

Белорусский государственный университет
Кафедра органической химии

СВОЙСТВА ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Методическое пособие
к малому практикуму для студентов биологического факультета

(издание третье, переработанное и дополненное)

Составители:
Н.А. Ильина, Т.А. Шевчук, Д.Г. Чуриков,
В.Е. Исаков, Д.Г. Шклярчук

Минск 2012

МЕТОДЫ ОЧИСТКИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ОЧИСТКА ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА МЕТОДОМ ПЕРЕГОНКИ

Задание:

Методом перегонки провести очистку органического вещества, определить его физические константы и сделать вывод о чистоте полученного вещества. Органическое вещество содержит примеси воды, а также минеральных кислот или щелочей.

Перечень возможных веществ для перегонки:

гексан, гептан, циклогексан, бензол, толуол, все изомерные ксилолы, бутанол-1, 3-метилбутанол-1 (изоамиловый спирт), этилацетат, трихлорметан (хлороформ), 1,2-дихлорэтан, тетрахлорметан.

Ход работы:

Перед выполнением практической части работы необходимо выписать в рабочий журнал (в таблицу – см. ниже) структурную формулу и справочные характеристики очищаемого вещества (температуру кипения, показатель преломления, плотность).

При наличии в очищаемом веществе примеси воды в виде отдельного слоя поступают следующим образом. С помощью делительной воронки (рисунок 1) отделяют и отбрасывают водный слой (уточнить, какой из двух слоев является водным!), для этого нижний слой сливают через кран делительной воронки, а верхний – через верхнее отверстие воронки.

Органический слой помещают в коническую плоскодонную колбу и добавляют подходящий осушитель в количестве, примерно равном 10% от объема осушаемой жидкости (для выбора осушителя надо пользоваться таблицей по употреблению осушителей). После осушки в течение не менее 0,5 часа отфильтровывают обезвоженное вещество от осушителя и определяют его объем.

Перед началом перегонки с помощью рефрактометра определяют показатель преломления образца.

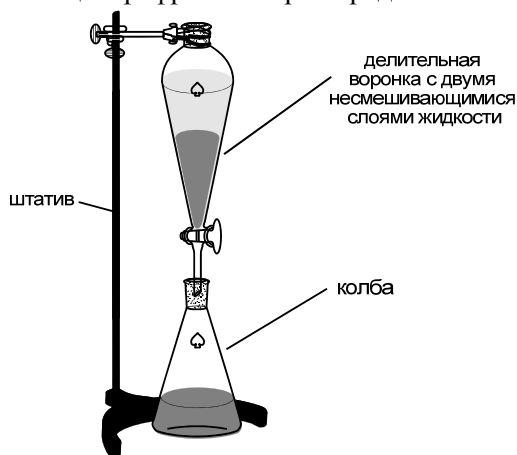


Рисунок 1. Делительная воронка.

Собирают прибор для перегонки (рисунок 2). Вместо круглодонной колбы, снабженной насадкой Вюрца, можно использовать колбу Вюрца. Перегонная колба подбирается из расчета, чтобы перегоняемая жидкость заполнила колбу примерно на 2/3 её объема. В колбу помещают несколько центров кипения. Шарик термометра должен находиться примерно на 0,5 см ниже отводной трубки насадки Вюрца. Перегонную колбу следует располагать на несколько сантиметров выше плитки. Скорость перегонки должна составлять примерно 1-2 капли в секунду.

Собирают фракции:

- 1) предгон – от начала перегонки до установления постоянной температуры кипения, которая соответствует температуре кипения очищаемой жидкости.¹
- 2) основная фракция – фракция с постоянной температурой кипения.²

Перегонку завершают, когда отгонится основная фракция, при этом в перегонной колбе должно остаться немного жидкости – кубовый остаток (куб).³

¹ Если нужная температура установилась сразу, то все равно необходимо собрать небольшое количество предгона.

² Реально собирают фракцию, кипящую в интервале температур, соответствующем $T_{\text{кип. чистого вещества}} \pm 2^\circ\text{C}$.

³ Нельзя отгонять жидкость из колбы досуха, так как в перегоняемой жидкости могут содержаться нелетучие примеси, которые при концентрировании и перегревании способны разлагаться со взрывом.

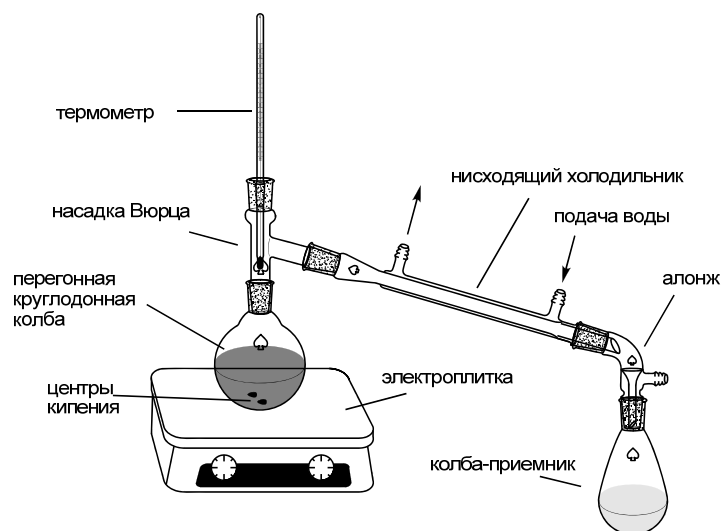


Рисунок 2. Прибор для проведения простой перегонки.

Заполнить таблицу:

Очищаемое вещество				Объем фракций, мл Выход фракций, об. %			Установленные в работе характеристики основной фракции
структурная формула	справ. хар-ки	объем до перегонки, мл	n_D^{20} до перегонки	предгон	основная фракция	остаток	

Сравнив значение показателя преломления образца до перегонки и показателя преломления основной отобранной фракции сделать выводы об эффективности проведенной очистки вещества.

Вопросы:

- 1) В каких случаях применяется метод перегонки?
- 2) На чем основана фракционная перегонка как метод разделения бинарных смесей? С какой целью при фракционной перегонке используется дефлегматор? Как определяется его эффективность?
- 3) На чем основана перегонка с паром и когда ее применяют?
- 4) Когда используют перегонку при пониженном давлении?
- 5) Почему перед перегонкой органические вещества зачастую необходимо сушить?
- 6) Из каких частей состоит прибор для перегонки? Каково их назначение?
- 7) Для чего и на какой стадии перегонки вносятся в жидкость «центры кипения»?
- 8) Какой оптимальный объем жидкости в перегонной колбе?
- 9) Как правильно установить термометр при перегонке?
- 10) Что такое «предгон»?
- 11) С какой скоростью ведется процесс перегонки?
- 12) Из чего состоит промежуточная фракция при ректификации?
- 13) Как оценить степень чистоты жидкого вещества?
- 14) Как зависят физические константы жидких веществ ($T. \text{ кип.}$, n_D^{20}) от условий измерения?
- 15) Для чего используют делительную воронку?
- 16) Как можно определить, какая из двух несмешивающихся фаз – водная или органическая – находится внизу?

⁴ Если показатель преломления измерен при температуре, не равной 20°C, то необходимо сделать поправку: обычно при повышении температуры на 1°C показатель преломления понижается на 0,0005 единиц, и наоборот.

ОЧИСТКА ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА МЕТОДОМ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ

Задание:

Методом кристаллизации провести очистку неизвестного органического вещества, определить температуру плавления и сделать вывод о чистоте полученного вещества.

Перечень возможных веществ для кристаллизации:

№	Вещество	Растворитель	Количество растворителя на 1 г вещества ⁵
1	бензойная кислота	вода	50 мл
2	бензойная кислота	толуол	6 мл
3	ацетанилид	вода	35 мл
4	ацетанилид	спирт-вода	35 мл
5	нафталин	спирт	10 мл

Ход работы:

Перед выполнением практической части необходимо выписать в рабочий журнал (в таблицу – см. ниже) структурную формулу и температуру плавления (из справочника) очищаемого вещества.

Перед выполнением операций по перекристаллизации определяют температуру плавления образца очищаемого вещества.

Приготовление горячего насыщенного раствора.⁶ Очищаемое вещество помещают в круглодонную колбу и заливают НЕБОЛЬШИМ количеством растворителя (РАСТВОРИТЕЛЬ ДОЛЖЕН ТОЛЬКО ПОКРЫТЬ КРИСТАЛЛЫ). Добавляют центры кипения и нагревают смесь с обратным холодильником до кипения. При этом вещество не должно полностью раствориться, поскольку изначально было взято лишь небольшое количество растворителя. Через обратный холодильник при помощи пипетки вносят небольшими порциями растворитель⁷ до тех пор, пока все кристаллы не растворятся (после внесения каждой порции дают раствору покипеть несколько минут).⁸

Горячее фильтрование проводят в том случае, когда присутствуют нерастворимые примеси, которые остаются в осадке на дне колбы. Для этого применяют нагреваемую стеклянную воронку со складчатым фильтром. В случае небольших объемов предпочтительно использовать предварительно нагретый фильтр Шотта при невысоком вакууме (рисунок 3).

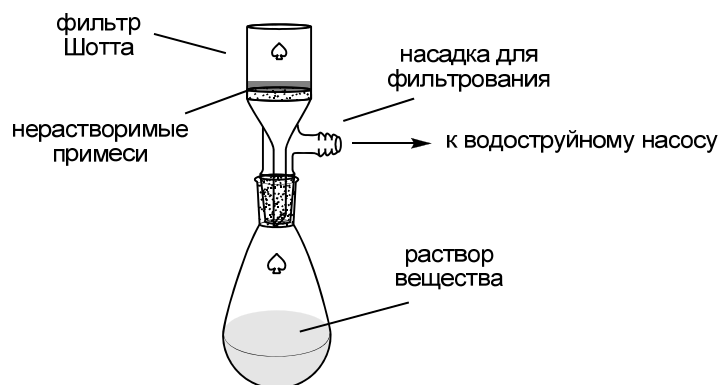


Рисунок 3. Прибор для фильтрования со стеклянным фильтром Шотта.

Кристаллизация. Полученный раствор охлаждают до комнатной температуры на воздухе и далее, при необходимости, колбу выдерживают в ледяной бане не менее 20 минут. Полученные кристаллы отфильтровывают при пониженном давлении с использованием фильтра Шотта (рисунок 3) или системы колба Бунзена – воронка Бюхнера (рисунок 4).

⁵ Растворитель добавлять не сразу, а небольшими порциями! (см. методику).

⁶ В ходе этого процесса необходимо постоянно замерять и записывать объем добавляемого растворителя, для определения суммарного количества растворителя.

⁷ При этом необходимо соблюдать осторожность и избегать попадания растворителя на плитку.

⁸ Будьте внимательны, если органическое вещество содержит нерастворимые примеси, добиться полного растворения осадка не удастся.

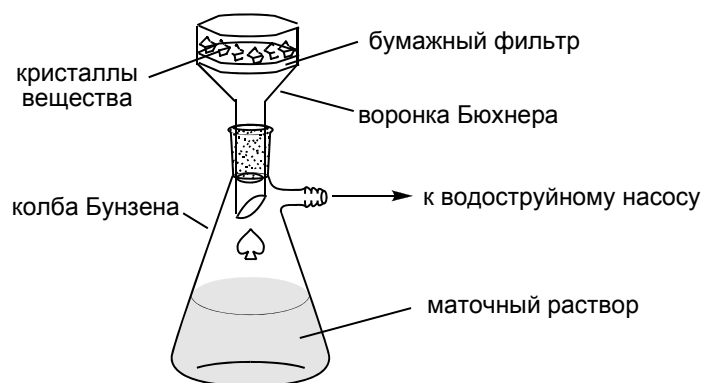


Рисунок 4. Установка для фильтрования: колба Бунзена – воронка Бюхнера.

После высушивания кристаллов на воздухе, определить массу выделенного вещества, подсчитать выход в % от массы вещества до перекристаллизации.

Определить температуру плавления полученных кристаллов. Для точного определения температуры плавления капилляр с образцом вблизи точки плавления нагревают МЕДЛЕННО: со скоростью 1 градус в минуту. При этом необходимо обеспечить равномерный нагрев капилляра и термометра, на котором он закреплен.

Заполнить таблицу:

Исходная масса образца	Растворитель	Т. пл. образца до очистки	Масса после очистки	Выход, %	Т. пл., устан. в работе	Т. пл., лит.	Название и формула вещества

Сравнив температуру плавления образца до очистки и температуру плавления, установленную в работе, сделать вывод о чистоте полученного продукта и об эффективности проведенной перекристаллизации.

Вопросы:

- 1) Рассмотрите область применения метода перекристаллизации.
- 2) На каком свойстве твердых веществ основан метод перекристаллизации?
- 3) Какие стадии включает процесс перекристаллизации?
- 4) Как готовится насыщенный раствор вещества в кипящем растворителе?
- 5) Какие требования предъявляются к растворителю?
- 6) Как правильно подобрать растворитель для очистки органического вещества методом кристаллизации?
- 7) В каких случаях для перекристаллизации используются смешанные растворители?
- 8) Какие требования предъявляются к растворителям в смеси для кристаллизации?
- 9) Какие существуют методики кристаллизации вещества из смешанных растворителей?
- 10) В каких случаях проводят горячее фильтрование?
- 11) С какой скоростью необходимо проводить охлаждение из насыщенного раствора?
- 12) Как и с какой целью проводят промывание кристаллов на фильтре?
- 13) Как сушат кристаллические вещества?
- 14) Какие факторы влияют на величину температуры плавления?
- 15) В чем может быть причина небольшого выхода кристаллов после охлаждения раствора?

Образец оформления работы по качественному функциональному анализу

Дата выполнения работы:

Тема (название) работы: _____

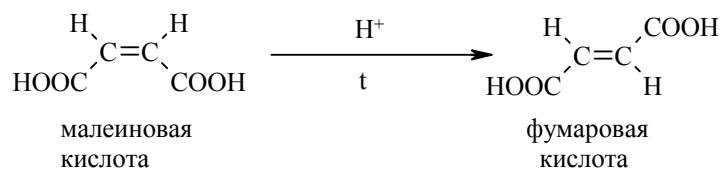
Выполнение работы (результаты оформляются в виде таблицы, которая чертится НА РАЗВОРОТЕ ЛИСТА):

Функциональная группа	Условия проведения реакции	Наблюдаемый эффект
<p>Указывается <u>открываемая</u> (реагирующая) функциональная группа</p>	<p>Описывается методика проведения опыта</p>	<p>Изменение цвета, выпадение осадка, выделение газа, изменение pH, и т.д. – указывается для каждого вещества, с которым проводился опыт, включая холостой опыт (отсутствие видимых изменений). Обязательно указывается, чем вызван наблюдаемый эффект (или его отсутствие). Важно проанализировать различие в структурах основного исследуемого вещества и «вещества для холостого опыта», обуславливающее различие аналитического сигнала.</p>
ПРИМЕР		
<p>C=C</p>	<p><u>Реакция с бромом</u> К 1-2 каплям анализируемого вещества в 1 мл уксусной кислоты добавляли по каплям 1% раствор брома в ледяной уксусной кислоте. Добавление брома продолжали <u>до прекращения</u> его <u>обесцвечивания</u>. Смесь разбавили трехкратным объемом воды.</p>	<p>1) децен-1: Окраска брома исчезает за счет реакции присоединения. Прекращение обесцвечивания свидетельствует о том, что весь децен-1 прореагировал. Образование тяжелых маслянистых капель после разбавления свидетельствует о том, что образовался дибромид (продукт присоединения), плотность которого больше 1 (тяжелее воды).</p> <p>2) бензол: Окраска брома не исчезает – ароматический углеводород в данных условиях в реакцию с бромом не вступает.</p> <p>3) циклогексан: Окраска брома не исчезает – насыщенный углеводород в данных условиях не вступает в реакцию с бромом.</p>

Вывод	Схема реакции
<p>Вывод о наличии или отсутствии открываемой группы делается отдельно для каждого из веществ.</p> <p>Вывод сопровождается кратким комментарием, поясняющим, на основании чего он сделан, <u>если пояснений в предыдущей колонке недостаточно.</u></p>	<p>При положительном результате теста приводится схема протекающей реакции (для каждого из веществ) с указанием <u>продуктов, обуславливающих визуальный эффект.</u> Для окрашенных веществ указывается их цвет.</p>
<p>1) В молекуле децена-1 присутствует кратная связь.</p> <p>2) Молекула бензола содержит устойчивую ароматическую систему двойных связей, поэтому он не вступает в реакции присоединения.</p> <p>3) В молекуле циклогексана отсутствуют кратные связи.</p>	<p>1) Схема реакции</p> $ \begin{array}{ccc} & \text{Br}_2 & \\ & \text{(бурый)} & \\ \text{C}_8\text{H}_{17}-\underset{\text{H}}{\text{C}}=\text{CH}_2 & \xrightarrow{\quad} & \text{C}_8\text{H}_{17}-\underset{\text{Br}}{\overset{\text{H}}{\text{C}}}-\underset{\text{Br}}{\text{CH}_2} \\ \text{децен-1} & & \text{1,2-дибромдекан} \\ & & \text{(бесцветный)} \end{array} $

1. РЕАКЦИИ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

1.1. ИЗОМЕРИЗАЦИЯ МАЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ В ФУМАРОВУЮ (*цис, транс*-изомеризация)



Малеиновая и фумаровая кислоты являются геометрическими изомерами. Фумаровая кислота содержится в некоторых видах грибов, лишайников и других растений, в том числе в *Fumaria officinalis* (повилике), от которой и получила свое название. Малеиновая кислота в природе не найдена.

Малеиновая кислота легко превращается в фумаровую кислоту на свету или при нагревании выше 200 °С, процесс изомеризации ускоряется при добавлении кислот или иных электрофильных реагентов.

Эти две изомерные кислоты различаются по свойствам:

	малеиновая кислота (<i>цис</i> -изомер)	фумаровая кислота (<i>транс</i> -изомер)
Температура плавления	139 °С	287 °С
Растворимость в воде (при 25 °С)	790 г/дм ³	7 г/дм ³

Выполнение работы

Реактивы	Исследуемое вещество
вода, соляная кислота (конц.)	малеиновая кислота

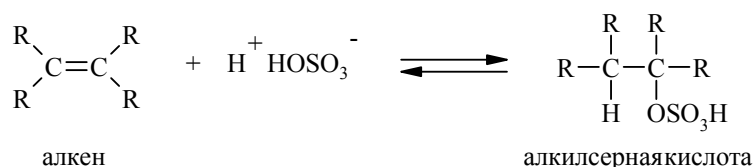
В круглодонную колбу помещают 2 г твердой малеиновой кислоты, 5 мл дистиллированной воды и 5 мл концентрированной соляной кислоты. Наблюдают практически полное растворение твердой кислоты при комнатной температуре. Смесь нагревают на водяной бане в течение 10 минут (использовать обратный холодильник). Затем охлаждают, при этом выпадают кристаллы плохо растворимой фумаровой кислоты, которые отфильтровывают, промывают холодной дистиллированной водой и сушат на воздухе. Несколько кристаллов полученного образца помещают на кончик термометра и нагревают над плиткой. Если при температуре 150 °С вещество еще не плавится, то это служит свидетельством перехода более «низкоплавкого» *цис*-изомера в *транс*-изомер, имеющий более высокую температуру плавления.

Вопросы (знаком «*» отмечены вопросы повышенной сложности):

- 1) Какова движущая сила изомеризации?
- 2) Почему *транс*-изомер имеет большую температуру плавления?
- 3) Почему температура плавления продукта изомеризации может быть ниже температуры, приведенной в таблице.
- 4)*Рассмотрите механизм реакции изомеризации малеиновой кислоты в фумаровую в присутствии минеральной кислоты и в присутствии брома на свету.

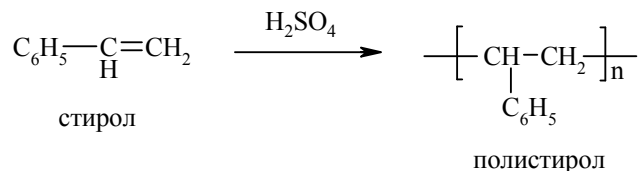
1.2. ОТНОШЕНИЕ АЛКЕНОВ К КОНЦЕНТРИРОВАННЫМ СЕРНОЙ И ФОСФОРНОЙ КИСЛОТАМ

Соединения с кратными связями (алкены, диены, алкины) реагируют с концентрированной серной кислотой:



Признак протекания реакции – растворение исходного алкена.

Некоторые ненасыщенные соединения легко полимеризуются под действием кислот, например:



Признаки протекания реакции полимеризации: потемнение реакционной смеси, образование вязкого смолянистого вещества.

Кроме алкенов, диенов, алкинов с 96%-ной серной кислотой реагируют полиалкилбензолы, соединения с функциональными группами (спирты, альдегиды, кетоны, сложные и простые эфиры). Растворение последних происходит за счет протонирования их функциональных групп. Отличить алкены, алкины (и простые эфиры) можно с помощью 85%-ной фосфорной кислоты, в которой они **не растворимы** (в отличие от остальных кислородсодержащих соединений).

Не реагируют с концентрированной H_2SO_4 : насыщенные углеводороды (нет π -связей), бензол (содержит устойчивую сопряженную систему π -связей).

Выполнение работы

Реактивы	Исследуемые вещества	Вещества для холостого опыта
вода, серная кислота (конц.), фосфорная кислота (конц.)	В1: децен-1	октан
	В2: циклогексен	циклогексан
	В3: стирол	бензол
	В4: олеиновая кислота $\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_7-\text{C}=\text{C}-(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ H H	вазелиновое масло (или вазелин)

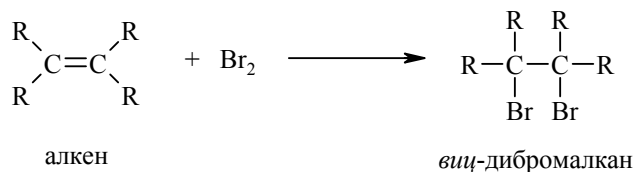
В три пробирки помещают примерно по 0,5 мл ненасыщенного соединения, добавляют в одну пробирку примерно 1-2 мл воды, во вторую и третью по 1-2 мл концентрированных серной и фосфорной кислот соответственно. Содержимое пробирок интенсивно встряхивают. Положительной реакцией на ненасыщенный углеводород является его нерастворимость в воде и в концентрированной фосфорной кислоте, и полная или частичная растворимость (часто с разогревом и потемнением) в концентрированной серной кислоте.

Параллельно проводят тесты на растворимость в воде и в концентрированной серной кислоте с веществом для холостого опыта.

Вопросы:

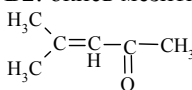
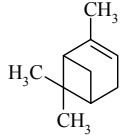
- 1) Почему наблюдается различие в реакционной способности указанных в п.1 соединений по отношению к концентрированным серной и фосфорной кислотам?
- 2) Что является признаком протекания реакции алкена с концентрированной серной кислотой?
- 3) Почему продукты реакции алкенов с серной кислотой частично или полностью растворимы в серной кислоте?
- 4) Какие из перечисленных ниже соединений будут реагировать с концентрированной серной кислотой при 0°C (напишите соответствующие уравнения реакций, на одном примере рассмотрите механизм). Соединения: бутен-1, декан, циклогексан, циклогексен, толуол.

1.3. РЕАКЦИИ НЕНАСЫЩЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ С БРОМОМ



Обесцвечивание раствора брома алкенами протекает очень быстро и может быть обусловлено наличием примесей ненасыщенного соединения в исследуемом образце. Поэтому следует обращать внимание на количество реагирующего брома. Для этого добавление раствора брома продолжают до прекращения его обесцвечивания. Дополнительным признаком протекания реакции присоединения является образование тяжелых маслянистых капель вицинального дибромиды. В случае ненасыщенных соединений, содержащих электроакцепторный заместитель у двойной связи, обесцвечивание раствора брома протекает медленнее.

Кроме алкенов, диенов, алкинов растворы брома обесцвечивают фенол, анилин, карбонильные соединения (в присутствии кислот или оснований). С ароматическими и карбонильными соединениями

(1% p-p)	В2: окись мезитила 	циклогексан
	В3: α-пинен 	гексан (или петролейный эфир)
	В4: олеиновая кислота $\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_7-\underset{\text{H}}{\text{C}}=\underset{\text{H}}{\text{C}}-(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	вазелиновое масло (или вазелин)

К 0,5 мл исследуемого ненасыщенного соединения добавляют по каплям при сильном взбалтывании 1%-ный раствор перманганата калия. Наличие непредельных соединений обнаруживается по исчезновению первоначальной окраски раствора окислителя и появлению бурого хлопьевидного осадка.

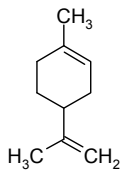
Параллельно по этой методике проводят холостой опыт.

Вопросы (знаком «*» отмечены вопросы повышенной сложности):

- 1) Какие из перечисленных соединений будут реагировать с перманганатом калия и почему: бутен-1, декан, циклогексан, *циклопропан, толуол?
- 2)*Как зависит строение продуктов реакции от условий проведения опыта? Напишите соответствующие уравнения реакций.
- 3) Какой продукт образуется при реакции циклогексена с перманганатом калия? *Изобразите для него наиболее выгодную конформацию.

1.5. ВЫДЕЛЕНИЕ ЭФИРНОГО МАСЛА (ЛИМОНЕНА) ИЗ КОРОК АПЕЛЬСИНА

Лимонен – основной компонент (90%) эфирного масла апельсина:



Выполнение работы

Материал	Исследуемое вещество
апельсиновые корки	лимонен

В широкую пробирку помещают несколько кусочков апельсиновой корки (оранжевую ее часть), заливают водой так, чтобы вода покрыла корки, и содержимое пробирки дают (осторожно!) шпателем. Затем пробирку снабжают газоотводной трубкой, конец которой опускают в другую пробирку, помещенную в стаканчик с холодной водой. Содержимое первой пробирки нагревают до кипения и кипятят до тех пор, пока в пробирке-приемнике не соберется 2-3 мл конденсата (вода+ лимонен), имеющего характерный апельсиновый запах.

С полученным образцом прodelьывают опыты на непредельные соединения (1.3 и 1.4).

Аналогичный опыт можно проводить и с другим растительным сырьем, содержащим эфирные масла, например, с хвоей ели или сосны.

Вопросы:

- 1) Что такое эфирные масла?
- 2) К какому классу природных соединений относится лимонен?
- 3) Какой метод использовался для выделения лимонена из апельсиновых корок?

1.6. ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ЭТИЛЕНА

Выполнение работы

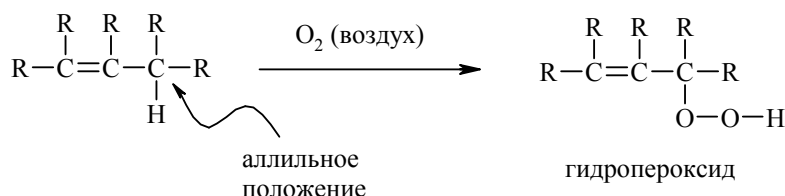
Реактивы	Исследуемое вещество
этанол, серная кислота (конц.), перманганат калия (1% водный р-р), бромная вода	этилен

Перед получением этилена приготовьте пробирки с бромной водой и раствором перманганата калия.

В пробирку помещают 1 мл спирта и осторожно, периодически встряхивая, приливают 4 мл концентрированной серной кислоты. В самопроизвольно разогревающуюся смесь помещают центры кипения, присоединяют газоотводную трубку и начинают осторожно нагревать сначала всю пробирку, а затем ту ее часть где находится верхний слой жидкости до начала равномерного выделения газа (смесь при этом чернеет). Газоотводную трубку поочередно опускают в пробирки с бромной водой и раствором перманганата калия. Наблюдают изменение окраски растворов в пробирках.

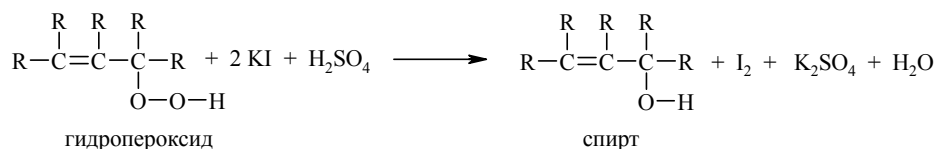
1.7. ТЕСТ НА ПРИСУТСТВИЕ В НЕНАСЫЩЕННОМ СОЕДИНЕНИИ ГИДРОПЕРОКСИДОВ

Ненасыщенные соединения при хранении на воздухе под действием света способны окисляться с образованием гидропероксидов (окисление протекает по аллильному положению):



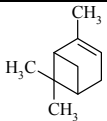
Гидропероксиды являются нестойкими соединениями, и могут разлагаться со взрывом (например, при нагревании). Поэтому прежде чем работать с алкеном, необходимо проверить, содержит ли его образец примесь гидропероксида, и если тест на его присутствие окажется положительным, то гидропероксид разлагают известным безопасным методом.

Определение в ненасыщенном соединении гидропероксидов основано на их способности окислять иодид-ион:



Выделяющийся в результате реакции иод обнаруживают по образованию синего комплекса включения с крахмалом:

Выполнение работы

Реактивы	Исследуемые вещества
иодид калия (10% р-р), серная кислота (10%), крахмальный клейстер	В1: децен-1, циклогексен
	В2: олеиновая кислота, α -пинен $\text{H}_3\text{C}(\text{CH}_2)_7-\underset{\text{H}}{\text{C}}=\underset{\text{H}}{\text{C}}-(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ 
	В3: окись мезитила, α -пинен $\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \diagup \quad \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{O} \end{array}$
	В4: окись мезитила, олеиновая кислота

Опыты проводить одновременно в трех пробирках! В три пробирки наливают по 1,5 мл 10%-го раствора иодида калия, добавляют по 2-3 капли 10% раствора серной кислоты и по 0,5 мл свежеприготовленного крахмального клейстера. В первые две пробирки добавляют по 0,5 мл исследуемых

ненасыщенных соединений, третья пробирка – холостой опыт (ненасыщенное соединение не добавляется). Пробирки встряхивают и оставляют на некоторое время. Если в образце присутствует гидропероксид, то раствор постепенно окрашивается в синий цвет (более интенсивный, чем в холостом опыте).

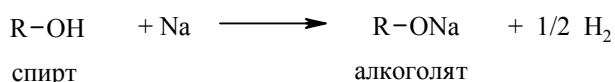
Вопросы (знаком «*» отмечены вопросы повышенной сложности):

- 1) Какие из следующих соединений способны легко окисляться при хранении на воздухе: децен-1, декан, циклогексан, циклогексен? Приведите соответствующие уравнения реакций, *на одном примере рассмотрите механизм.
- 2) За счет чего в холостом опыте наблюдается синее окрашивание? Напишите уравнение реакции, протекающей в пробирке для холостого опыта.
- 3)*Для безопасного удаления перекисей из ненасыщенных соединений используют соединения металлов с переменной валентностью, например, Fe(II). Предложите схемы реакций, протекающих при обработке гидропероксида сульфатом железа(II).

2. РЕАКЦИИ СПИРТОВ И ДИОЛОВ

2.1. ВЗАМОДЕЙСТВИЕ СПИРТОВ С НАТРИЕМ

Взаимодействие спиртов с натрием сопровождается выделением водорода:



Эта реакция демонстрирует OH-кислотные свойства спиртов. Чем выше их кислотность, тем более активно выделяется водород.

Это превращение не является специфическим свойством спиртов. Так, карбоновые кислоты, фенолы, карбонильные соединения также реагируют с активными металлами.

Не взаимодействуют с металлическим натрием углеводороды, так как они являются очень слабыми СН-кислотами.

Выполнение работы

Реактив	Исследуемые вещества
натрий	а) вода или метанол б) этанол в) бутанол-1

Кусочки натрия хранят под слоем углеводорода, с которым натрий не реагирует (холостой опыт).

В три пробирки помещают по 2 мл исследуемых веществ, затем пинцетом осторожно вынимают из склянки с кусочками натрия по одному небольшому кусочку и помещают в пробирки с исследуемыми веществами (необходимо следить, чтобы натрий попал в жидкость, а не прилип к стенке пробирки, для этого пробирки держат строго вертикально!). Натрий растворяется. Отмечают интенсивность взаимодействия спиртов и воды с натрием и делают выводы об их относительной кислотности.

Внимание! *Содержимое пробирок не выливают до полного растворения натрия!*

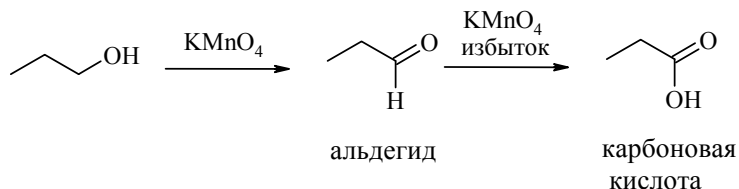
Вопросы (знаком «*» отмечены вопросы повышенной сложности):

- 1) Какое свойство проявляют спирты при реакции с металлическим натрием?
- 2) Какие из перечисленных соединений будут реагировать с металлическим натрием (напишите соответствующие уравнения реакций): декан, циклогексан, циклогексанол, метанол, этиленгликоль, циклогексен, толуол.
- 3) Из перечисленных в п.2 соединений укажите наиболее активное по отношению к натрию.
- 4)*Будет ли протекать реакция этилата натрия $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ с водой? Ответ мотивируйте.

2.2. РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СПИРТОВ

Первичные и вторичные спирты окисляются такими реагентами, как хромовая кислота (дихромат калия + серная кислота), перманганат калия и др.

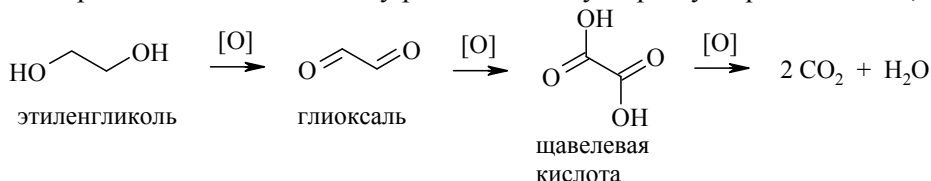
Первичные спирты сначала окисляются в альдегиды, а в присутствии избытка окислителя превращаются в карбоновые кислоты. Например:



Вторичные спирты окисляются до кетонов:



Аналогично ведут себя многоатомные спирты. Вицидиолы при действии многих окислителей подвергаются окислительному расщеплению углерод-углеродной связи, например:



Признаком протекания реакции является изменение окраски реагента-окислителя.

Перечисленными выше реагентами также окисляются ненасыщенные углеводороды, фенолы, альдегиды и амины.

Насыщенные углеводороды, бензол и его гомологи (при комнатной температуре) устойчивы к действию этих окислителей.

2.2.1. Окисление спиртов хромовой кислотой

Выполнение работы

Реактивы	Исследуемые вещества	Вещество для холостого опыта
дихромат калия (5% р-р), серная кислота (конц.)	В1: этанол, этиленгликоль	октан (или другой насыщенный углеводород)
	В2: пропанол-2, глицерин	
	В3: бутанол-1, этиленгликоль	
	В4: бутанол-2, глицерин	

В трех пробирках готовят хромовую кислоту (к 2-5 каплям 5% раствора дихромата калия осторожно добавляют 2 капли концентрированной серной кислоты). В первую пробирку добавляют 5 капель одноатомного спирта, во вторую – 5 капель многоатомного спирта, а в третью – вещество для холостого опыта (после добавления каждой капли исследуемого вещества, содержимое пробирок встряхивают). В пробирках со спиртами наблюдается переход оранжевой окраски в зеленую, или, при большом разбавлении, голубовато-зеленую (положительная проба). В случае отрицательной пробы (в холостом опыте) раствор останется оранжевым.

Вопросы:

- 1) Какое свойство проявляют спирты при реакции с хромовой кислотой?
- 2) Какие из перечисленных соединений будут реагировать с хромовой кислотой: декан, циклогексан, циклогексанол, этиленгликоль, толуол.
- 3) Напишите уравнения реакций с соединениями из п.2, если таковые возможны. Как может влиять соотношение реагентов на строение продуктов реакций?
- 4) Какие из компонентов реакционной смеси обеспечивают аналитический сигнал теста?

2.2.2. Окисление спиртов перманганатом калия

Выполнение работы

Реактивы	Исследуемые вещества	Вещество для холостого опыта
перманганат калия (1% р-р), серная кислота (разб.)	В1: этанол, этиленгликоль	октан (или другой насыщенный углеводород)
	В2: пропанол-2, глицерин	
	В3: бутанол-1, этиленгликоль	
	В4: бутанол-2, глицерин	

В три пробирки наливают по 0,5 мл раствора перманганата калия. В первые две пробирки добавляют по капле одноатомного и многоатомного спиртов соответственно, а в третью – вещество для холостого опыта и встряхивают. Затем в каждую из пробирок добавляют несколько капель разбавленной серной кислоты. При положительной пробе наблюдается исчезновение малиновой окраски.

Вопросы:

- 1) Какое свойство проявляют спирты при реакции с перманганатом калия в кислой среде?
- 2) Какие из перечисленных соединений будут реагировать с перманганатом калия в кислой среде: децен-1, циклогексан, циклогексанол, этиленгликоль, толуол.
- 3) Напишите уравнения реакций с соединениями из п.2, если таковые возможны.
- 4) Какие из компонентов реакционной смеси обеспечивают аналитический сигнал теста?

2.2.3. Окисление этанола перманганатом калия

Выполнение работы

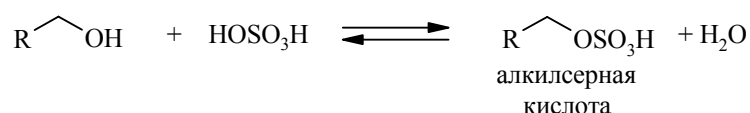
Реактивы	Исследуемое вещество
серная кислота (конц.), перманганат калия (тв.)	этанол

В закрепленную в штативе сухую пробирку, с помощью пипетки аккуратно, не смачивая стенок, вносят 2-3 мл концентрированной серной кислоты. По стенке пробирки другой пипеткой добавляют 2-3 мл этанола таким образом, чтобы получилось два слоя. Присыпают несколько кристаллов перманганата калия, который размещается на границе раздела двух слоев. Через 1-2 минуты начинает протекать реакция, сопровождающаяся появлением ярких вспышек. При этом появляется запах уксусного альдегида. **Внимание!** До полного окончания реакции нельзя выливать смесь из пробирки!

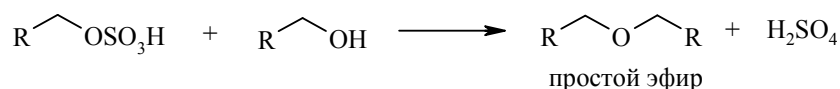
2.3. РЕАКЦИИ СПИРТОВ С НЕОРГАНИЧЕСКИМИ КИСЛОТАМИ

2.3.1. Взаимодействие спиртов с серной кислотой

Спирты растворяются в серной кислоте. Растворение обусловлено протеканием реакции образования алкилсерной кислоты:

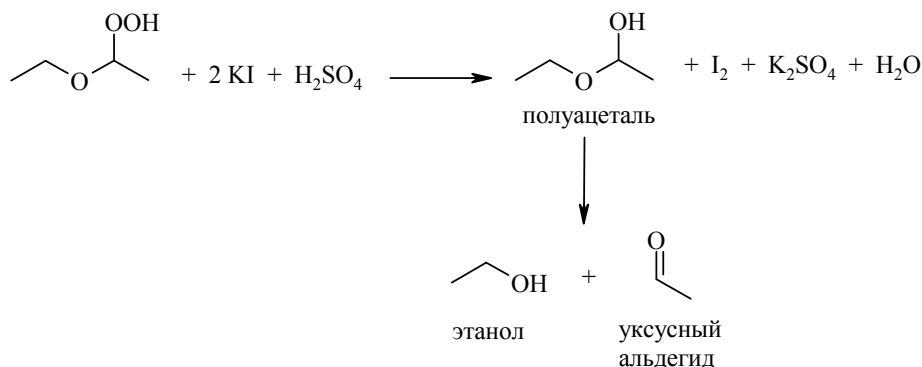


Эта реакция обратима: при действии воды происходит гидролиз алкилсерной кислоты, который ускоряется при нагревании. Взятый в избытке спирт может реагировать с алкилсерной кислотой (по механизму нуклеофильного замещения) с образованием простого эфира:



Алкены также реагируют с концентрированной серной кислотой с образованием алкилсерной кислоты. Ароматические углеводороды (в особенности полиалкиларены и фенолы) могут сульфироваться.

приводит к образованию молекулярного иода:



Выполнение работы

Реактивы	Исследуемые вещества
иодид калия (10% р-р), серная кислота (10%)	В1: диэтиловый эфир
	В2: тетрагидрофуран
	В3,4: 1,4-диоксан

В две пробирки наливают по 1 мл раствора иодида калия, добавляют по 2-3 капли разбавленной (10%) серной кислоты и по 1 мл свежеприготовленного крахмального клейстера. В одну из пробирок вносят 1 мл исследуемого эфира и смесь сильно встряхивают. Вторая пробирка служит эталоном (холостой опыт).

Через несколько минут сравнивают окраску содержимого двух пробирок. Положительным результатом теста на присутствие пероксида является появление синей окраски комплекса крахмала с иодом (окраска должна быть более интенсивной, чем в холостом опыте).

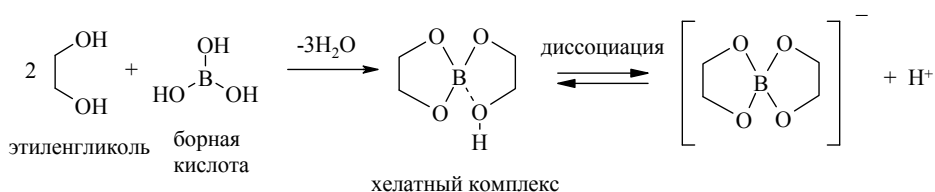
Вопросы (знаком «*» отмечены вопросы повышенной сложности):

- 1) Напишите структурные формулы гидропероксидов, образование которых возможно при хранении на воздухе следующих соединений: дибутиловый эфир, тетрагидрофуран, 1,4-диоксан, диизопропиловый эфир.
- 2) Рассмотрите механизм образования гидропероксида диэтилового эфира.
- 3) С чем связано возникновение светло-синей окраски в пробирке для холостого опыта?
- 4)* Для предупреждения образования гидропероксидов при хранении простых эфиров к ним добавляют небольшие количества стабилизаторов, например, гидрохинона, пирокатехина или резорцина. Как Вы думаете, каков механизм действия этих стабилизаторов?

2.5. РЕАКЦИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ ВИЦИНАЛЬНЫХ ГЛИКОЛЕЙ (1,2-ДИОЛОВ)

2.5.1. Взаимодействие вицинальных диолов с борной кислотой

Вицинальные диолы легко реагируют с борной кислотой с образованием хелатного комплекса. Легкость этого взаимодействия объясняется тем, что обе соседние гидроксильные группы диола связываются с атомом бора (этот эффект называется хелатированием). В хелатном комплексе атом бора четырехкоординирован, четвертая связь с атомом кислорода ОН-группы образована по донорно-акцепторному механизму и показана пунктиром:



Борная кислота – сравнительно слабая кислота, а полученный хелатный комплекс проявляет более выраженные кислотные свойства. Поэтому о протекании реакции комплексообразования можно судить по понижению pH раствора. Особенно отчетливо это заметно, если вместо борной кислоты в реакцию вводить ее соль – буру $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. В результате комплексообразования, щелочная среда насыщенного раствора буры изменяется на кислую.

Одноатомные спирты, в отличие от гликолей, не способны образовывать хелатные комплексы с борной кислотой.

Выполнение работы

Реактивы	Исследуемые вещества	Вещества для холостого опыта
бура (тв.), фенолфталеин (р-р)	В1: этиленгликоль (этандиол-1,2)	этанол
	В2: глицерин (пропантриол-1,2,3)	пропанол-2
	В3: маннит (гексангексаол-1,2,3,4,5,6)	пропанол-2
	В4: <i>цис</i> -циклогександиол-1,2 (или этиленгликоль)	циклогексанол (или этанол)

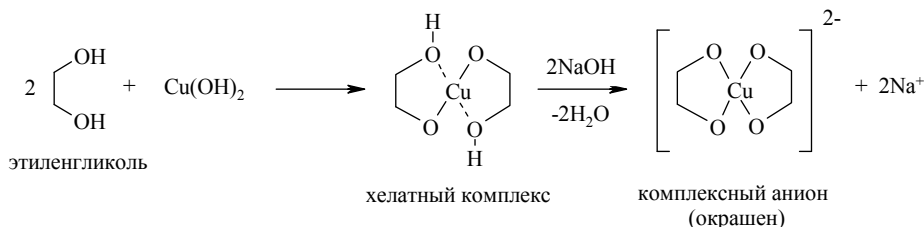
В пробирке встряхивают 0,5-1 г кристаллической буры с 10-12 мл воды. После осаждения нерастворившейся соли, к полученному раствору буры добавляют 1-2 капли фенолфталеина. При этом появляется малиновая окраска. Прозрачный раствор декантируют с осадка в две чистые пробирки. В одну из них добавляют несколько капель или кристаллов *виц*-диола. В другую пробирку добавляют несколько капель одноатомного спирта (холостой опыт). Положительным тестом на наличие *виц*-диола является исчезновение окраски индикатора.

Вопросы (знаком «*» отмечены вопросы повышенной сложности):

- 1) Какие из перечисленных соединений способны к образованию комплексных боратов в условиях проделанного опыта: пропанол-1, пропандиол-1,2, пропандиол-1,3, бутандиол-2,3, **транс*-циклогександиол-1,2. Ответ мотивируйте.
- 2) Напишите уравнения реакций с соединениями из п.1, если таковые возможны.
- 3) Почему водный раствор буры имеет щелочную среду?

2.5.2. Взаимодействие *вицинальных* диолов с гидроксидом меди(II)

Вицинальные диолы способны давать хелатные комплексы с гидроксидом меди(II). В полученном комплексе атом меди четырехкоординирован. Медь образует две ковалентные связи и две донорно-акцепторные связи (указаны пунктирными линиями) с атомами кислорода OH-групп диола. В условиях опыта (щелочная среда) происходит отщепление протонов от хелатного комплекса и образуется окрашенный комплексный анион:



Отметим, что образование таких комплексов для одноатомных спиртов невозможно.

Подобные реакции, сопровождающиеся хелатированием, протекают также с α -аминоспиртами и β -аминокислотами.

Выполнение работы

Реактивы	Исследуемые вещества	Вещества для холостого опыта
сульфат меди(II) (3% р-р), гидроксид натрия (5% р-р)	В1: этиленгликоль (этандиол-1,2)	этанол
	В2: глицерин (пропантриол-1,2,3)	пропанол-2
	В3: маннит (гексангексаол-1,2,3,4,5,6)	пропанол-2
	В4: <i>цис</i> -циклогександиол-1,2 (или, при его отсутствии, – этиленгликоль)	циклогексанол (или этанол)

В две пробирки наливают по 10 капель 3% раствора сульфата меди(II) и по 1 мл 5% раствора гидроксида натрия. В пробирки добавляют соответственно по три капли исследуемого диола и одноатомного спирта. В пробирке с 1,2-диолами, голубой осадок свежевыпавшего гидроксида меди(II) растворяется, а раствор приобретает интенсивную синюю окраску. В другой пробирке видимых изменений не наблюдается (холостой опыт).

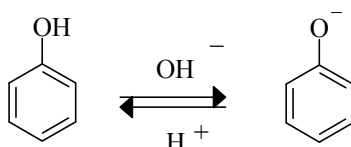
Вопросы:

- 1) Какие из перечисленных соединений способны к образованию комплексных гликолятов меди в условиях проделанного опыта: этанол, пропанол-2, пропандиол-1,2, пропандиол-1,3, бутандиол-1,4? Ответ мотивируйте.
- 2) Напишите уравнения реакций с соединениями из п.1.

3. РЕАКЦИИ ФЕНОЛОВ

3.1. ТЕСТ НА РАСТВОРИМОСТЬ ФЕНОЛОВ

Фенолы при комнатной температуре умеренно растворимы в воде. Их растворимость значительно увеличивается при повышении температуры и при увеличении pH раствора (за счет выраженных кислотных свойств фенолов). Сильные кислоты вытесняют фенолы из их солей (фенолятов), так как кислотность фенолов все же не так велика.



Выполнение работы

Реактивы	Исследуемые вещества	Вещество для холостого опыта
гидроксид натрия (разб. р-р), карбонат натрия (насыщ. р-р), гидрокарбонат натрия (насыщ. р-р), серная кислота (разб.)	В1: фенол, гидрохинон	циклогексанол
	В2: фенол, α -нафтол	
	В3: фенол, резорцин	
	В4: фенол, 4-нитрофенол	
	В5: фенол, β -нафтол	
	В6: фенол, пирокатехин	

В четыре пробирки помещают по 0,3-0,5 г фенола и добавляют по 1 мл воды, раствора щелочи, раствора карбоната натрия и раствора гидрокарбоната натрия соответственно. Отмечают, в каких пробирках произошло растворение фенола, сравнивают цвета полученных растворов. Содержимое второй пробирки (со щелочью) подкисляют раствором серной кислоты.

Этот же опыт повторяют со вторым соединением фенольного ряда. Сравнивают его поведение с поведением фенола.

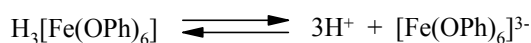
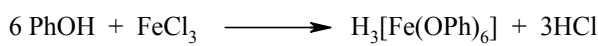
Параллельно проводят холостой опыт: в две чистые пробирки помещают по 0,5 г одноатомного спирта (циклогексанола), добавляют по 1 мл воды и раствора щелочи соответственно. Отмечают наблюдаемые изменения.

Вопросы (знаком «*» отмечены вопросы повышенной сложности):

- 1) Найдите в литературе и запишите в отчет по работе величины рКа для тех фенолов, с которыми Вы проводили опыты. Свяжите наблюдения, сделанные в ходе проделанных Вами опытов, с кислотностью фенолов.
- 2) Сравните кислотные свойства следующих соединений: фенол, гидрохинон, резорцин, 4-нитрофенол.
*Объясните различие в кислотности этих соединений с привлечением концепции электронных эффектов заместителей.

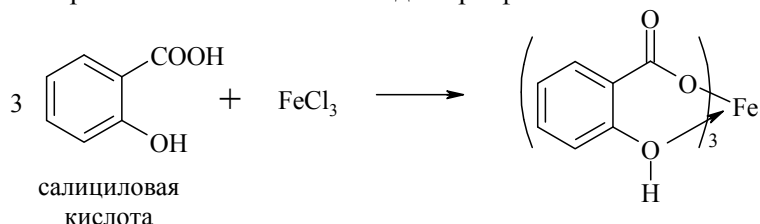
3.2. КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ФЕНОЛОВ С ХЛОРИДОМ ЖЕЛЕЗА(III)

Фенолы взаимодействуют с раствором хлорида железа(III) с образованием **окрашенных** комплексов сложного состава. Для фенола упрощенное уравнение реакции можно представить так:



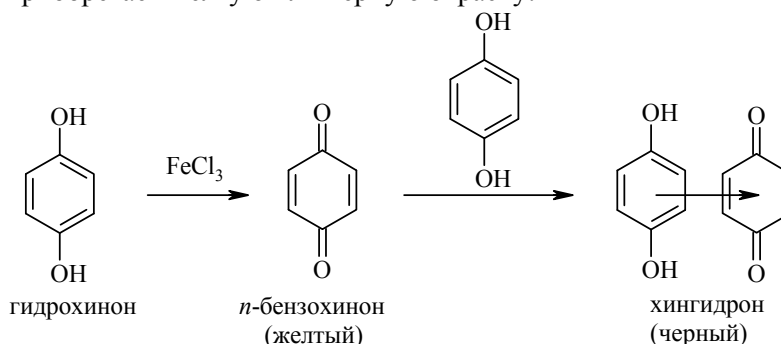
комплексный анион

Если в *орто*-положении к ОН-группе фенола находится функциональная группа, способная связываться с ионом железа, то в состав окрашенного комплекса входит три фенольных остатка вместо шести. Например:



Цвет комплекса зависит от природы фенола, вступающего в реакцию. Так, фиолетовая окраска характерна для фенола, салициловой кислоты, резорцина, α -нафтола, синяя – для крезолов, зеленая – для пирокатехина (первоначально возникающая фиолетовая окраска переходит в зеленую) и β -нафтола.

Не все фенолы образуют окрашенные комплексы с хлоридом железа. Так, гидрохинон является сильным восстановителем, поэтому под действием хлорида железа(III) он окисляется до *n*-бензохинона (желтый). *n*-Бензохинон далее может образовать черный комплекс (хингидрон) с не вступившим в реакцию гидрохиноном. Поэтому при проведении опыта синяя окраска комплекса с железом быстро исчезает и содержимое пробирки приобретает желтую или черную окраску:



Пирокатехин в условиях опыта способен частично окисляться до *орто*-хинона, поэтому окраска содержимого пробирки меняется во времени (первоначальная фиолетовая переходит в зеленую).

Окрашенные комплексы с солями железа образуют также аминокислоты и карбонильные соединения, образующие устойчивые енольные формы (например, ацетоуксусный эфир и ацетилацетон).

3.2.1. Взаимодействие фенолов с хлоридом железа(III)

Выполнение работы

Реактив	Исследуемые вещества	Вещество для холостого опыта
хлорид железа(III) (3% р-р)	В1: фенол, пирокатехин	циклогексанол
	В2: фенол, салициловая кислота	
	В3: фенол, резорцин	
	В4: фенол, α -нафтол	
	В5: фенол, β -нафтол	
	В6: фенол, 4-нитрофенол	

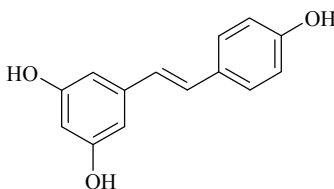
В трех пробирках готовят разбавленные спиртовые растворы исследуемых веществ (двух фенолов и вещества для холостого опыта). Для этого к небольшому количеству образца (несколько капель или кристаллов) добавляют 1 мл этанола и пробирку встряхивают. (Можно в качестве растворителя использовать воду. Если растворение происходит медленно, то содержимое пробирки нагревают на водяной бане, а перед проведением теста пробирку охлаждают.)

К полученным растворам добавляют по 1-2 капли 3% водного раствора хлорида железа(III), в пробирках с фенольными соединениями наблюдается интенсивное окрашивание раствора (положительный результат теста).

Вопросы:

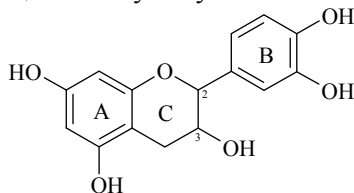
- 1) Какие свойства проявляет фенол в реакции с хлоридом железа(III)?
 2) Ресвератрол содержится в винограде.

Будет ли он давать цветную реакцию с хлоридом железа(III)? Сравните поведение этого соединения по отношению к хлориду железа(III) с поведением фенола и двухатомных фенолов (пирокатехина, резорцина, гидрохинона).



3.2.2. Обнаружение фенольных соединений в зеленом чае

Во многих растениях содержатся фенольные вещества, которые также дают положительную реакцию с хлоридом железа(III). Примером таких веществ могут служить катехины чая.



Выполнение работы

Реактив	Исследуемый материал
хлорид железа(III) (3% р-р)	зеленый чай

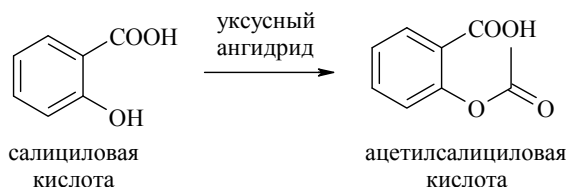
В пробирку помещают несколько листочков зеленого чая, добавляют 2-3 мл кипящей воды и оставляют на 15 минут. Полученную заварку сливают в отдельную пробирку и добавляют к ней несколько капель раствора хлорида железа (см. опыт 3.2). Появляется характерное темное окрашивание.

Вопросы:

- 1) Укажите фенольные гидроксильные группы в катехине чая.
 2) Назовите фенольные соединения, формирующие кольца А и В в катехине чая.

3.2.3. Тест на чистоту коммерческого аспирина

Лекарство аспирин получают из салициловой кислоты ацилированием ее по фенольной ОН-группе:



Ацетилсалициловая кислота чувствительна к влаге и в процессе очистки или при хранении может частично превращаться в исходную салициловую кислоту, при этом аспирин загрязняется продуктами гидролиза, и его качество снижается.

Выполнение работы

Реактив	Исследуемые вещества
хлорид железа(III) (3% р-р)	аспирин, салициловая кислота

В двух пробирках готовят разбавленные спиртовые растворы аспирина и салициловой кислоты. В качестве растворителя можно использовать воду. Если растворение происходит медленно, то содержимое пробирки нагревают на водяной бане, а перед проведением теста пробирку охлаждают.)

К полученным растворам добавляют по 1-2 капли 3% водного раствора хлорида железа(III) и сравнивают их окраску. Интенсивное фиолетовое окрашивание свидетельствует о присутствии фенольной ОН-группы.

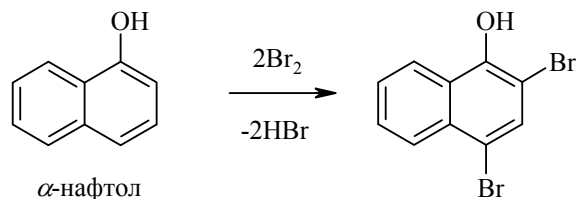
Тест можно проделать с таблетками аспирина от различных производителей.

Вопросы:

1) Сделайте вывод о качестве исследованных таблеток аспирина.

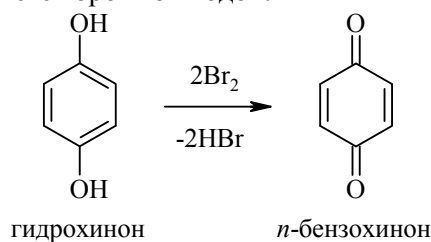
3.4. РЕАКЦИИ ФЕНОЛОВ С БРОМОМ

При взаимодействии фенолов с бромной водой протекает реакция электрофильного ароматического замещения. Замещение происходит во всех *o,n*-положениях относительно OH-группы, если они не заняты заместителями. Например:



Бромирование фенолов протекает легко, так как OH-группа – активирующий заместитель первого рода.

Исключение: гидрохинон окисляется бромной водой:



Легко вступают в реакцию с бромом анилин и другие ароматические амины, так как аминогруппа – это также активирующий заместитель первого рода. Бромную воду обесцвечивают также алкены, алкины и соединения, проявляющие восстановительные свойства.

Ароматические соединения, не содержащие активирующих заместителей, с бромной водой не реагируют.

Выполнение работы

Реактив	Исследуемые вещества	Вещество для холостого опыта
бромная вода	В1: фенол, салициловая (2-гидроксibenзойная) кислота	бензойная кислота
	В2: <i>n</i> -крезол, α -нафтол	
	В3: резорцин, <i>n</i> -нитрофенол	
	В4: пирокатехин, β -нафтол	
	В5: фенол, <i>o</i> -нитрофенол	
	В6: фенол, <i>m</i> -нитрофенол	

Осторожно! Бром вызывает сильные ожоги. Опыт следует проводить в вытяжном шкафу.

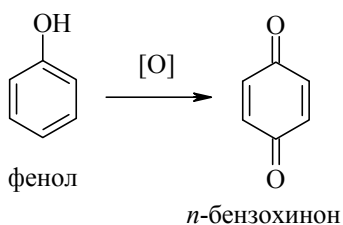
В двух пробирках готовят по 1 мл водных растворов исследуемых веществ (фенолов), в третьей – раствор бензойной кислоты. В каждую из пробирок добавляют по каплям бромную воду при встряхивании. Положительным результатом теста (присутствие фенольного соединения) является исчезновение окраски брома. Прибавление бромной воды продолжают до прекращения исчезновения окраски брома. В случае фенола и нафтолов, бромированные продукты выпадают в осадок.

Вопросы:

1) Какие из перечисленных соединений способны обесцвечивать бромную воду: гексан, гексен-1, бензол, пропанол-1, фенол, бензойная кислота, 2-гидроксibenзойная (салициловая) кислота, 4-гидрокси-3-метоксибензальдегид (ванилин), N-(4-гидроксифенил)-ацетамид (парацетамол)? Напишите структурные формулы указанных соединений и соответствующие уравнения реакций.

3.5. РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ФЕНОЛОВ

Сильные окислители (перманганат калия, хромовая кислота) способны окислять фенолы. Реакция идет в *para*-положение относительно OH-группы, и образуются *n*-хиноны, например:



3.5.1. Окисление фенолов перманганатом калия

Выполнение работы

Реактивы	Исследуемые вещества	Вещество для холостого опыта
карбонат натрия (5% р-р), перманганат калия (1% р-р)	В1: фенол, салициловая (2-гидроксibenзойная) кислота	бензойная кислота
	В2: фенол, гидрохинон	
	В3: фенол, α -нафтол	
	В4: фенол, m -нитрофенол	
	В5: фенол, пирокатехин	
	В6: фенол, резорцин	

В три пробирки наливают по 0,5-1 мл воды и вносят соответственно два фенольных соединения и вещество для холостого опыта – бензойную кислоту. В каждую пробирку добавляют равный объем 5%-го раствора карбоната натрия и далее по каплям при перемешивании 1%-ный раствор перманганата калия. В пробирке с фенолом наблюдают исчезновение малиновой окраски реагента и выпадение бурого осадка оксида марганца(IV). В пробирке с бензойной кислотой малиновая окраска реагента не исчезает (холостой опыт).

Вопросы:

- 1) Какое свойство проявляют фенолы при реакции с перманганатом калия?
- 2) Какие из перечисленных соединений будут реагировать с перманганатом калия: циклогексан, циклогексанол, фенол, гидрохинон, бензол, бензойная кислота, бензальдегид? Напишите соответствующие схемы реакций, укажите условия их проведения.
- 3) Превращение каких компонентов реакции окисления в проделанных опытах обеспечивают аналитический сигнал теста?

3.5.2. Окисление фенолов хромовой кислотой

Выполнение работы

Реактивы	Исследуемые вещества	Вещество для холостого опыта
дихромат калия (5% р-р), серная кислота (конц.)	В1: фенол, салициловая (2-гидроксibenзойная) кислота	бензойная кислота
	В2: фенол, гидрохинон	
	В3: фенол, α -нафтол	
	В4: фенол, m -нитрофенол	
	В5: фенол, пирокатехин	
	В6: фенол, резорцин	

В трех пробирках готовят хромовую смесь (к 2-5 каплям 5% раствора дихромата калия осторожно добавляют 2 капли концентрированной серной кислоты). В первые две пробирки вносят по 5 капель исследуемых фенолов, а в третью – бензойную кислоту, встряхивая после добавления каждой капли. В пробирках с фенольными соединениями наблюдается переход оранжевой окраски в коричнево-зеленую (положительная проба). В случае отрицательного теста (в холостом опыте) раствор останется оранжевым.

Вопросы:

- 1) Какое свойство проявляют фенолы при реакции с хромовой кислотой?
- 2) Какие из перечисленных соединений будут реагировать с хромовой кислотой: циклогексан, циклогексанол,

фенол, гидрохинон, бензол, бензойная кислота, бензальдегид? Напишите соответствующие схемы реакций и укажите условия их протекания.

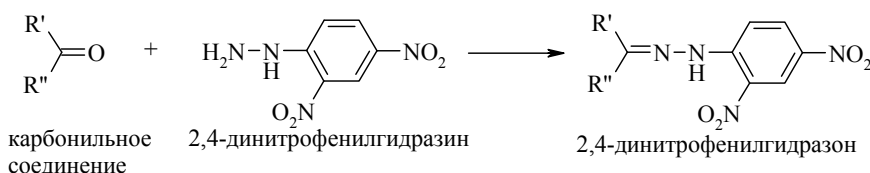
3) Превращение каких компонентов реакции окисления в проделанных опытах обеспечивают аналитический сигнал теста?

4. РЕАКЦИИ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

4.1. РЕАКЦИИ АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ ПО КАРБОНИЛЬНОЙ ГРУППЕ

4.1.1. Реакция с 2,4-динитрофенилгидразином

Карбонильные соединения легко реагируют с соединениями, содержащими аминогруппу, например, с 2,4-динитрофенилгидразином:



Признак протекания реакции – выделение ярко-желтых или оранжевых осадков.

Соединения, не содержащие карбонильной группы, не реагируют с 2,4-динитрофенилгидразином. Производные карбоновых кислот (сложные эфиры) в условиях проведения опыта также не реагируют.

Приготовление раствора сульфата 2,4-динитрофенилгидразина

К 0,4 г 2,4-динитрофенилгидразина прибавляют 2 мл концентрированной серной кислоты, а затем при перемешивании или встряхивании по каплям 3 мл воды. В теплый раствор приливают 10 мл этанола.

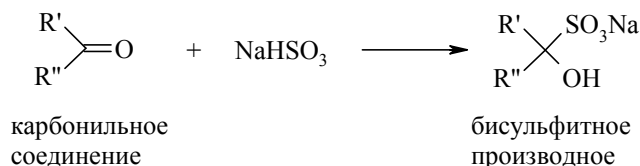
Выполнение работы

Реактив	Исследуемые вещества	Вещества для холостого опыта
сульфат 2,4-динитрофенилгидразина (р-р)	В1: ацетон, бензальдегид	этилацетат
	В2: ацетофенон, бензальдегид	бутанол-1
	В3: циклогексанон, формалин (водный р-р формальдегида)	этилацетат

В три пробирки помещают по 0,5 мл свежеприготовленного раствора сульфата 2,4-динитрофенилгидразина и прибавляют по несколько капель исследуемых веществ: кетон, альдегид, вещество для холостого опыта соответственно, пробирки встряхивают. В пробирках с карбонильными соединениями выделяются желтые или оранжевые осадки (положительный результат теста).

4.1.2. Реакция с бисульфитом натрия

Альдегиды, низшие алифатические и алициклические кетоны легко реагируют с бисульфитом натрия. Реакция сопровождается образованием осадка бисульфитного производного:



Высшие алифатические кетоны, кетоны ароматического и жирноароматического ряда с бисульфитом натрия не реагируют.

Выполнение работы

Реактив	Вещества для опыта	Вещества для холостого опыта
бисульфит натрия (насыщенный р-р)	В1: бензальдегид, ацетон	ацетофенон

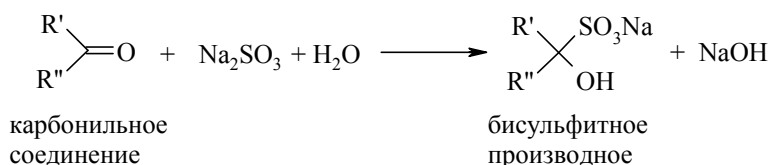
	В2: бензальдегид, циклогексанон	бензофенон
	В3: ацетон, формалин (водный р-р формальдегида)	2,5-диметилбензофенон ⁹ (или бензофенон)

В две пробирки наливают по 0,5 мл исследуемых соединений (альдегид и алифатический кетон), в третью – кетон ароматического или жирноароматического ряда. В каждую пробирку прибавляют по 3 мл насыщенного раствора бисульфита натрия и встряхивают. При положительном результате теста запах карбонильного соединения быстро исчезает (в первых двух пробирках). Пробирки охлаждают в ледяной воде, затем встряхивают или потирают стеклянной палочкой об их стенки. Вскоре появляются белые осадки бисульфитных производных.

В третьей пробирке видимых изменений не наблюдается (холостой опыт).

4.1.3. Реакция с сульфитом натрия

Альдегиды и низшие алифатические кетоны легко реагируют с сульфитом натрия с образованием бисульфитных производных. В ходе реакции выделяется гидроксид натрия, поэтому о протекании реакции можно судить по изменению pH раствора:



Высшие алифатические кетоны, кетоны ароматического и жирноароматического ряда с сульфитом натрия не реагируют.

Выполнение работы

Реактивы	Вещества для опыта	Вещества для холостого опыта
сульфит натрия (тв.), фенолфталеин (р-р), соляная кислота (разб.)	В1: бензальдегид, ацетон	ацетофенон
	В2: бензальдегид, циклогексанон	бензофенон
	В3: ацетон, формалин (водный раствор формальдегида)	2,5-диметилбензофенон (или бензофенон)

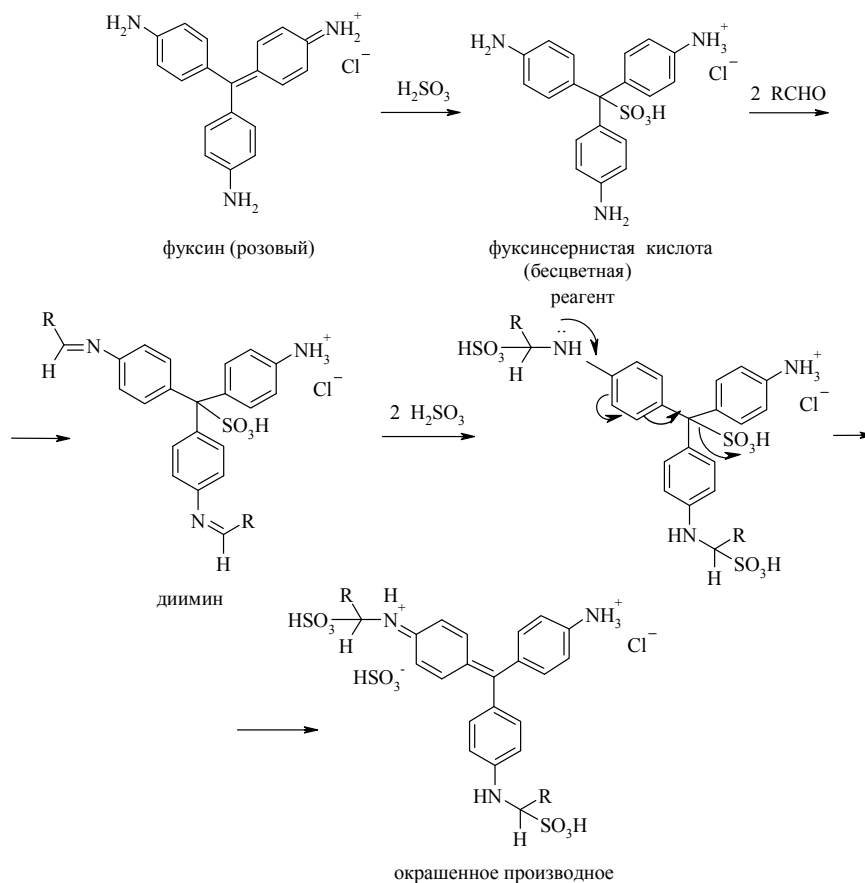
В трех пробирках готовят примерно по 1-2 мл насыщенных растворов сульфита натрия и добавляют к ним по 1 капле раствора фенолфталеина. Если появляется розовая окраска, то ее уничтожают, **осторожно** добавляя несколько капель (без избытка!) **разбавленной** кислоты. Затем вносят по несколько капель исследуемых соединений: в одну пробирку – альдегид, в другую – алифатический кетон, в третью – кетон ароматического или жирноароматического ряда. В первых двух пробирках наблюдается интенсивное покраснение жидкости, что указывает на образование бисульфитного производного.

В третьей пробирке изменения окраски не происходит (холостой опыт).

4.1.4. Реакция альдегидов с фуксинсернистой кислотой (реакция Шиффа)

Альдегиды, в отличие от кетонов, образуют окрашенные производные с бесцветной фуксинсернистой кислотой, которую готовят из красителя трифенилметанового ряда фуксина (розовый) и сернистой кислоты. Первоначально две молекулы альдегида взаимодействуют с двумя свободными аминогруппами реагента. Далее к имино-группам образующегося производного присоединяется две молекулы сернистой кислоты. Эта стадия невозможна для кетонов, вследствие их меньшей реакционной способности. На завершающей стадии превращения происходит отщепление молекулы сернистой кислоты с образованием окрашенного производного (схема для ознакомления):

⁹ Здесь и далее опыт проводится при наличии данного вещества в лаборатории.



Приготовление раствора фуксинсернистой кислоты

0,2 г фуксина растворяют в 200 мл дистиллированной воды и добавляют несколько миллилитров насыщенного раствора оксида серы(IV) или 2 г бисульфита натрия в 2 мл концентрированной соляной кислоты. Если через 15-20 минут жидкость не обесцветится, то добавляют немного активированного угля, встряхивают до обесцвечивания и фильтруют. Реактив хранят в хорошо закрытом сосуде, в темноте. Чем меньший избыток оксида серы содержится в реактиве, тем выше его чувствительность.

Выполнение работы

Реактив	Исследуемые вещества	Вещества для холостого опыта
фуксинсернистая кислота (р-р)	В1,2: бензальдегид	ацетон
	В3: формалин (водный р-р формальдегида)	циклогексанон

В две пробирки наливают по 1 мл бесцветного раствора фуксинсернистой кислоты и добавляют по одной капле исследуемых веществ: в одну пробирку альдегид, а во вторую – кетон, и пробирки встряхивают. При положительном результате теста содержимое пробирки приобретает фиолетовую окраску.

Вопросы к работам 4.1.1 – 4.1.4:

1) С какими из перечисленных реагентов реагирует каждое из карбонильных соединений? Напишите структурные формулы продуктов возможных реакций [кроме реагента (д)]:

Соединение	Реагент
1. уксусный альдегид	а) 2,4-динитрофенилгидразин
2. ацетон	б) гидросульфит натрия
3. ацетофенон	в) гидроксилламин
4. бензальдегид	г) метиламин
5. циклогексанон	д) фуксинсернистая кислота

4.2. РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ АЛЬДЕГИДОВ

4.2.1. Окисление альдегидов хромовой смесью

Альдегиды легко окисляются до соответствующих карбоновых кислот многими окислителями.

Сильные окислители, например, хромовая смесь окисляет не только альдегиды, но и другие соединения, например, спирты, фенолы и амины.

По сравнению с альдегидами, карбоновые кислоты и их производные не вступают в реакцию, а окисление кетонов протекает в более жестких условиях и сопровождается расщеплением связи углерод-углерод.

Выполнение работы

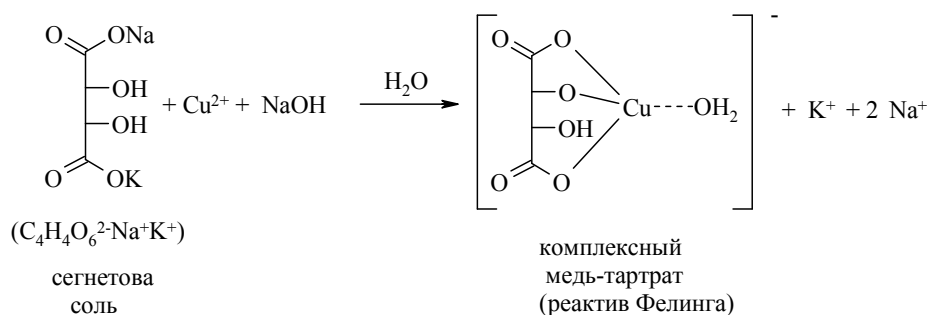
Реактивы	Исследуемые альдегиды	Вещества для сравнения	Вещества для холостого опыта
дихромат калия (5% р-р), серная кислота (конц.)	В1: формалин	бутанол-1	ацетон, этилацетат
	В2: бензальдегид	бензиловый спирт	ацетофенон, бензойная кислота
	В3: формалин (водный р-р формальдегида)	этанол	ацетон, уксусная кислота

В четыре пробирки наливают по 2-5 капель 5% раствора дихромата калия и далее (осторожно) – по 2 капли концентрированной серной кислоты. К полученному реагенту добавляют по 5 капель исследуемых веществ (1-альдегид, 2-спирт, 3-кетон, 4-карбоновую кислоту или сложный эфир), осторожно встряхивая после добавления каждой капли. Признаком протекания реакции является изменение окраски раствора (пробирки 1 и 2). В пробирках 3 и 4 окраска реагента не меняется (холостые опыты).

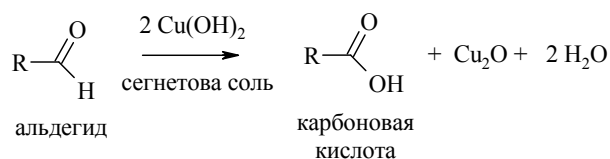
4.2.2. Окисление альдегидов реактивом Фелинга

Альдегиды окисляются такими мягкими окислителями, как ионы Ag^+ и Cu^{2+} .

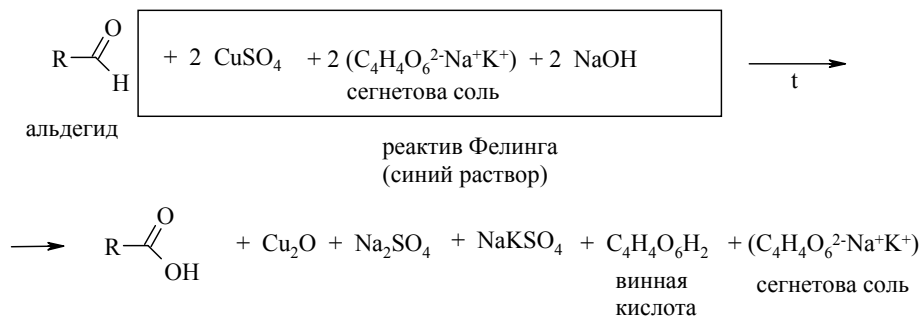
Реактив Фелинга представляет собой комплексное соединение меди(II) с винной кислотой, который готовят непосредственно перед употреблением путем смешивания растворов солей меди, сегнетовой соли (натрий-калий тартрата) и щелочи:



Реактив Фелинга используют вместо гидроксида меди(II) для того, чтобы перевести ионы меди в раствор, что облегчает протекание окислительно-восстановительной реакции. Уравнение реакции в упрощенном виде:



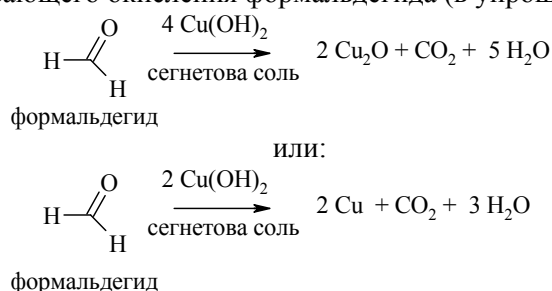
Полное уравнение реакции (для ознакомления):



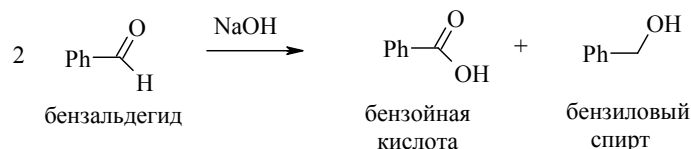
Признаком протекания окислительно-восстановительной реакции является образование кирпично-красного осадка оксида меди(I).

При использовании в этой реакции формальдегида (в виде водного раствора – формалина) реакция протекает более глубоко. Поскольку формальдегид является сильным восстановителем, то можно наблюдать восстановление оксида меди(I) до металлической меди («медное зеркало» на стенках пробирки). Следует отметить, что при использовании избытка реактива Фелинга первоначально образующаяся муравьиная кислота (формиат) способна далее окисляться до CO_2 и H_2O (реакция сопровождается выделением газа).

Схемы реакций исчерпывающего окисления формальдегида (в упрощенном виде):



В отличие от оксида серебра, соединения двухвалентной меди не окисляют ароматические альдегиды, поскольку в условиях теста (щелочная среда, нагревание) последние легче вступают в реакцию диспропорционирования (реакция Канниццаро):



Выполнение работы

Реактивы	Исследуемое вещество	Вещества для холостого опыта
раствор сульфата меди(II) (р-р 1), раствор сегнетовой соли (р-р 2)	формалин	бензальдегид бутанол-1

Приготовление реактива Фелинга:

раствор 1 (3,5 г медного купароса в 50 мл воды)

раствор 2 (17,3 г калий-натрий тартрата и 6 г NaOH в 50 мл воды).

При смешивании равных объемы растворов 1 и 2 получают **реактив Фелинга** в виде темно-синей жидкости.

В три пробирки помещают по 0,05 г исследуемых веществ (в первую – альдегид алифатического ряда, во вторую – бензальдегид и в третью – спирт или кетон). Затем в каждую пробирку добавляют 2-3 мл свежеприготовленного реактива Фелинга и пробирки нагревают 5 минут на кипящей водяной бане. Результат теста является положительным (первая пробирка), если выпадает кирпично-красный осадок оксида меди(I).

Во второй и третьей пробирках выпадение осадка оксида меди(I) не наблюдается, при длительном нагревании смесь может потемнеть или приобрести зеленоватый оттенок.

Вопросы к работам 4.2.1 – 4.2.2:

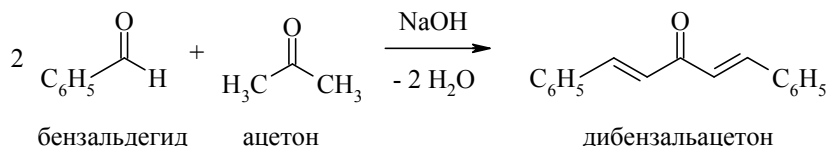
1) С какими из перечисленных реагентов взаимодействует каждое из приведенных ниже карбонильных соединений? Напишите уравнения возможных реакций, укажите условия их протекания:

Соединение	Реагент
1. уксусный альдегид	а) хромовая кислота
2. ацетон	б) гидроксид меди(II)
3. ацетофенон	в) оксид серебра(I)
4. бензальдегид	г) реактив Фелинга
5. циклогексанон	д) перманганат калия

4.3. РЕАКЦИИ ЕНОЛЬНЫХ ФОРМ

4.3.1. Образование дибензальацетона (альдольно-кетоновая конденсация)

Характерной реакцией енольных форм является альдольно-кетоновая конденсация. Так, при смешивании ацетона и бензальдегида в мольном соотношении 1:2 в присутствии основания протекает следующая реакция:



Выполнение работы

Реактивы	Исследуемые вещества
гидроксид натрия (10%- р-р), спирт	ацетон, бензальдегид

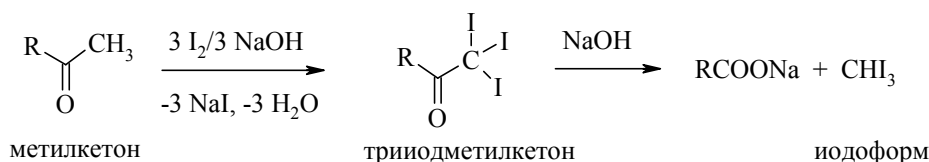
В широкую пробирку помещают 7,5 мл 10%-го водного раствора гидроксида натрия и 6 мл спирта. При непрерывном встряхивании пробирки прибавляют смесь 0,8 мл бензальдегида и 0,3 мл ацетона. Через некоторое время смесь начинает мутнеть за счет образования желтого хлопьевидного осадка дибензальацетона.

Вопросы (знаком «*» отмечены вопросы повышенной сложности):

- 1) Напишите формулу еноля ацетона, образующегося в ходе проделанного опыта.
- 2) Укажите метиленовую и карбонильную компоненты в проделанном опыте.
- 3) Напишите структурную формулу продуктов реакции бензальдегида и ацетона в присутствии щелочи в соотношении 1:1.
- 4)* Укажите соединения, которые вступают в альдольную реакцию (самоконденсацию): этанол, ацетон, пропаналь, циклогексанон, ацетофенон. Укажите условия проведения альдольных реакций, напишите структурные формулы продуктов.

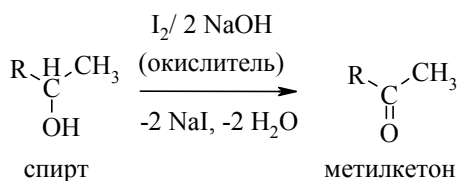
4.3.2. Иодоформная реакция

При действии иода в щелочной среде на метилкетоны происходит исчерпывающее иодирование, и триодметилкетоны расщепляются с выделением иодоформа:



Признак протекания реакции: образование тяжелого желтоватого осадка иодоформа.

Эту реакцию дают не только метилкетоны, но и спирты, способные при окислении образовывать ацетильную группу CH_3CO :



Образующийся метилкетон в условиях реакции далее реагирует с образованием иодоформа (см. уравнение реакции для метилкетона).

Соединения, не содержащие CH_3CO - или CH_3CHOH групп, не вступают в иодоформную реакцию.

Выполнение работы

Реактивы	Исследуемые вещества
иод (в водном р-ре иодида калия), гидроксид натрия (10% р-р)	В1: ацетон, пропанол-2
	В2: ацетофенон, бутанол-2
	В3: окись мезитила $[(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{COCH}_3]$, этанол

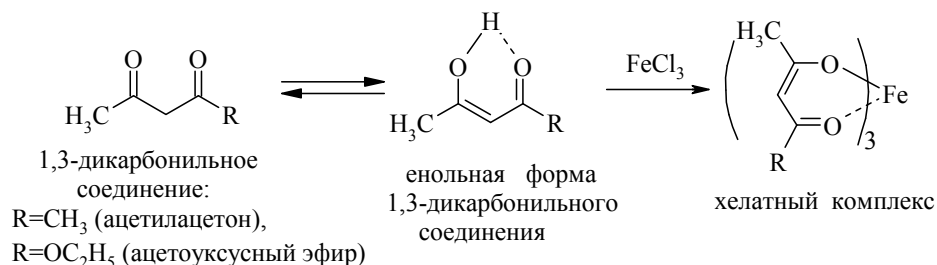
В две пробирки наливают по 1 мл воды и добавляют по капле исследуемых веществ: в первую пробирку метилкетон, во вторую – бутанол-2 или пропанол-2. В каждую пробирку при постоянном встряхивании вносят по 2 капли раствора иода в иодиде калия и по каплям – 10% раствор NaOH . При этом окраска иода исчезает, и в двух пробирках выделяется обильный осадок иодоформа (образование осадка на холоде характерно для ацетона, для других соединений требуется выдерживание реакционной смеси при комнатной температуре или ее нагревание).

Вопросы (знаком «*» отмечены вопросы повышенной сложности):

- 1) Укажите соединения, которые вступают в иодоформную реакцию: этанол, ацетон, пропанол-1, циклопентанон, ацетофенон, гексанол-2. Напишите схемы реакций, на одном примере рассмотрите механизм.
- 2)*Предложите структурную формулу продукта реакции иодирования циклогексанона избытком иода в щелочной среде.
- 3) Почему для растворения иода используют водный раствор иодида калия?

4.3.3. Реакция устойчивых енольных форм с хлоридом железа(III)

1,3-Дикарбонильные соединения образуют устойчивые енольные формы, которые можно обнаружить реакцией с хлоридом железа(III), поскольку енолы образуют с ионами железа(III) окрашенные хелатные комплексы:



Для проведения данной реакции предпочтительно использовать спиртовые, а не водные растворы реагентов.

Выполнение работы

Реактив	Исследуемые вещества	Вещества для холостого опыта
хлорид железа(III) (3% р-р в метаноле)	В1,2: ацетилацетон (пентандион-2,4)	ацетон
	В3: ацетоуксусный эфир (этил-3-оксобутаноат)	ацетофенон

В две пробирки вносят по 1 мл метанола и по капле исследуемых веществ: в первую – 1,3-дикарбонильное соединение, во вторую – кетон. В каждую пробирку добавляют по три капли 3% раствора хлорида железа(III) в метаноле. Появление желто-красной (реже сине-зеленой) окраски указывает на наличие устойчивой енольной формы у исследуемого соединения.

Вопросы:

- 1) В чем сходство между взаимодействием фенола и ацетоуксусного эфира с хлоридом железа?
- 2) Напишите схемы образования и структурные формулы комплексных соединений, образующихся в

результате следующих реакций:

а) ацетилацетон (пентан-2,4-дион) + хлорид никеля(II)

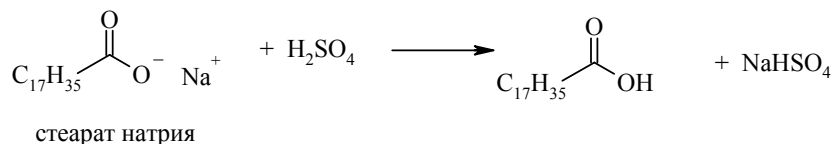
б) 1,3-дифенилпропан-1,3-дион + хлорид железа(III)

5. РЕАКЦИИ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

5.1. ВЫДЕЛЕНИЕ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ ИЗ ИХ СОЛЕЙ И ТЕСТ НА РАСТВОРИМОСТЬ

Карбоновые кислоты вытесняются из их солей более сильными минеральными кислотами, например, серной, соляной и др.

5.1.1. Выделение стеариновой кислоты из мыла (B1)



Выполнение работы

Реактив	Исследуемое вещество
серная кислота (20% р-р)	стеарат натрия (хозяйственное мыло)

В широкой пробирке растворяют при нагревании 1 г хозяйственного мыла в минимальном количестве дистиллированной воды (5-6 мл) и с помощью универсальной индикаторной бумаги определяют pH полученного раствора.

С помощью мерных цилиндра или пробирки отмеряют 5 мл 20% раствора серной кислоты.

Пробирку с раствором мыла погружают в кипящую водяную баню так, чтобы примерно 1/3 содержимого пробирки была выше уровня воды в бане, и добавляют в нее порциями 20% раствор серной кислоты. При этом выделяется свободная стеариновая кислота, которая всплывает, а водный слой становится прозрачным (на это уходит примерно 3-4 мл разбавленной серной кислоты). **Запишите объем раствора кислоты, использованной в реакции.** После полного разделения слоев, пробирку вынимают из бани и доливают в нее столько воды, чтобы уровень содержимого поднялся почти до самого верхнего края пробирки. После этого пробирку погружают в стакан с холодной водой. Затвердевшую стеариновую кислоту переносят шпателем в другую пробирку и 3 раза промывают водой (добавляют 2-3 мл воды, смесь нагревают при встряхивании, затем охлаждают и воду сливают). Полученную стеариновую кислоту используют в опыте 5.1.3.

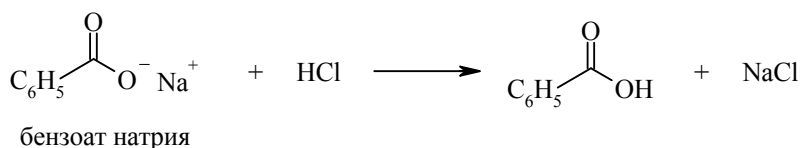
Вопросы:

1) Каково значение pH раствора мыла? Почему?

2) Заполните таблицу. Поясните, почему мольное соотношение реагирующих веществ в вашем эксперименте отличается от такового по уравнению реакции:

Исходные вещества		Требуемые по методике количества		Мольное соотношение n(стеарата) : n(H ₂ SO ₄) = 1 : ...		Пояснение
формула, название, плотность (для жидких)	M	г (мл) (m = ρ·V)	моль (n = m/M)	по методике	по уравнению	

5.1.2. Выделение бензойной кислоты из бензоата натрия (B2)



Выполнение работы

Реактив	Исследуемое вещество
соляная кислота (10% р-р)	бензоат натрия

В небольшом стакане растворяют 1 г бензоата натрия в 5-6 мл дистиллированной воды. Определяют pH раствора с помощью универсальной индикаторной бумаги.

С помощью мерного цилиндра отмеряют 10 мл 10% соляной кислоты.

Раствор бензоата натрия подкисляют разбавленной соляной кислотой до тех пор, пока бензойная кислота не перестанет выделяться в виде кристаллов, при этом pH содержимого стаканчика должен быть около 3. **Отметьте, какое количество кислоты осталось в цилиндре и запишите объем кислоты, пошедшей на реакцию.**

Кристаллы отфильтровывают с использованием водоструйного насоса (см. работу «Очистка органического вещества перекристаллизацией») и промывают на фильтре несколькими порциями холодной воды.

Полученную бензойную кислоту используют в опыте 5.1.3.

Вопросы:

- 1) Каково значение pH раствора бензоата натрия? Объясните.
- 2) Заполните таблицу. Поясните, почему мольное соотношение реагирующих веществ в вашем эксперименте отличается от такового по уравнению реакции:

Исходные вещества		Требуемые по методике количества		Мольное соотношение n(бензоата) : n(HCl) = 1 : ...		Пояснение
формула, название, плотность (для жидких)	M	г (мл) (m = ρ · V)	моль (n = m/M)	по методике	по уравнению	

5.1.3. Тест на растворимость карбоновых кислот

Низшие карбоновые кислоты растворимы в воде. С ростом молекулярной массы растворимость в воде уменьшается. Высшие карбоновые кислоты хорошо растворяются в неполярных и слабополярных растворителях, а также в растворах щелочей (за счет образования солей). Карбоновые кислоты вытесняют CO₂ из гидрокарбоната натрия.

Выполнение работы

Реактивы	Исследуемые вещества	Вещество для холостого опыта
гидроксид натрия (10% р-р), гидрокарбонат натрия (насыщ. р-р), этанол	В1: стеариновая кислота	парафин
	В2: бензойная кислота	

Полученную в предыдущем опыте стеариновую или бензойную кислоту делят на равные порции и помещают в три пробирки. В две пробирки из трех добавляют примерно по 1 мл воды (**количество воды должно быть примерно в 2 раза больше количества кислоты**). При этом образуется взвесь. Добавляют: в одну пробирку 5-6 капель 10% раствора гидроксида натрия, в другую – насыщенный раствор гидрокарбоната натрия. В третью (без воды) – добавляют этанол и пробирки встряхивают.

В первых двух пробирках наблюдается растворение осадка. Растворимость в этаноле (третья пробирка) зависит от природы кислоты (отметьте наблюдения и дайте пояснения).

Параллельно проводят холостые опыты: исследуют растворимость углерода (парафина): а) в воде и растворе гидроксида натрия (одна пробирка), б) в этаноле (вторая пробирка).

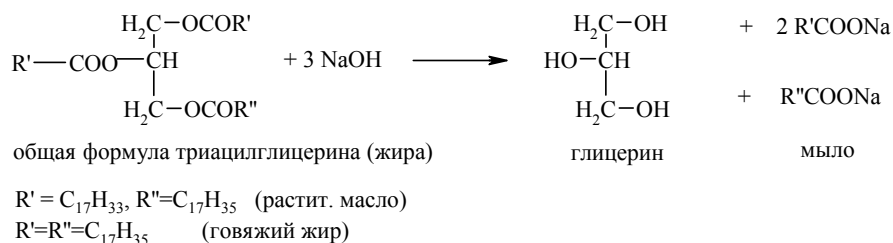
Вопросы:

- 1) Сравните растворимость в воде уксусной и стеариновой кислот.
- 2) Сравните отношение уксусной кислоты и фенола к NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃. Чем обусловлены сходства и различия?

5.2. ПОЛУЧЕНИЕ МЫЛА И ИССЛЕДОВАНИЕ ЕГО СВОЙСТВ

5.2.1. Омыление жиров

Жиры являются сложными эфирами глицерина и высших (жирных) карбоновых кислот. При действии щелочи происходит реакция гидролиза (омыления):



Выполнение работы

Реактивы	Исследуемые вещества
гидроксид натрия (50% р-р), хлорид натрия (горячий насыщенный р-р)	В1: растительное масло В2: говяжий жир

В небольшую фарфоровую чашку помещают около 3 г жира и 6-7 мл 50% раствора щелочи. Чашку закрепляют над плиткой с помощью кольца и нагревают в течение 20-30 минут до слабого кипения, часто перемешивая палочкой. Время от времени в смесь подливают дистиллированную воду, поддерживая первоначальный объем смеси.

Через 15-20 минут проверяют полноту омыления: несколько капель смеси отбирают в пробирку, добавляют 5 мл дистиллированной воды и нагревают в пламени спиртовки до кипения. Если проба нацело растворяется, то омыление считается законченным. В противном случае продолжают нагревать смесь в фарфоровой чашке еще несколько минут, и снова проверяют полноту омыления.

После завершения процесса омыления, в чашку добавляют при перемешивании палочкой 10-15 мл горячего насыщенного раствора хлорида натрия (готовится самостоятельно!), после чего дают смеси отстояться и остыть. При этом всплывает слой мыла, затвердевающий при охлаждении. Его отделяют и используют в дальнейших опытах (5.2.2).

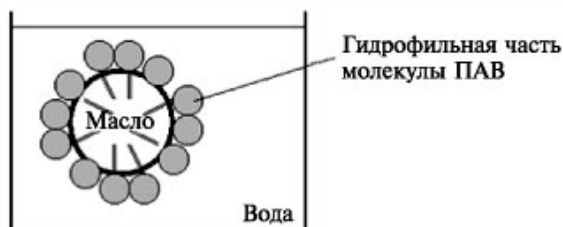
Вопросы:

1) Заполните таблицу. Поясните, почему мольное соотношение реагирующих веществ в вашем эксперименте отличается от такового по уравнению реакции:

Исходные вещества		Требуемые по методике количества		Мольное соотношение $n(\text{жира}) : n(\text{NaOH}) = 1 : \dots$		Пояснение
формула, название, плотность (для жидких)	M^{10}	г (мл) ($m = \rho \cdot V$)	моль ($n = m/M$)	по методике	по уравнению	

5.2.2. Исследование эмульгирующей способности мыла

Мыло является поверхностно-активным веществом (ПАВ). При добавлении мыла к системе двух несмешивающихся жидкостей (например, воды и масла), оно адсорбируется на границе раздела фаз. Это приводит к снижению поверхностного натяжения и, следовательно, повышению устойчивости эмульсий, что лежит в основе солюбилизирующего действия моющих средств.



Выполнение работы

Реактивы	Исследуемое вещество
масло (растительное или)	мыло (из опыта 5.2.1)

¹⁰ При расчете молярной массы жира условно примите, что говяжий жир состоит из так называемого тристеароилглицерина (тристеарин) – сложного эфира глицерина и стеариновой кислоты; а растительное (подсолнечное) масло – из сложного эфира глицерина, одного остатка стеариновой кислоты и двух остатков олеиновой кислоты.

0,1-0,2 г Мыла помещают в пробирку, добавляют дистиллированную воду (6-8 мл) и растворяют при нагревании и встряхивании. Затем охлаждают.

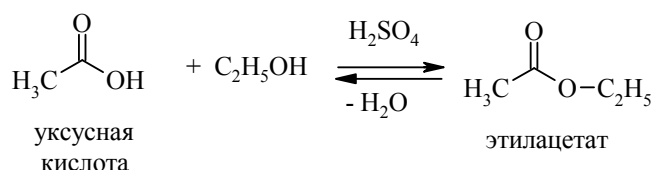
В две другие пробирки помещают по 1-2 капли масла или керосина и добавляют в одну пробирку 2 мл воды (холостой опыт), в другую – 2 мл раствора мыла. Пробирки сильно встряхивают и ставят в штатив.

В первой пробирке эмульсия содержит довольно крупные капли масла и при стоянии быстро расслаивается. Эмульсия во второй пробирке, содержащая мыло, по виду похожа на молоко и содержит очень мелкие капли масла и более устойчива.

Вопросы:

- 1) Чем обусловлена моющая способность мыла?
- 2) Объясните, почему моющая способность мыла резко снижается в жесткой воде.
- 3) Из чего получают мыло?

5.3. ПОЛУЧЕНИЕ ЭТИЛАЦЕТАТА (РЕАКЦИЯ ЭТЕРИФИКАЦИИ)



Выполнение работы

Реактивы
уксусная кислота, этанол, серная кислота (конц.), гидрокарбонат натрия (10% р-р), хлорид кальция (насыщ. р-р), хлорид кальция (безв.)

В круглодонную колбу объемом 25-50 мл, снабженную обратным холодильником, помещают 4 мл этанола (95%), 5 мл ледяной уксусной кислоты, 0,5 мл концентрированной серной кислоты, вносят несколько центров кипения и кипятят в течение 30 минут. Затем собирают прибор для перегонки (см. работу «Очистка органического вещества перегонкой») и отгоняют все летучие продукты (внимание! Не отгонять досуха! В качестве приемника использовать пробирку). К полученному дистилляту добавляют 2 мл 10% раствора гидрокарбоната и встряхивают. Водный слой (нижний) отделяют с помощью пипетки и отбрасывают, оставшийся органический слой аналогичным способом промывают насыщенным раствором хлорида кальция и сушат безводным хлоридом кальция. Сушитель отделяют и остаток перегоняют (Т. кип. 74-76°C).

Вопросы:

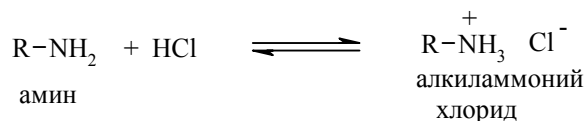
- 1) Как называется проведенная Вами реакция?
- 2) Предложите еще два метода получения сложных эфиров.
- 3) Заполните таблицу. Поясните, почему мольное соотношение реагирующих веществ в вашем эксперименте отличается от такового по уравнению реакции:

Исходные вещества	Требуемые по методике количества			Мольное соотношение $n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) : n(\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}) = 1 : \dots$		Пояснение
	М	Мл; г ($m = \rho \cdot V$)	моль ($n = m/M$)	по методике	по уравнению	
формула, название, плотность						

6. РЕАКЦИИ АМИНОВ И АМИНОКИСЛОТ

6.1. ТЕСТ НА РАСТВОРИМОСТЬ АМИНОВ

Низшие алифатические амины растворяются в воде и спиртах. Высшие алифатические и ароматические амины нерастворимы в воде (влияние углеводородного заместителя), но растворяются в кислотах (проявление основных свойств):



Выполнение работы

Реактивы	Исследуемое вещество
соляная кислота (конц.), серная кислота, (20% р-р), гидроксид натрия, (20% р-р)	анилин

В двух пробирках встряхивают по 3-4 капли анилина с 1-1,5 мл воды. Анилин в воде не растворяется. В одну пробирку при встряхивании по каплям добавляют концентрированную соляную кислоту до получения гомогенного раствора. В полученный раствор прикапывают разбавленный раствор щелочи. до помутнения жидкости вследствие выделения капель анилина

В другую пробирку с анилином добавляют по каплям разбавленную серную кислоту, при этом образуется кристаллический осадок.

Вопросы:

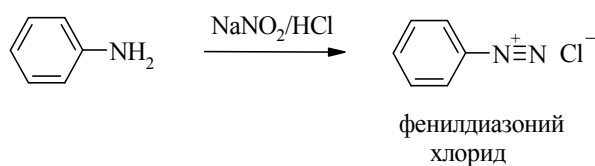
- 1) Сравните растворимость в воде метиламина и анилина. Чем обусловлены различия?
- 2) Напишите уравнение реакции метиламина с водой.
- 3) Какое значение рН (приблизительно) имеет водный раствор метиламина?

6.2. РЕАКЦИЯ ДИАЗОТИРОВАНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ

Реакция диазотирования – образование солей диазония при взаимодействии первичных аминов с азотистой кислотой. Она особенно характерна для аминов ароматического ряда. Поскольку соли арилдиазония достаточно устойчивы, именно они нашли широкое применение в органическом синтезе. Так, реакция азосочетания солей диазония, приводящая к образованию окрашенных продуктов (красителей), используется в производстве красок, а также в аналитической химии в качестве теста на первичную ариламино-группу (или нитрит-анион). Реакция азосочетания солей арилдиазония протекает по механизму электрофильного ароматического замещения. В этом превращении электрофилом служит соль диазония (**диазокомпонент**), а в качестве так называемого **азокомпонента** выступает активированный ароматический субстрат, содержащий в ядре электронодонорную группу (ОН или NH₂). Реакцию азосочетания солей диазония с фенолами обычно проводят в щелочной среде, а с аминами – в слабокислой.

Окраска азосоединений обусловлена наличием в молекуле хромофорной азо-группы –N=N–. В процессах окраски текстильных изделий для прочного соединения с волокнами ткани необходимо наличие в молекуле азокрасителя групп кислого (-ОН, -SO₃H) или основного (-NH₂) характера. Красители с такими группами способны образовывать с амфотерными белками шерсти или шелка прочные солеобразные соединения. Растительные волокна, состоящие из целлюлозы (хлопок, лен), удерживают азокраситель обычно менее прочно. На цвет красителя сильно влияют число и природа функциональных групп в его молекуле.

6.2.1. Диазотирование анилина



Выполнение работы

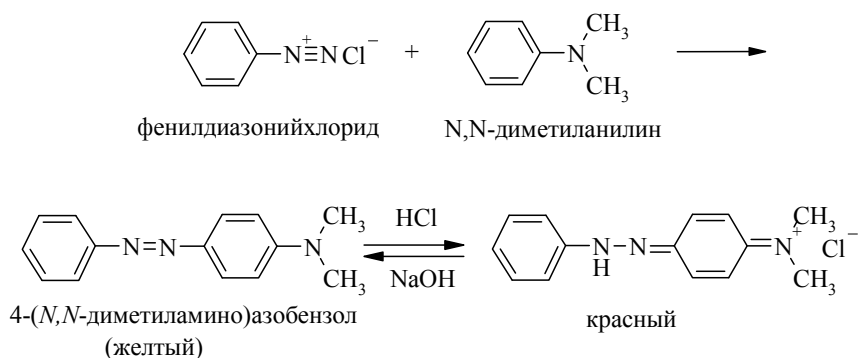
Реактивы	Исследуемое вещество
соляная кислота (конц.), нитрит натрия (0,5 н р-р),	анилин

иодкрахмальная бумажка

В пробирку помещают 1 каплю анилина, 8 капель воды и 2 капли концентрированной соляной кислоты (анилин должен раствориться, а pH раствора составлять около 3). Пробирку охлаждают во льду. К полученному раствору при встряхивании добавляют 6-8 капель 0,5 н раствора нитрита натрия. Через 1-2 минуты наносят каплю смеси на иодкрахмальную бумажку, и если она не окрашивается в синий цвет (отрицательная проба на свободную азотистую кислоту), добавляют еще каплю нитрита натрия и повторяют пробу с иодкрахмальной бумажкой. Так делают до тех пор, пока проба на свободную азотистую кислоту не станет положительной.

Полученный почти прозрачный раствор хлорида фенилдиазония оставляют во льду до проведения опытов 6.2.2 – 6.2.3, 6.2.5.

6.2.2. Образование азокрасителя в реакции соли фенилдиазония с *N,N*-диметиланилином



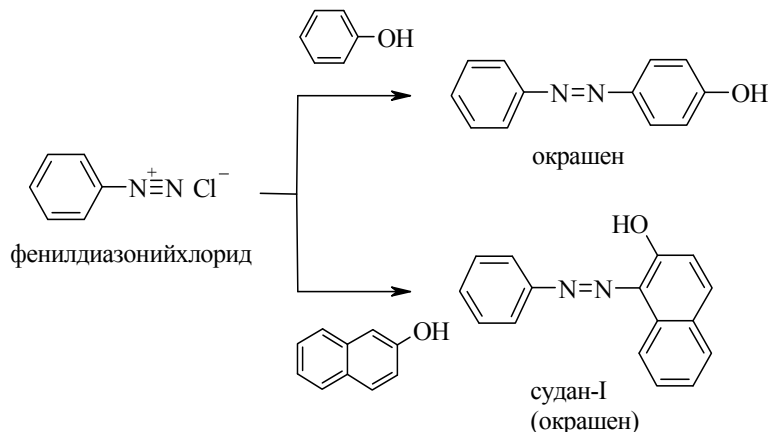
Выполнение работы

Реактивы	Исследуемое вещество
соляная кислота (конц.), <i>N,N</i> -диметиланилин, ацетат натрия (насыщ.)	раствор соли фенилдиазония (из опыта 6.2.1)

В пробирку помещают 1 мл воды, вносят 1 каплю диметиланилина и при встряхивании прикапывают концентрированную соляную кислоту (при этом анилин переходит в раствор). Полученный прозрачный раствор охлаждают ледяной водой, добавляют к нему приготовленный раствор фенилдиазонийхлорида (опыт 6.2.1), 1 мл насыщенного раствора ацетата натрия и встряхивают. Выделяются коричневатожелтые хлопья 4-(*N,N*-диметиламино)азобензола.

Несколько капель этой суспензии смешивают в пробирке с 5-7 мл воды. Образуется желтый раствор, который при подкислении краснеет (образуется соль, в которой заряд делокализован, причем катион имеет хиноидное строение), а при подщелачивании снова желтеет.

6.2.3. Образование азокрасителей в реакции соли фенилдиазония с фенолом или β -нафтолом



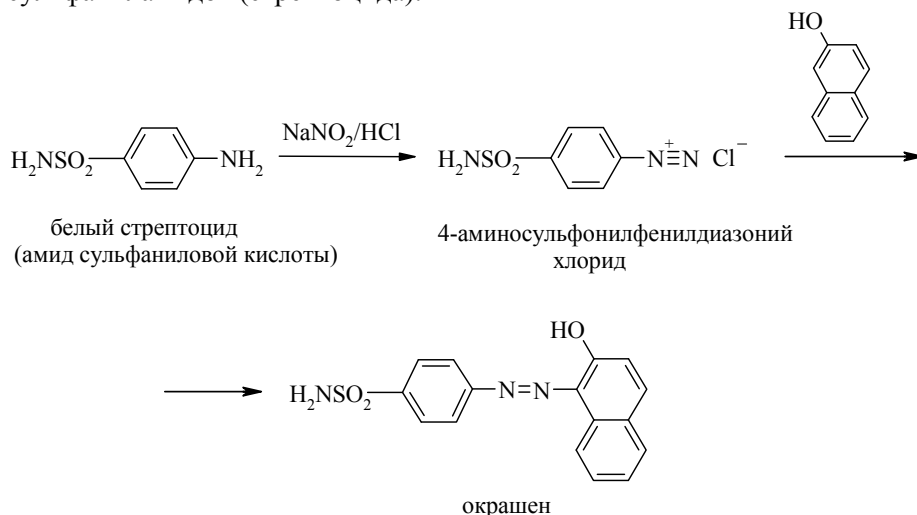
Выполнение работы

Реактивы	Исследуемое вещество
В1: фенол (р-р в 10% NaOH)	раствор соли фенилдиазония

К нескольким каплям раствора фенола или β -нафтола в 10% гидроксида натрия добавляют примерно равный объем раствора соли фенилдиазония. Немедленно появляется интенсивная оранжевая окраска, а в пробирке, содержащей β -нафтол, выделяется обильный оранжевый осадок.

6.2.4. Диазотирование стрептоцида и образование красителя с β -нафтолом

Белый стрептоцид содержит свободную аминогруппу, поэтому вступает в реакцию диазотирования. Реакцию образующейся соли арилдиазония с β -нафтолом можно использовать для определения сульфаниламидов (стрептоцида).



Выполнение работы

Реактивы	Исследуемое вещество
соляная кислота (2 н р-р), нитрит натрия (0,5 н р-р), иодкрахмальная бумажка, β -нафтол (в 10% NaOH)	белый стрептоцид

Небольшую крупинку белого стрептоцида помещают в пробирку и прибавляют 3-4 капли 2 н соляной кислоты при встряхивании до растворения стрептоцида. Пробирку охлаждают льдом и прибавляют 1-2 капли 0,5 н раствора нитрита натрия. Через 1-2 минуты наносят каплю смеси на иодкрахмальную бумажку, и если она не окрашивается в синий цвет (отрицательная проба на свободную азотистую кислоту), добавляют еще каплю нитрита натрия и повторяют пробу с иодкрахмальной бумажкой. Так делают до тех пор, пока проба на свободную азотистую кислоту не станет положительной.

К полученному раствору добавляют несколько капель щелочного раствора β -нафтола. Образуется краситель интенсивного оранжево-красного цвета.

6.2.5. Окраска ткани азокрасителями

Выполнение работы

Реактивы, материалы	Исследуемое вещество
фенол (р-р в 10% NaOH), β -нафтол (р-р в 10% NaOH), ацетат натрия (насыщ. р-р), белая х/б ткань	раствор соли фенилдиазония (из опыта 6.2.1),

Щелочные растворы фенола и β -нафтола помещают в стакан, разбавляют в 3-5 раз водой и с помощью пинцета погружают в них на несколько минут полоски белой ткани.

За это время в отдельный стакан отливают 5-10 мл холодного раствора фенилдиазония, помещают в него 1-2 кусочка льда и добавляют 1-2 мл насыщенного раствора ацетата натрия.

Пропитанные щелочными растворами полоски ткани извлекают, слегка отжимают в чашке Петри с помощью пинцета и погружают в подготовленный раствор соли диазония. При этом полоски ткани ярко окрашиваются. Через 5-6 минут их вынимают, хорошо промывают в воде и сушат. Краситель фиксируется на ткани.

Вопросы к работам 6.2.1-6.2.5 (знаком «*» отмечен вопрос повышенной сложности):

- 1) Какие реакции называются реакциями диазотирования и азосочетания?
- 2)*Почему соли арилдиазония более устойчивы по сравнению с аналогичными солями алкилдиазония?
- 3) Где используется реакция азосочетания?
- 4) Чем обусловлена окраска вещества? Как связана окраска красителя со строением его молекулы? *Что такое хромофор, аукохром?

6.3. ОБРАЗОВАНИЕ ИМИНОВ

Образование иминов в реакции с карбонильными соединениями характерно для первичных аминов:



6.3.1. Образование бензальанилина

Выполнение работы

Реактивы	Исследуемое вещество
бензальдегид, этанол	анилин

В пробирку помещают 2-3 капли бензальдегида, 2-3 капли анилина и оставляют на 10-15 минут. К реакционной смеси добавляют 5 капель этанола и при необходимости охлаждают до выпадения желтых кристаллов имина.

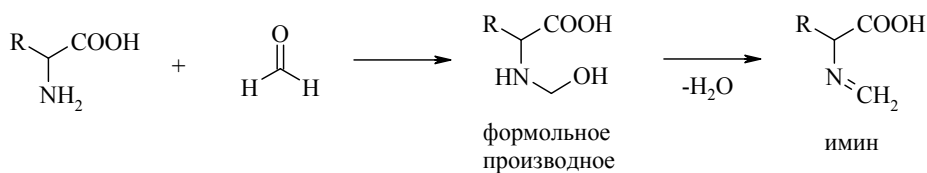
Вопросы:

- 1) Напишите формулы продуктов реакций метиламина с бензальдегидом, ацетоном.

6.3.2. Реакция аминокислот с формальдегидом

При взаимодействии аминокислоты с формальдегидом протекает реакция с участием первичной аминогруппы аминокислоты и образуются имин.

Реакция протекает через промежуточное образование относительно устойчивых продуктов присоединения к карбонильной группе формальдегида – так называемых формольных производных:



Поскольку водный раствор аминокислоты (амфотерное соединене) имеет значение pH, близкое к 7, а в ходе реакции по аминогруппе основный центр исчезает, то протекание реакции сопровождается понижением pH.

Эта реакция лежит в основе количественного определения α-аминокислот методом формольного титрования (метод Серенсена).

Выполнение работы

Реактивы	Исследуемое вещество	Вещество для холостого опыта
формалин (40% р-р формальдегида), индикатор метиловый красный (или феноловый красный)	глицин	винная кислота

В одну пробирку наливают 5 капель 1%-го раствора глицина, а в другую – раствор винной кислоты. В

каждую пробирку прибавляют по 1 капле индикатора **метилового красного**. В пробирке с аминокислотой раствор окрашивается в желтый цвет (нейтральная среда), в пробирке с винной кислотой (холостой опыт) – в красный цвет (кислая среда). Затем в каждую пробирку добавляют равный объем 40%-го раствора формальдегида (формалина). В пробирке с аминокислотой появляется красное окрашивание (кислая среда), в пробирке с винной кислотой окраска индикатора не меняется.

[При использовании индикатора **фенолового красного** в пробирке с аминокислотой раствор окрашивается в оранжевый цвет (нейтральная среда), в пробирке с винной кислотой (холостой опыт) – в желтый цвет (кислая среда). После добавления формалина в пробирке с аминокислотой появляется желтое окрашивание (кислая среда), в пробирке с винной кислотой окраска индикатора не меняется.]

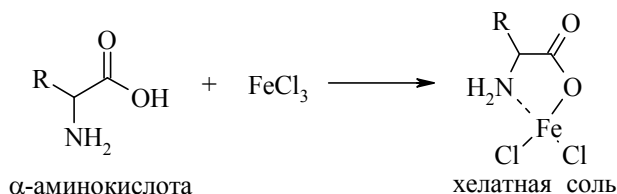
Вопросы:

- 1) Изобразите формулу внутренней соли, в виде которой глицин существует в твердом виде. В каких формах находится глицин при pH, близких к 7, больше 9, меньше 5?
- 2) Напишите реакцию между глицином и бензальдегидом.

6.4. РЕАКЦИИ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ С УЧАСТИЕМ α -АМИНОКИСЛОТ

6.4.1. Реакции α -аминокислот с хлоридом железа(III)

При действии хлорида железа(III) на водные растворы аминокислот образуются хелатные соли, окрашенные в красный цвет.



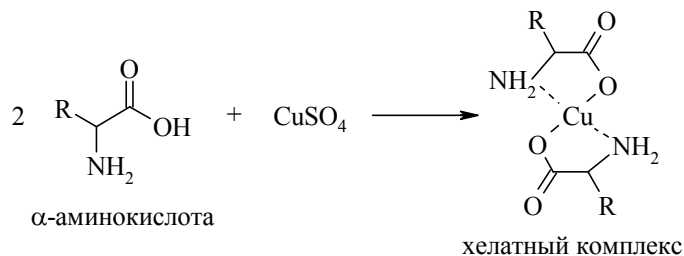
Выполнение работы

Реактивы	Исследуемое вещество	Вещество для холостого опыта
хлорид железа(III) (3% р-р), серная кислота (20% р-р)	глицин	уксусная кислота

В две пробирки наливают по 1 мл воды и помещают несколько кристаллов глицина и несколько капель уксусной кислоты соответственно. В каждую пробирку добавляют по капле 3%-го раствора хлорида железа(III). О присутствии α -аминокислоты свидетельствует возникновение красной окраски. При добавлении минеральной кислоты окраска раствора исчезает.

6.4.2. Реакции α -аминокислот с солями меди(II)

Аминокислоты дают с солями меди(II) ярко-синие хелатные комплексы. Реакцию обычно проводят в буферном растворе.



Выполнение работы

Реактивы	Исследуемое вещество	Вещество для холостого опыта
медный купорос, ацетат натрия	глицин	уксусная кислота

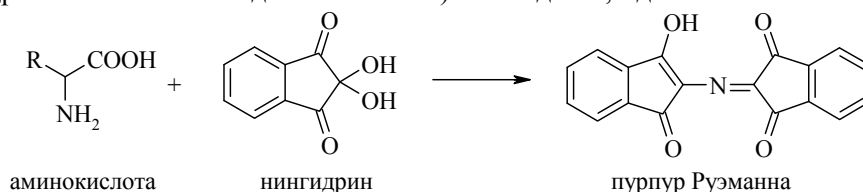
В две пробирки наливают по 1 мл воды и помещают несколько кристаллов глицина и несколько капель уксусной кислоты соответственно. В каждую пробирку вносят по кристаллу медного купороса и ацетата натрия. В пробирке, содержащей α -аминокислоту, раствор становится насыщенно-синим.

Вопросы к работам 6.4.1-6.4.2:

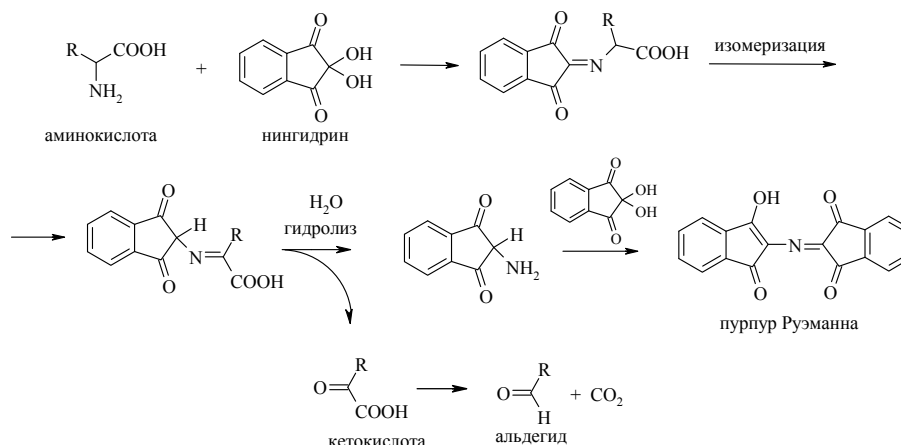
- 1) Являются ли реакции комплексообразования характерными для всех аминокислот, независимо от взаимного расположения функциональных групп?
- 2) Проведите параллель между реакциями комплексообразования α -аминокислот и вицинальных диолов.

6.5. РЕАКЦИЯ АМИНОКИСЛОТ С НИНГИДРИНОМ (РЕАКЦИЯ РУЭМАННА)

При нагревании растворов аминокислот с нингидрином (трикетогидринденгидратом) возникает сине-фиолетовое окрашивание. Химизм этого процесса довольно сложен и предполагает протекание каскада реакций. При этом наблюдаемое окрашивание обусловлено образованием нескольких веществ. Наиболее распространено мнение, что сине-фиолетовая окраска раствора возникает благодаря образованию пурпура Руэмманна – 2-(3-гидрокси-1-оксо-1*H*-инден-2-илимино)-2*H*-инден-1,3-диона:



Более детальное рассмотрение реакции (для ознакомления):



Реакция с нингидрином используется для визуального обнаружения α -аминокислот на хроматограммах (на бумаге, в тонком слое), а также для количественного колориметрического определения концентрации аминокислот по интенсивности окраски продукта реакции.

Похожее окрашивание с нингидрином появляется также в присутствии аммиака, β -аминокислот, первичных и вторичных алифатических аминов и их солей, а также пептидов. Однако реакции с этими соединениями осуществляются без выделения CO_2 . Нингидриновая реакция с выделением CO_2 специфична только для α -аминокислот.

Третичные алифатические амины, а также ароматические амины не реагируют с нингидрином подобным образом.

Выполнение работы

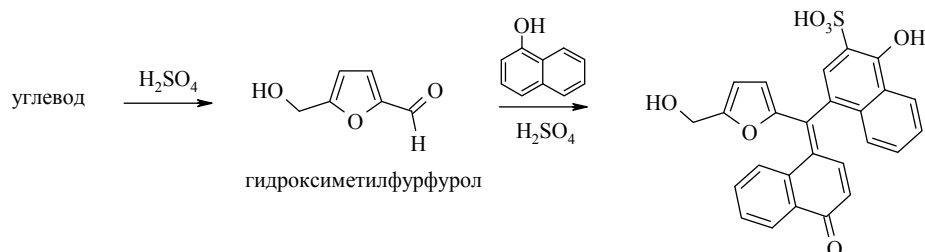
Реактив	Исследуемое вещество	Вещество для холостого опыта
нингидрин (0.03% р-р)	глицин	антраниловая кислота

В одну пробирку помещают 1 мл 1% водного раствора глицина, а во вторую – 1 мл раствора антранилиевой кислоты. В каждую пробирку добавляют каплю 0.03%-го раствора нингидрина. Смесь в пробирках нагревают до кипения. Появление **желтой, красной или сине-фиолетовой** окраски подтверждает присутствие алифатической аминокислоты.

7. РЕАКЦИИ ОКСИКАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ: УГЛЕВОДОВ И ОКСИКИСЛОТ

7.1. ОБЩАЯ РЕАКЦИЯ НА УГЛЕВОДЫ С α -НАФТОЛОМ (РЕАКЦИЯ МОЛИША)

При действии серной кислоты на различные углеводы происходит расщепление ди- и полисахаридов с последующей внутримолекулярной дегидратацией моносахаридов и образованием, среди прочих продуктов, гидроксиметилфурфуrolа. Последний вступает в реакцию конденсации с двумя молекулами α -нафтола, давая соединение хиноидной структуры. Оно подвергается сульфированию с образованием красно-фиолетового продукта. Цветную реакцию дают все углеводы, причем кетозы дают более ярко окрашенный продукт. Схема реакции (для ознакомления):



Описанная реакция очень чувствительна, и при недостаточно аккуратной работе даже случайно попавшие в пробирку волокна фильтровальной бумаги или пыль могут вызвать положительную реакцию с α -нафтолом.

Окрашенный продукт в реакции Молиша дают и некоторые соединения, не являющиеся индивидуальными углеводами, но содержащие углеводные структурные фрагменты. К таким соединениям относится, например, танин, содержащий в молекуле остаток глюкозы, а также гликопротеины (например, яичный альбумин).

Выполнение работы

Реактивы	Исследуемое вещество	Вещество для холостого опыта
α -нафтол (10% спиртовой р-р), серная кислота (конц.)	В1: глюкоза	винная кислота
	В2: сахароза	
	В3: крахмал	
	В4: целлюлоза	

Помещают в пробирку 0.5-1 мл воды и вносят в нее небольшое количество исследуемого углевода (например, несколько крупинок сахара или крахмала или маленький кусочек фильтровальной бумаги). К приготовленной смеси добавляют 2 капли спиртового раствора α -нафтола и, наклонив пробирку, осторожно приливают по стенке из пипетки 1-1.5 мл концентрированной серной кислоты. **Тяжелый слой кислоты должен опуститься на дно пробирки, почти не смешиваясь с водным слоем.** На границе слоев быстро образуется красно-фиолетовое кольцо. При взбалтывании смесь разогревается и окрашивается по всему объему, а при разбавлении ее водой выделяются окрашенные хлопья.

Параллельно по этой же методике продельвают опыт с винной кислотой. В отсутствие углеводов фиолетового кольца не образуется, однако жидкость может позеленеть или пожелтеть.

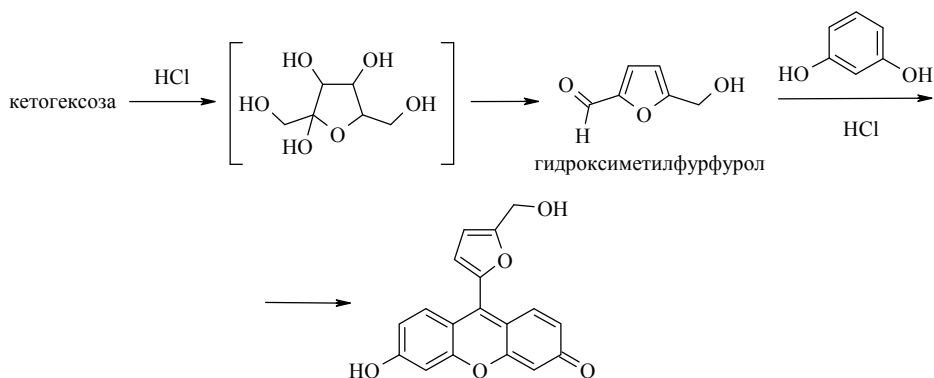
Вопросы:

- 1) Приведите схемы реакций гидролиза указанных сложных углеводов. Назовите промежуточные продукты.
- 2) Напишите реакцию образования гидроксиметилфурфуrolа из гексозы (альдозы).

7.2. РЕАКЦИЯ СЕЛИВАНОВА НА КЕТОЗЫ

Реакция Селиванова является вариантом общей реакции Молиша. При нагревании с соляной или серной кислотой гексозы образуют, наряду с другими веществами, гидроксиметилфурфуrol, который дает с резорцином оранжево-красный продукт конденсации. Кетозы в условиях опыта превращаются в гидроксиметилфурфуrol в 15-20 раз быстрее, чем альдозы, что и обуславливает быстроту появления окраски и ее большую интенсивность в растворах фруктозы и сахарозы. Эта реакция позволяет быстро обнаружить в смеси сахаров кетогексозы как в свободном, так и в связанном виде, поскольку в условиях проведения реакции дисахариды успевают частично гидролизиться, давая свободные моносахариды.

Схема реакции (для ознакомления):



Выполнение работы

Реактивы	Исследуемые вещества	Вещества для холостого опыта
реактив Селиванова (р-р 0,01 г резорцина в смеси 10 мл воды и 10 мл конц. соляной кислоты), соляная кислота (конц.)	В1: сахароза	глюкоза, крахмал
	В2: фруктоза	

В три пробирки помещают по 0,5-1 мл растворов сахарозы или фруктозы, глюкозы и крахмала. В каждую пробирку добавляют по 2 мл реактива Селиванова (раствор резорцина в смеси воды и соляной кислоты), после чего погружают все пробирки на 2 минуты в кипящую водяную баню. Появление в течение указанного времени ярко-красного окрашивания в одной из пробирок указывает на присутствие кетозы.

Вопросы (знаком «*» отмечен вопрос повышенной сложности):

- 1) Детализируйте схему образования гидроксиметилфурфуrolа из кетогексозы. *Почему это превращение в случае кетоз протекает быстрее, чем для альдоз?

7.3. ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ САХАРОВ С СОЛЯМИ МЕДИ(II) В ЩЕЛОЧНОМ РАСТВОРЕ

7.3.1. Доказательство наличия вицинальных гидроксильных групп

В молекулах углеводов имеются несколько расположенных рядом (вицинальных) гидроксильных групп, поэтому они образуют растворимые, интенсивно окрашенные и не разлагаемые щелочью комплексы – гликоляты меди.

Выполнение работы

Реактивы	Исследуемые вещества	Вещество для холостого опыта
гидроксид натрия (2 н р-р), сульфат меди(II) (2 н р-р)	глюкоза, фруктоза, сахароза	этиловый спирт

В три пробирки помещают по 1 капле 0,5 % растворов соответственно глюкозы, сахарозы, фруктозы, в четвертую – 0,5 мл этилового спирта. В каждую пробирку добавляют 6 капель 2 н раствора NaOH и 1 каплю раствора сульфата меди. В пробирках с глюкозой, фруктозой и сахарозой образующийся вначале голубой аморфный осадок гидроксида меди(II) при встряхивании немедленно растворяется, давая прозрачный ярко-синий раствор гликолята меди. Растворение гидроксида меди(II) указывает на наличие вицинальных гидроксильных групп в глюкозе, фруктозе и сахарозе. В пробирке с одноатомным спиртом осадок $\text{Cu}(\text{OH})_2$ не растворяется.

Полученные растворы комплексов меди(II) с углеводами сохраняют для следующего опыта (7.3.2).

7.3.2. Окисление восстанавливающих сахаров соединениями меди(II) (реакция Троммера)

Сахара, имеющие в циклической форме свободный гликозидный гидроксил, а в открытоцепной форме – свободную альдегидную или кето-группу (так называемые восстанавливающие сахара), при нагревании в щелочном растворе восстанавливают находящуюся в растворе производные Cu(II). При этом образуются соединения одновалентной меди (CuOH , Cu_2O) или металлическая медь, выделяющиеся в виде окрашенных

осадков. Сами же сахара при этом окисляются с образованием сложной смеси продуктов, состоящей преимущественно из оксикислот. Так, в продуктах реакции окисления глюкозы обнаруживаются не только глюконовая кислота, но и продукты ее деградации: глицериновая, гликолевая и муравьиная кислоты.

Аналогично реагируют и дисахариды, имеющие свободную гликозидную гидроксигруппу (например, лактоза). Дисахариды, не имеющие свободной гликозидной гидроксигруппы (например, сахароза), являются невосстанавливающими и не образуют окрашенного осадка при нагревании.

Выполнение работы

К полученным в предыдущем опыте (7.3.1) щелочным растворам гликолятов меди (комплексов с глюкозой, фруктозой и сахарозой) добавляют несколько капель воды. Затем осторожно нагревают в пламени горелки верхнюю часть жидкости в каждой пробирке до начала кипения. В пробирках, содержащих восстанавливающие сахара, синяя окраска нагретой части раствора переходит в зеленую и затем в оранжево-желтую (образуется $CuOH$). При несколько большем содержании щелочи или более продолжительном нагревании происходит разложение гидроксида меди(I) с образованием желто-красного осадка оксида меди(I) Cu_2O . В пробирке с невосстанавливающим сахаром синяя окраска раствора не изменяется.

Вопросы:

- 1) Проведите параллель между реакциями комплексообразования углеводов и *виц*-диолов.
- 2) Поясните термин «восстанавливающие сахара». Какие сахара относятся к восстанавливающим? Почему фруктоза является восстанавливающим сахаром?
- 3) Является ли сахароза восстанавливающим сахаром и почему?
- 4) Напишите структурные формулы молекулы сахарозы, укажите гликозидную связь. Напишите структурные формулы продуктов гидролиза сахарозы. В какой среде проводят гидролиз: кислой или щелочной и почему?

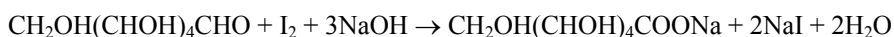
7.4. ОКИСЛЕНИЕ МОНОСАХАРИДОВ ИОДОМ

В присутствии щелочи иод превращается в смесь иодида и гипоиодита, и окрашенный раствор иода обесцвечивается:



Полученный раствор, благодаря наличию гипоиодита, быстро окисляет альдозы (глюкозу), но медленнее – кетозы (фруктозу).

Окисление глюкозы в условиях опыта происходит практически количественно по уравнению:



Реакция моносахарида с иодом в щелочной среде позволяет различить **кетозы** и **альдозы**. О протекании реакции судят по появлению или отсутствию бурой окраски иода при подкислении раствора.

Выполнение работы

Реактивы	Исследуемое вещество	Вещество для холостого опыта
иод (р-р в KI), гидроксид натрия (2 н р-р), серная кислота (10% р-р)	глюкоза	фруктоза

К 3 мл каждого раствора небольшого количества моносахарида (глюкозы и фруктозы) в воде добавляют по 0,5 мл раствора иода (отмеряют пипеткой) и затем разбавленный раствор щелочи (одинаковое число капель и, по возможности, одновременно) до обесцвечивания смеси. Отмечают по часам время введения щелочи и ставят обе пробирки в штатив. Через 7-8 минут приливают в обе пробирки по 0,5 мл разбавленной серной кислоты и сравнивают появляющуюся окраску. В пробирке с глюкозой при подкислении серной кислотой свободный иод почти не выделяется, в то время как в пробирке с фруктозой появляется характерное бурое окрашивание.

Вопросы:

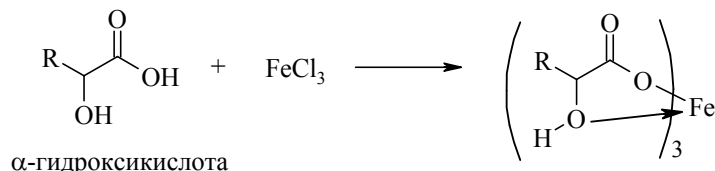
- 1) Какие свойства проявляет глюкоза в данной реакции?
- 2) Напишите структурные формулы глюкозы и фруктозы (тех форм, которые преобладают в водном растворе). Предложите строение продукта окисления фруктозы.

3) Почему фруктоза реагирует медленнее глюкозы?

4) Напишите уравнение реакции, приводящей к образованию свободного иода при подкислении раствора с фруктозой.

7.5. РЕАКЦИИ ОКСИКИСЛОТ С ХЛОРИДОМ ЖЕЛЕЗА(III)

Многие карбоновые кислоты образуют с хлоридом железа(III) окрашенные, как правило, в желтый цвет, коллоидные растворы или осадки основных солей. В случае алифатических¹¹ α -гидроксикарбоновых кислот взаимодействие с хлоридом железа(III) приводит к образованию более стойких комплексных солей железа, окраска которых более интенсивна (одновременно также может происходить окисление оксикислоты и восстановление иона железа Fe^{3+} до Fe^{2+}).



Некоторые другие гидроксисоединения, например, углеводы, также способны образовывать с хлоридом железа продукты, окрашенные в желтый цвет, но интенсивность окраски в этих случаях гораздо меньше, чем в результате реакций α -оксикислот.

Раствор хлорида железа(III) имеет коричнево-желтый цвет, поэтому изменение окраски при взаимодействии $FeCl_3$ с оксикислотой может происходить не достаточно четко. Более нагляден результат взаимодействия оксикислоты с раствором фенолята железа(III). Оксикислота, связывая железо, разрушает фенолятный комплекс, и фиолетовая окраска раствора переходит в желтую (это следует учитывать при написании схемы реакции!).

Выполнение работы

Реактивы	Исследуемые вещества	Вещества для холостого опыта
хлорид железа(III) (0,1 н р-р), фенол (5% р-р)	В1: винная кислота В2: лимонная кислота В3: молочная кислота или молочная сыворотка	уксусная кислота, глюкоза

В три пробирки вносят по 1-2 капли раствора хлорида железа(III) и добавляют по 2-3 капли раствора фенола до появления фиолетового окрашивания. Затем в первую пробирку добавляют 1-2 мл раствора исследуемой оксикислоты, во вторую 1-2 мл раствора уксусной кислоты, в третью – 1-2 мл раствора глюкозы. При положительном результате теста, фиолетовая окраска раствора в пробирке исчезает и переходит в ярко-желтую, иногда с зеленоватым оттенком.

Вопросы:

- 1) Сравните между собой реакции хлорида железа (III) с оксикислотами, углеводами и карбоновыми кислотами.
- 2) Является ли цветная реакция с хлоридом железа(III) характерной для всех оксикислот, независимо от взаимного расположения функциональных групп?

¹¹ Ароматические оксикислоты (фенолоксикислоты) дают комплексы, окрашенные в характерный для фенолов цвет (см. тему 3.2).