензен, ацетон.

Обладнання: рефрактометр, піпетки, фільтрувальний папір, вата.

Показник заломлення визначають за допомогою приладу – рефрактометра:

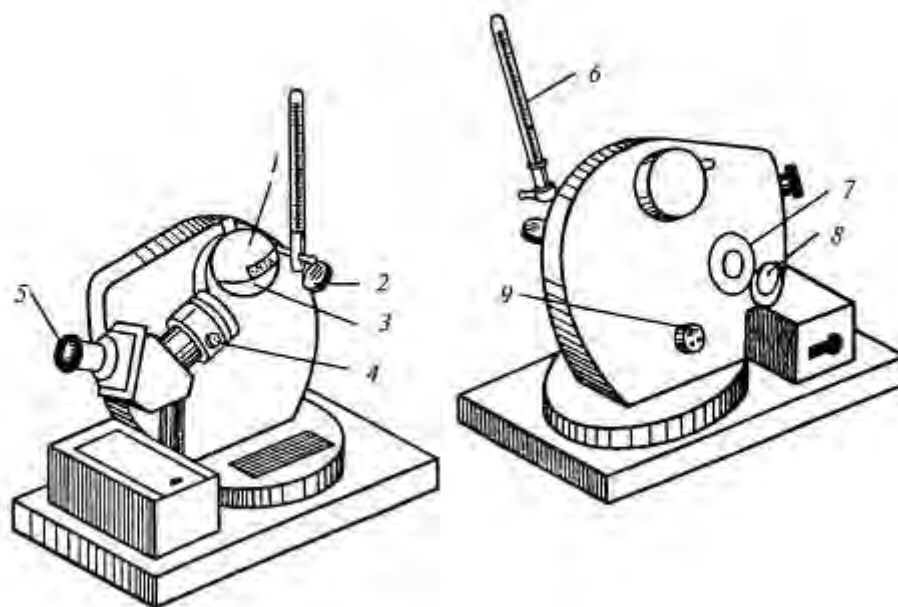


Рис.7.Рефрактометр ИРФ-22:

1 – вимірювальна головка; 2 – освітлювальне дзеркало; 3 – вимірювальна призма; 4 – гвинт; 5 – окуляр; 6 – термометр; 7 – віконце; 8 – дзеркало для освітлювання шкали; 9 - маховик

Перед тим як почати роботу слід відкрити півкулю вимірювальної головки (1), протерти площини призми ватою і привести їх в горизонтальне положення за допомогою маховика (9). Потім на поверхню вимірювальної призми наносять скляною паличкою або піпеткою декілька крапель рідини, що досліджується і закривають головку. Освітлювальне дзеркало (8) встановлюють таким чином, щоб світло від джерела через віконце поступало в освітлювальну призму і рівномірно освітлювало поле зору. Обертаючи маховичок (9) і дивлячись в окуляр (5) зорової труби, знаходять границю поділу світла і тіні. Якщо ця границя розмита і забарвлена, то гвинтом (4) усувають забарвленість і регулюють контраст. Потім маховичком (9) точно суміщають границю розділу світла і тіні з перехрестям сітки і знімають показник заломлення. При цьому цілі числа і перші три цифри після зап'ятої відраховують по шкалі, а десятитисячні долі оцінюють на око. Після проведеного виміру відкривають головку,

протирають ватою, змоченою ацетоном, потім сухою ватою і кладуть між призми смушку чистого фільтрувального паперу.

Визначте показник заломлення 2-3 речовин. Результати запишіть в Лабораторний журнал і звірте їх з даними хімічного довідника.

Значення показника заломлення і густини дозволяють розрахувати молекулярну рефракцію M_R речовини, яка є константою і не залежить від температури:

$$M_R = \frac{(n^2 - 1)M}{(n^2 + 2)\rho}$$

де n – показник заломлення; M – молекулярна маса; ρ - густина речовини.

Молекулярна рефракція дозволяє зробити ряд припущень щодо будови речовини, наприклад виявити наявність кратних зв'язків та їх спряження, ідентифікувати геометричні ізомери і т.п. Кореляція M_R з іншими фізико-хімічними показниками дозволяє розрахувати ряд важливих молекулярних параметрів, таких як здатність до поляризації, електричний момент диполу і ентальпія випаровування молекул.

Дослід 108. Тонкошарова хроматографія.

Реактиви: *n*-нітроацетанлід, *o*-нітрофенол, малахітовий зелений, диметилформамід, етилацетат, 1-пропанол, Алюмінію оксид (для хроматографії).

Обладнання: станок для нанесення незакріпленого шару на пластину, скляні пластинки, капіляри, чашки Петрі, кювети з кришками.

Тонкошарова хроматографія займає значне місце в аналізі органічних і біоорганічних сполук. Цей метод дозволяє швидко здійснити достатньо ефективно розділення і в той же час має широке застосування в різних галузях – від якісного до препаративного розділення.

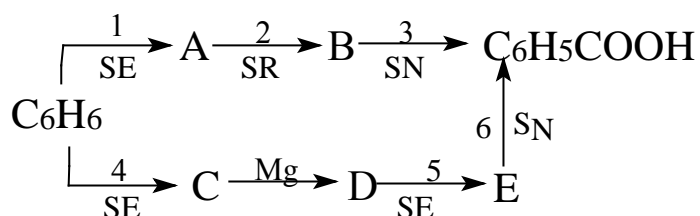
У тонкошаровій хроматографії нерухомою фазою служить шар (0,25 – 0,5 мм) адсорбенту, рівномірно нанесеного на поверхню скляної або пластмасової пластинки (закріплений і незакріплений шар). В якості сорбенту при роботі з незакріпленим шаром можна використовувати оксид алюмінію і силікагель. Для одержання незакріпленого шару сорбент насипають на скляну пластинку і розрівнюють скляною паличкою, на кінцях якої знаходяться петлі з мідного дроту. Товщина дроту обумовлює товщину шару сорбенту. На пластинці з адсорбентом паралельно до нижнього краю проводять стартову лінію. В капілярну трубку набирають порцію розчину, що досліджується і обережно наносять краплю розчину на стартову лінію. Потім пластину поміщають в кювету, на дні якої знаходиться чашка Петрі з елюентом (рухлива фаза). Стартова лінія повинна бути трохи вищою за рівень розчинника. Після того, як розчинник підніметься майже до краю пластини, її виймають і переносять у витяжну шафу для випаровування розчинника. Спостерігають розташування плям речовин – компонентів суміші на пластині. При хроматографуванні різних

речовин використовують різні системи розчинників. Наприклад, при розділенні амінокислот використовують суміш: *n*-бутанол - оцтова кислота - вода у співвідношенні 8:2:2. При розділенні моно- і дисахаридів розчинник складається з етилацетату і 1-пропанолу у співвідношенні 6:4. Для розділення нітроанілінів рекомендується хлороформ, фенолів – циклогексан.

Приготуйте розчин суміші 2-3 забарвлених речовин в ДМФА і зробіть його хроматографію, використовуючи в якості адсорбенту Алюмінію оксид.

Завдання для самостійної роботи

1. Дана схема таких перетворень, в яких символами позначені типи реакцій, що відбуваються:



Установіть: а) будову речовин **A**, **B**, **C**, **D**, **E**; б) що собою являють реагенти 1, 2, 3, 4, 5 і 6?

2. На нейтралізацію одноосновної карбонової кислоти масою 5,92 г витратили розчин гідроксиду натрію масою 8 г з масовою часткою луку 40%. Визначити молекулярну формулу кислоти.

1. Приготування деяких реактивів для проведення практичних робіт з органічної хімії

Амоніачний розчин Купрум (I) хлориду а) 10 г Купрум (I) хлориду струшують з 15-20 мл концентрованого розчину амоніаку, потім розбавляють його 100 мл води. Після відстоювання безбарвний розчин зливають з осаду і зберігають його в щільно закритій склянці над мідним дротом, очищеним від ізоляції. Якщо розчин забарвлений в синій колір (від домішок іонів двовалентного купруму), то його злегка підігрівують і додають по краплям 2%-й розчин хлориду (або сульфату) гідроксиламіну до знебарвлення. б) 12,5 г кристалічного Купруму (II) сульфату розчиняють при нагріванні у 40 мл води. До розчину додають 7 г Натрій хлориду. До суміші повільно при перемішуванні доливають розчин 7 г кристалічного сульфату натрію в 10 мл води. Суміші дають охолонути. Білий осад Купрум (I) хлориду відфільтровують на лійці Бюхнера і на лійці промивають декілька разів водою. Потім осад розчиняють в 15-20 мл концентрованого розчину амоніаку і додають 100 мл води. Безбарвний розчин зберігають в щільно закритій склянці над мідним дротом, очищеним від ізоляції.

Анілін (розчин в хлоридній кислоті). 18,2 мл свіжоперегнаного аніліну розчиняють в 44 мл концентрованої хлоридної кислоти. Розбавляють одержаний розчин до 100 мл

Баритова вода (насичений розчин). 35 г кристалічного Барію гідроксиду розчиняють при кип'ятінні в 100 мл води. Потім розводять одержаний розчин до 500 мл і дають відстоятись. Через декілька годин прозорий розчин обережно зливають.

Бром (3%-й розчин в CCl_4). В колбу наливають 3 мл бром (Обережно! Тяга!) і дуже обережно приливають при перемішуванні 97 мл Карбон тетрахлориду.

Бромна вода (насичений розчин). Бромну воду готують таким чином, щоб на дні склянки залишалось трошки рідкого бром. В колбу (1 л) наливають 6 мл бром (Обережно! Тяга!) і при енергійному перемішуванні додають воду до 500 мл. (В 1 л насиченого розчину бром міститься 28-30 г бром – приблизно 10 мл). Одержану бромну воду обережно переливають в склянку з притертою пробкою. Зберігають у витяжній шафі.

Вапно натронне. Негашене вапно (Кальцію оксид) у вигляді порошку змішують з насиченим розчином гідроксиду натрію (у співвідношенні 2:1), випаровують і прожарюють.

Вуглеводні насичені рідкі. Зразком суміші рідких насичених вуглеводнів може бути петролейний етер (Т.кип. $+60^{\circ}C$), який являє собою суміш вуглеводнів, головним чином суміш пентану і гексану. В якості представника насичених вуглеводнів можна використати газовий конденсат. Перед роботою рідкі вуглеводні перевіряють на відсутність

ненасичених вуглеводнів реакціями з бромною водою і з розчином перманганату калію. Насичені рідкі вуглеводні можна виділити з бензину або керосину (гасу). Для відокремлення насичених вуглеводнів від ненасичених (і від інших домішок) бензин (або керосин) обробляють 3-4 рази концентрованою сульфатною кислотою в ділильній лійці (на 100 мл суміші вуглеводнів беруть 10 мл сульфатної кислоти). Спочатку вуглеводні з сульфатною кислотою струшують обережно, потім, коли суміш перестане розігріватися, сильно. Пари і гази випускають, як завжди, відкриваючи злегка кран (додільна лійка в цей час повинна бути перевернута догори краном). Обробку вуглеводнів кожною порцією сульфатної кислоти проводять протягом 5-10 хвилин. Після сульфатної кислоти вуглеводні обробляють у цій же лійці 1%-м розчином перманганату калію, до якого додають 5%-й розчин карбонату натрію. На закінчення вуглеводні промивають водою. Після відділення води (нижній шар) вуглеводні зливають в колбу і сушать гранульованим хлоридом кальцію. Приготовлена таким способом суміш вуглеводнів складається з алканів і циклоалканів (нафтенів), які за багатьма властивостями схожі з алканами; в приведених у практикумі дослідах присутність циклоалканів не виявляється.

Вуглеводні ненасичені рідкі. Для дослідів з рідкими ненасиченими вуглеводнями можна використовувати бензин або керосин (гас): до складу цих продуктів входять в достатній кількості (до 50%) алкени. Найбільше алкенів містить крекінг-бензин. Якщо бензин (керосин) не безбарвний, його перегоняють, збираючи безбарвний дистилят в широких температурних межах.

Глюкоза (0,5%-й розчин). 0,5 г кристалічної глюкози розчиняють в 99,5 мл води. Для запобігання псування розчин необхідно прокип'ятити.

Діетиловий етер (абсолютний). У великій ділильній лійці струшують діетиловий етер з водним розчином сульфату феруму (II) для видалення пероксидів. Потім промивають водою, сушать гранульованим хлоридом кальцію і перегоняють над металевим натрієм. Зберігають в склянці з темного скла над металевим натрієм.

Діетиловий етер, що містить пероксиди. У склянку з білого скла поміщають 100 мл діетилового етеру. Додають приблизно 10 мл концентрованої сульфатної кислоти, збовтують суміш і ставлять в світле місце (на підвіконня). Щоденно струшують склянку і відкривають пробку для доступу повітря. Через 8-10 днів в етері можна виявити гідропероксид і оцтовий альдегід. На склянці роблять надпис «Діетиловий етер, забруднений пероксидом. Обережно!».

Йодкрохмальний папір. 1 г сухого крохмалю збовтують з 5 мл води і після відстоювання суміші протягом 1-2 хвилин воду зливають. Операцію повторюють ще два рази. Потім крохмаль скаламучують в невеликому об'ємі води і вливають при енергійному перемішуванні склянкою паличкою в 50 мл киплячої води. Одержаний крохмальний клейстер розводять до 200 мл киплячою водою. До охолодженого розчину додають 1 г Калій йодиду

(при перемішуванні). Калій йодид повинен бути абсолютно безбарвним, його розчин не повинен жовтіти при додаванні розведеної сульфатної кислоти.

Стрічки фільтрувального паперу завширшки 8-10 см просочують розчином клейстеру з Калій йодидом і висушують в темному місці. Потім їх розрізають на смужки довжиною 4-5 см і шириною 1 см. Зберігають йодкрохмальний папір у щільно закритій склянці.

Крохмаль (1%-й розчин). 1 г сухого крохмалю збовтують з 5 мл води, після відстоювання воду зливають. Промивання крохмалю повторюють 2-3 рази. Потім додають 10 мл води, суміш скаламучують і виливають при перемішуванні в 90 мл киплячої води.

Купрум (II) сульфат (безводний). Кристалічний Купрум (II) сульфат нагрівають у фарфоровій чашці на пісочній бані при безперервному перемішуванні. Температура бані не повинна перевищувати 220°C. Одержаний порошок білого кольору розтирають у ступці і зберігають у щільно закритій склянці.

Купрум-амоніачний реактив (реактив Швейцера). 10 г кристалічного Купрум (II) сульфату розчиняють в 200 мл води і приливають 100 мл 2М розчину гідроксиду натрію. Осад Купрум (II) гідроксиду промивають водою (декантацією) до видалення сульфат-іонів, після чого відфільтровують на лійці Бюхнера. Одержаний осад Купрум (II) гідроксиду розчиняють в 25%-ному розчині амоніаку. Розчин амоніаку приливають поступово при постійному перемішуванні вмісту колби; на дні колби повинно залишитися небагато осаду Купрум (II) гідроксиду. Розчину дають відстоятися, потім його зливають декантацією або фільтрують через фільтр Шотта. Зберігають реактив Швейцера в щільно закритій склянці.

Натрія ацетат (безводний). Кристалічну сіль $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ обережно (щоб запобігти обвуглювання) нагрівають в фарфоровій чашці на азбестовій сітці. Спочатку сіль легко плавиться, потім по мірі видалення кристалізаційної води стає твердою, спучуючись. Гарячу сіль переносять в фарфорову ступку і розтирають в порошок, знову нагрівають до початку плавлення вже безводної солі. У цей момент нагрівання припиняють, сіль охолоджують при перемішуванні склянкою паличкою і поміщають у банку з притертою пробкою.

Натрія гідроксид (спиртовий розчин). 30 г Натрій гідроксиду розчиняють у 30 мл води Після охолодження розчину додають етанол (ректифікат) до загального об'єму 200 мл.

Натрія гідросульфід (насичений водний розчин). Для виготовлення насиченого розчину Натрій гідросульфіду заливають невеликим об'ємом води сухий Натрій гідрокарбонат (або кристалічний Натрій карбонат). Сіль повинна бути покрита невеликим шаром води. У суміш пропускають оксид сірки (IV) до майже повного розчинення кристалів. Розчин має блідо-зелене забарвлення.

Можна використовувати насичений водний розчин метабісульфіту натрію $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$, якщо ця сіль зберігалася не дуже довго.

Реактив Лукаса. 110 г безводного хлориду цинку розчиняють в 100 мл концентрованої хлоридної кислоти.

Реактив Селіванова на кетогексози. 50 мл концентрованої хлоридної кислоти змішують з 50 мл води. В 100 мл одержаного розчину хлоридної кислоти (1:1) розчиняють 0,5 г резорцину.

Реактив Толленса. До 20 мл 5%-го розчину Аргентум нітрату додають 10 мл 10%-го розчину гідроксиду натрію. До осаду Аргентум оксиду, що випав, додають 5 мл розведеного розчину амоніаку (10 мл концентрованого розчину амоніаку розводять 100 мл дистильованої води). Колбу закривають пробкою і струшують. Повторяють операцію до повного розчинення осаду, уникаючи надлишку амоніаку. Потім додають воду до об'єму 100 мл.

Реактив Фелінга (Фелінгова рідина). Готують два розчини: а) 34,6 г кристалічного Купрум (II) сульфату в 500 мл води (Фелінг-1); б) 173 г сегнетової солі (змішаної натрієво-калієвої солі винної кислоти), 70 г гідроксиду натрію в 500 мл води (Фелінг-2). Перед застосуванням змішують рівні об'єми цих двох розчинів.

Розчин йоду в йодиді калію (розчин Люголя). 30 г Калій йодиду розчиняють в 30 мл води. До одержаного розчину додають 10 г йоду. Після розчинення йоду доливають воду до 500 мл.

Розчин конго-червоного (для фарбування). Розчиняють 1 г конго-червоного, 1 г Натрій карбонату і 10 г Натрій сульфату в 400 мл води.

Скипидар озонований. В склянку з прозорого скла (1 л) поміщають 300 мл скипидару і, не закриваючи пробку, ставлять на підвіконня між подвійними рамами на 2-3 дні. Протягом дня вміст склянки декілька разів енергійно збовтують. Коли проба скипидару дасть з крохмалем і йодидом калію темно-фіолетове забарвлення (поява пероксиду), скипидар можна застосовувати для лабораторної роботи. Його слід зберігати в склянці з притертою пробкою, зробивши надпис: «Скипидар озонований. Обережно!».

Фенілгідразин оцтовокислий (розчин). 10 г хлористоводневого фенілгідразину і 20 г ацетату натрію розчиняють при невеликому нагріванні в 200 мл води. Теплий розчин фільтрують. *(Обережно! Фенілгідразин викликає екзему. Дотримуйтесь правил техніки безпеки!)*

Феруму (III) хлорид (3%-й розчин). 3 г Феруму (III) хлориду розчиняють в 97 мл води. Якщо розчин непрозорий, до нього додають декілька крапель концентрованої хлоридної кислоти.

Флороглюцин (розчин). 0,4 г флороглюцину розчиняють в 200 мл 30%-ної хлоридної кислоти.

Формалін (нейтралізований розчин). До 50 мл 40%-го розчину формальдегіду (формаліну) додають 1 мл 0,5%-го розчину фенолфталеїну

в 50%-му етанолі і потім по краплям при перемішуванні приливають 1%-й розчин Натрій гідроксиду до появи блідо-рожевого забарвлення.

Фуксиносірчиста кислота (розчин). а) 0,2 г фуксину розчиняють в 200 мл дистильованої води і додають 2 г Натрій гідросульфїту і 2 мл концентрованої хлоридної кислоти. Якщо через 15-20 хвилин рідина не знебарвиться, то додають небагато активованого вугілля, струшують суміш до знебарвлення і потім фільтрують. Чим менший надлишок оксиду сірки (IV) в реактивові, тим більш чутливим він буде; б) В 200 мл дистильованої води розчиняють 0,2 г фуксину і пропускають через одержаний розчин оксид сірки (IV) до знебарвлення розчину. Оксид сірки одержують нагріванням у колбі Вюрца 63 г металевої міді з 110 мл концентрованої сульфатної кислоти, або іншим доступним методом.

Реактив зберігають в щільно закритій склянці з темного скла.

Хлорид *n*-нітрофенїлдіазонїю (розчин). У стакані змішують 12,5 мл концентрованої хлоридної кислоти і 150 мл води і розчиняють при нагріванні 7 г *n*-нітроанїліну. Розчин охолоджують у воді з льодом до 0°C і потім швидко при енергійному перемішуванні приливають охолоджений розчин 3,5 г Натрій нітриту в 20 мл води. Реакційну суміш залишають в охолоджувальній бані на 30-40 хвилин. Розчин хлориду *n*-нітрофенїлдіазонїю повинен бути прозорим. У холодильнику він може зберігатися протягом 10-12 днів

Хромова суміш. 100 мл концентрованої сульфатної кислоти змішують з 400 мл води і в одержаній розведеній кислоті розчиняють розтертий в порошок Калїю дихромат до насичення.

Перелік питань для підсумкового контролю студентів

1. Обладнання хімічної лабораторії та його призначення.
2. Робоче місце студента. Робочий лабораторний зошит, підручники.
3. Правила роботи в лабораторії. Основні вимоги з техніки безпеки. Перша допомога при нещасних випадках.
4. Короткі відомості про розвиток теоретичних уявлень в органічній хімії.
5. Теорія хімічної будови О.М. Бутлерова.
6. Явище ізомерії. Види ізомерії.
7. Теорія електронних зміщень. Індуктивний і мезомерний ефекти.
8. Природа зв'язку і органічних і біологічних молекул.
9. Електронна будова простих і кратних ковалентних зв'язків.
10. Електронна будова іонного і водневого зв'язків.
11. Класифікація органічних реакцій.
12. Класифікація органічних сполук.
13. Поняття про функціональні групи.
14. Загальні закономірності номенклатури органічних сполук.
15. Загальна характеристика насичених вуглеводнів,
16. номенклатура, ізомерія насичених вуглеводнів,
17. методи добування насичених вуглеводнів,
18. хімічні властивості насичених вуглеводнів ряду метану (алкани).
19. Нафта. Крекінг нафти.
20. Загальна характеристика, номенклатура, ізомерія, методи добування, хімічні властивості ненасичених вуглеводнів ряду етану (алкени).
21. Загальна характеристика, номенклатура, ізомерія, методи добування, хімічні властивості ненасичених вуглеводнів ряду ацетилену (алкіни).
22. Загальна характеристика, номенклатура, ізомерія, методи добування, хімічні властивості ненасичених вуглеводнів з двома кратними зв'язками (алкадієни).
23. Загальна характеристика, номенклатура, ізомерія, методи добування, хімічні властивості одно-, дво-, трьохатомних спиртів.
24. Загальна характеристика, номенклатура, ізомерія, методи добування, хімічні властивості аліфатичних альдегідів.
25. Загальна характеристика, номенклатура, ізомерія, методи добування, хімічні властивості аліфатичних кетонів.
26. Загальна характеристика, номенклатура, ізомерія, методи добування, хімічні властивості одно-, дво-, багатоосновних карбонових кислот.
27. Загальна характеристика, номенклатура, ізомерія, методи добування, хімічні властивості похідних карбонових кислот (окси-, альдегідо- і кетокислоти, амінокислоти).
28. Загальна характеристика, номенклатура, ізомерія, методи добування, хімічні властивості вуглеводів.
29. Загальна характеристика, методи добування, хімічні властивості дисахаридів. Відновлюючі і невідновлюючі дисахариди.

30. Загальна характеристика, методи добування, хімічні властивості оліго- і полісахаридів.
31. Галогенопохідні ароматичних вуглеводнів.
32. Правила заміщення в бензольному ядрі.
33. Нітросполуки ароматичного ряду.
34. Сульфокислоти.
35. Феноли. Ароматичні спирти. Ароматичні аміни. Ароматичні кислоти та їх похідні. (Номенклатура. Ізомерія. Поширення у природі. Способи добування. Фізичні властивості. Хімічні властивості. Застосування.)
36. Ароматичні сполуки з конденсованими ядрами. Нафталін. Антрацен. (Номенклатура. Ізомерія. Поширення у природі. Способи добування. Фізичні властивості. Хімічні властивості. Застосування.)
37. Ізоциклічні (карбоциклічні) сполуки. Аліциклічні сполуки. (Номенклатура. Ізомерія. Поширення у природі. Способи добування. Фізичні властивості. Хімічні властивості. Застосування.)
38. Гетероциклічні сполуки. (Номенклатура. Ізомерія. Поширення у природі. Способи добування. Фізичні властивості. Хімічні властивості. Застосування.)
39. Сполуки зі змішаними функціями. Генетичний взаємозв'язок між основними класами органічних сполук та їх похідними. (Номенклатура. Ізомерія. Поширення у природі. Способи добування. Фізичні властивості. Хімічні властивості. Застосування.)
40. Предмет органічної хімії. Історія розвитку органічної хімії. Роль О.М. Бутлерова в створенні теорії будови органічних сполук.
41. Будова атома Карбону, його валентні стани.
42. Типи хімічного зв'язку в органічних сполуках.
43. Основи теорії електронних зміщень в органічній хімії (індуктивний ефект).
44. Типи спряження в органічних сполуках.
45. Зміщення електронів у спряжених системах. Мезомерний ефект.
46. Класифікація замісників за їх електронною природою.
47. Структурна ізомерія.
48. Геометрична ізомерія (*цис*-, *транс*- і *E*-, *Z*-номенклатури).
49. Оптична ізомерія гідроксикислот. Проекційні формули Фішера.
50. Оптична ізомерія сполук з двома хіральними центрами. Діастереомерія.
51. Оптична ізомерія. Енантіомерія.
52. Правила поводження з проекціями Фішера.
53. Класифікація органічних реакцій за природою діючих часток.
54. Класифікації органічних сполук.
55. Основи конформаційного аналізу.
56. Алкани. Способи добування, хімічні властивості, застосування. Номенклатура.
57. Галогенопохідні алканів. Способи добування, властивості,

застосування.

58. Одноатомні спирти. Способи добування, властивості, застосування. Електронна будова ОН-групи.

59. Двоатомні спирти (гліколи). Способи добування, властивості і застосування.

60. Триатомні спирти. Способи добування, властивості, застосування.

61. Нітросполуки аліфатичного ряду. Реакції нітрування. Електронна будова нітрогрупи.

62. Аліфатичні аміни. Класифікація. Способи добування, хімічні властивості.

63. Основність органічних сполук (на прикладі аліфатичних амінів).

64. Алкени. Способи добування, хімічні властивості, застосування. Будова подвійного C=C зв'язку.

65. Реакції полімеризації. Механізми реакції на прикладі одержання поліетилену.

66. Алкіни. Способи добування, хімічні властивості, застосування. Будова C≡C зв'язку.

67. Алкадієни. Класифікація. Способи добування і властивості. π-π-Спряження.

68. Каучуки, резина (гума). Натуральний каучук, гутаперча.

69. Альдегіди аліфатичного ряду. Способи добування. Реакційна здатність.

70. Кетони аліфатичного ряду. Способи добування, хімічні властивості. Застосування.

71. Електронна будова карбонільної групи.

72. Кето-енольна таутомерія.

73. Монокарбонові кислоти аліфатичного ряду. Способи добування, хімічні властивості, застосування.

74. Етапи розвитку теорії кислотності і основності. Праці М.І. Усановича.

75. Електронна будова карбоксильної групи.

76. Похідні карбонових кислот. Способи добування, хімічні властивості, застосування.

77. Жири (тригліцериди). Роль у природі та застосування. Реакція омилення.

78. Ненасичені монокарбонові кислоти та їх похідні. Способи одержання і хімічні властивості. Знаходження у природі.

79. Дикарбонові кислоти. Способи одержання, хімічні властивості, застосування.

80. Синтези на основі малонowego ефіру.

81. Гідроксикарбонові кислоти. Способи добування, хімічні властивості, знаходження у природі.

82. Амінокислоти аліфатичного ряду. Способи добування, хімічні властивості, знаходження у природі. Оптична активність.

83. Реакції поліконденсації.

84. Оксокислоти аліфатичного ряду. Класифікація. Способи добування, хімічні властивості.
85. Синтези на основі ацетооцтового ефіру.
86. Реакція Гріньяра.
87. Реакція Кучерова.
88. Реакція Кольбе.
89. Реакція Гофмана (алкілування аммоніаку).
90. Реакція Гофмана (добування аліфатичних амінів з амідів карбонових кислот).
91. Реакція Коновалова.
92. Реакція Гарріеса.
93. Реакція Геля-Фольгарда-Зелінського.
94. Реакція Штреккера-Зелінського.
95. Реакція Дільса-Альдера.
96. Реакція Тищенко.
97. Реакція Вюрца.
98. Складно-ефірна конденсація Кляйзена.
99. Реакція Вагнера.
100. Реакція Прилежаєва.
101. Реакція Хасса.
102. Правило Ельтекова.
103. Правило Кана-Інгольда-Прелога.
104. Правило Попова.
105. Правило Зайцева.
106. Правило Марковнікова.
107. Кислотність органічних сполук.
108. Механізм нуклеофільного заміщення S_N1 .
109. Механізм нуклеофільного заміщення S_N2 .
110. Механізм реакції естерифікації.
111. Механізми реакції елімінування E_1 і E_2 .
112. Крекінг. Умови його проведення. Застосування продуктів крекінгу.
113. Гомолітичні реакції. Ланцюговий механізм.
114. Основи систематичної номенклатури IUPAC.

Тематика індивідуальних навчально-дослідних завдань

Підготовка індивідуального дослідницького проекту*.

Орієнтовна тематика дослідницьких проектів:

1. Отримання синтетичних барвників реакцією азосполуки
2. Ідентифікація органічних сполук
3. Реакції нітрування органічних сполук.
4. Реакції ацилювання органічних сполук.
5. Використання реакцій діазотування в органічному синтезі.
6. Промислові синтези на основі вуглеводнів.
7. Етилен його похідні в промисловому органічному синтезі.
8. С, N, O – ацилювання в органічному синтезі
9. Реакції елімінування в органічному синтезі.
10. Побудова 3D-моделі молекул органічних сполук.
11. Реакції конденсації в лабораторному і промисловому органічному синтезі.
12. Натуральні волокна рослинного походження їх властивості, застосування.
13. Штучні волокна: їхнє застосування у побуті та промисловості.
14. Натуральні волокна тваринного походження: їхні властивості, дія на організм людини, застосування.
15. Етери та естери в косметичі.
16. Фенол в фармакології.
17. Вміст вуглеводів у харчових продуктах.
18. Лабораторні синтези карбонових кислот.
19. Використання перегрупвань в органічному синтезі.
20. Виробництво етанолу і лабораторні синтези.
21. Іменні реакції в курсі органічної хімії.
22. Реакції галогенування органічних сполук.
23. Реакції алкілювання органічних сполук.
24. Реакції сульфонування органічних сполук.
25. Реакції окислення органічних сполук.
26. Хроматографічне розділення органічних речовин.
27. Реакції відновлення органічних сполук.
28. Реакції конденсації органічних сполук
29. Барвники трифенілметиленового ряду.
30. Власна тема студента

*Тематика проектів попередньо узгоджується з викладачем

Література

1. Бобрівник Л. Д., Руденко В. М., Лезенко Г. О. Органічна хімія : за новою хімічною номенклатурою : підручник для студентів вищ. навч. заклад. Київ ; Ірпінь : ВТФ "Перун", 2002. 544 с.
2. Домбровський А. В., Найдан В. М. Органічна хімія. Київ, 1992. 503 с.
3. Ластухин Ю. О., Воронов С. А. Органічна хімія : підручник. Львів : Центр Європи, 2009. 868 с.
4. Мітрясова О. П. Вступ до органічної хімії : навч. посіб. Київ : «ВД «Професіонал», 2007. 400 с.
5. Обушак М. Д., Біла Є. Є. Органічна хімія : навч. посіб. / Львів. нац. ун-т імені Івана Франка. Львів : ЛНУ імені Івана Франка, 2018. 255 с.
6. Обушак М. Д., Біла Є. Є. Органічна хімія : навч. посіб. Ч. 2. Львів : ЛНУ ім. І. Франка, 2018. 256 с.
7. Самусенко Ю. В. Основи електронної теорії в органічній хімії : навч. посіб. Полтава, 2011. 57 с.
8. Самусенко Ю. В. Практикум з органічної хімії : навч. посіб. для студентів природничих факультетів педагогічних вищих навчальних закладів. Полтава : РВВ ПНПУ, 2012. 153 с.
9. Самусенко Ю. В. Теоретичні основи органічної хімії. Полтава : ІШЦ ПДПУ, 2006. 162 с.