

ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
«Сибирский государственный медицинский университет»
Министерства здравоохранения и социального развития
Российской Федерации»

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

Томск 2012 г

УДК 547:542.2](075.8)

ББК Г2я7

Л 12

Зыкова М.В., Прищепова О.Ф., Ерофеева О.А., Юсубов М.С. Лабораторный практикум по органической химии. Учебное пособие. – Томск: Изд-во «Оптимум», 2012. – 120 с.

В учебное пособие «Лабораторный практикум по органической химии» вошел материал, отражающий современные методы и методики синтеза органических соединений. В пособии приведены современные представления об идентификации и анализе органических веществ. Предложенная структура пособия позволяет организовать и конкретизировать учебный процесс по практическим занятиям и навыкам проведения лабораторных работ.

Учебное пособие составлено в соответствии с программой по органической химии Государственного образовательного стандарта высшего профессионального образования для студентов, обучающихся по специальности «Фармация».

Рецензенты:

доцент кафедры химии ГБОУ ВПО СибГМУ Минздравсоцразвития России,
канд. хим. наук И.Л. Филимонова.

Утверждено и рекомендовано к печати центральным методическим советом ГБОУ ВПО СибГМУ Минздравсоцразвития России (протокол № 4 от 15.12.2011 г).

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	4
ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА	6
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1: СИНТЕЗ КРАСИТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ПЕРВИЧНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ	14
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2: СИНТЕЗ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ ИЗОПРОПИЛБРОМИДА	35
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3: СИНТЕЗ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ ПЕНТААЦЕТАТА ГЛЮКОЗЫ	48
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4: ПОЛУЧЕНИЕ ЭФИРНОГО МАСЛА МЕТОДОМ ПЕРЕГОНКИ С ВОДЯНЫМ ПАРОМ	59
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5: СИНТЕЗ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ	67
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 6: ВОЗГОНКА КОФЕИНА И ЕГО ИДЕНТИФИКАЦИЯ	79
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 7: КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ	90
ОТВЕТЫ К ТЕСТОВЫМ ЗАДАНИЯМ	116
РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА	118

ПРЕДИСЛОВИЕ

В любом химическом исследовании, прежде чем приступить к синтезу органических соединений или получению биологически активных веществ, сначала необходимо приобрести определенные навыки работы с оборудованием лаборатории органического синтеза и овладеть техникой эксперимента. Многие методы и методики современной органической химии совершенствовались столетиями, и в результате создавались новые подходы в синтезах, изобреталось новое оборудование и посуда. На сегодняшний день накоплен огромный опыт в выполнении различных синтезов в лабораторных условиях, в исследовании веществ и их смесей.

В учебном пособии рассмотрены распространенные и многократно опробованные простейшие приборы из стекла и полимерных материалов. Предлагаемые несложные, и в то же время трудоёмкие и наглядные синтезы позволят студентам овладеть начальными навыками прикладной органической химии, поскольку охватывают многие методы эксперимента: нагревание и охлаждение, разделение несмешивающихся жидкостей, высушивание, различные виды перегонки, возгонка, определение показателя преломления и температуры плавления, фильтрование при пониженном давлении и др.

Фундаментальной составляющей данного учебного пособия является то, что все синтезы направлены на получение, очистку и идентификацию основных классов органических соединений: углеводороды, кислородсодержащие и азотсодержащие соединения, липиды, гетероциклические соединения. Это позволит студентам на практике закрепить ранее пройденный теоретический материал, касающийся способов получения и реакционной способности данных классов соединений.

Данное учебное пособие предлагает большое количество современных методик качественного анализа органических соединений, что немаловажно для студентов в дальнейшем изучении таких дисциплин как фармацевтическая химия и фармакогнозия. Знание качественных и специфических реакций, а

также техники их проведения является базисом в функциональном анализе лекарственных препаратов и биологически активных соединений растительного и животного происхождения.

Все лабораторные работы в данном учебном пособии построены по единому принципу так, чтобы научить студентов правильно пользоваться учебной, научной, методической и справочной литературой, вести лабораторный журнал, в котором описываются проведенные им опыты, а также составлять отчет о проделанной лабораторной работе по единой форме.

В начале учебного пособия приведена техника безопасности при работе в химической лаборатории органического синтеза, направленная на обучение студентов общим требованиям техники безопасности, а также работы с оборудованием и установками химической лаборатории, посудой и реактивами. Описаны основные требования к действиям студентов при возникновении пожара и элементарные правила оказания первой помощи при несчастных случаях.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ В ХИМИЧЕСКОЙ ЛАБОРАТОРИИ ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

ОБЩИЕ ТРЕБОВАНИЯ

1. Во время работы в лаборатории следует соблюдать тишину и порядок, приступать к работе можно только в присутствии преподавателя. Запрещается работать в лаборатории одному.

2. Рабочее место следует содержать в чистоте, не загромождать его посудой и посторонними предметами, по окончании работы все приборы и реактивы необходимо убрать по местам их хранения.

3. Категорически запрещается в лаборатории курить, принимать пищу, пить воду из химической посуды.

4. Необходимо работать в халате, застёгивающемся спереди, из хлопчатобумажной ткани, волосы обязательно убирать под шапочку.

5. Категорически запрещается без разрешения преподавателя изменять порядок проведения синтеза, проводить какие-либо опыты, не относящиеся к занятию.

6. Нельзя оставлять без надобности горящие спиртовки, включенные электроприборы, запрещается оставлять работающие установки без присмотра.

7. Перед использованием какого либо вещества следует внимательно прочесть надпись на склянке, при этом этикетка должна быть на уровне глаз.

8. Запрещается проводить синтез в грязной посуде, а также использовать для проведения синтезов вещества из склянок без этикеток или с неразборчивой надписью.

9. Работу с химическими реактивами следует проводить аккуратно, в вытяжном шкафу, следя за тем, чтобы вещества не попадали на кожу рук и других частей тела, при необходимости использовать резиновые перчатки, защитные очки, маску, либо противогаз. Сыпучие реактивы следует отбирать сухим шпателем или специальной ложечкой.

10. Категорически запрещается сливать в раковины жидкие органические вещества, растворы кислот и щелочей, пахучие, огнеопасные и ядовитые жидкости. Указанные вещества нужно сливать в специальные склянки, находящиеся в вытяжных шкафах.

11. Бумагу, использованные фильтры и другие твердые вещества необходимо выбрасывать в урны.

12. Нельзя пробовать на вкус, а также всасывать ртом через пипетку химические вещества и их растворы. Нюхать вещества можно лишь осторожно, не вдыхая полной грудью, не наклоняясь над сосудом, а направляя к себе пары или газ движением руки.

13. В случае обнаружения неисправностей электропроводки, водопроводной сети, либо вытяжных шкафов – необходимо немедленно сообщить об этом преподавателю и старшему лаборанту.

14. По окончании работы необходимо привести в порядок рабочее место и лабораторию.

ПРАВИЛА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ С ОБОРУДОВАНИЕМ

1. Нагревание пробирок и колб следует проводить постепенно, держа в наклонном положении. Отверстие пробирки должно быть направлено в сторону от себя и других рядом находящихся лиц.

2. Нельзя нагревать закупоренные сосуды.

3. Разбирать установки следует только после полного их остывания, горячие колбы и пробирки следует брать только специальными держателями или полотенцем.

4. При работе с прибором, имеющим газоотводную трубку, нужно следить, чтобы конец трубки был погружён в жидкость, через которую пробулькивает газ.

5. Для того чтобы перенести или перелить склянки с жидкостями и твердыми веществами следует брать одной рукой за горлышко склянки, а другой, снизу, поддерживая дно.

6. При сборке и разборке приборов и узлов, изготовленных из стекла, руки необходимо защищать полотенцем.

7. Перед проведением работ с применением вакуума, предварительно нужно испытать установку на герметичность. Собирая установку, необходимо смазать все шлифы вакуумной смазкой, а также проверить отсутствие трещин и сколов на колбах и приборах.

ПРАВИЛА РАБОТЫ С КИСЛОТАМИ И ЩЕЛОЧАМИ

1. Работы с концентрированными кислотами и щелочами проводят только в вытяжном шкафу, используя защитные очки и перчатки.

2. Категорически запрещается кислоты и щелочи затягивать ртом в пипетку.

3. В процессах разбавления и смешивания концентрированных кислот с другими веществами, сопровождающихся выделением тепла, следует использовать только термостойкую химическую посуду.

4. Разбавлять концентрированные кислоты нужно, приливая **кислоту к воде** (!), а не наоборот!

5. Щелочи растворяют при постоянном перемешивании путем постепенного прибавления к воде небольших кусочков, которые берут пинцетом.

6. Разлитые кислоты и щелочи засыпают песком и после этого производят уборку.

ПРАВИЛА РАБОТЫ С МЕТАЛЛИЧЕСКИМ НАТРИЕМ

1. Металлический натрий воспламеняется при соприкосновении с водой. В лаборатории нарезанный кусочками натрий хранят в толстостенных стеклянных под слоем обезвоженного керосина или вазелинового масла.

2. Кусочек натрия достают пинцетом, если необходимо, то отрезают скальпелем на сухой фильтровальной бумаге. С поверхности натрия срезают оксидную пленку, «обсушивают» фильтровальной бумагой от керосина и тотчас помещают в сухую пробирку. Обрезки натрия помещают в отдельную банку с керосином или обрабатывают небольшими порциями спирта.

3. Работу с металлическим натрием проводят вдали от воды. Запрещается выбрасывать остатки натрия в раковину. Их уничтожают, растворяя в спирте.
4. Загоревшийся натрий следует гасить сухим хлоридом натрия.

ПРАВИЛА РАБОТЫ С ЛЕГКОВОСПЛАМЕНЯЮЩИМИСЯ ВЕЩЕСТВАМИ

1. Нельзя нагревать на открытом огне диэтиловый эфир, спирт, ацетон, бензол, и другие горючие и легковоспламеняющиеся жидкости. Указанные вещества следует нагревать на предварительно нагретой водяной бане в колбе, снабженной водяным холодильником. Требуемую температуру в бане поддерживают добавлением горячей воды.
2. Нельзя проводить перегонку досуха, так как многие вещества (диэтиловый эфир, диоксан) образуют взрывоопасные пероксиды.
3. Работу с легковоспламеняющимися жидкостями следует проводить под тягой, вдали от открытого огня.
4. Хранят такие жидкости в толстостенных банках.

ДЕЙСТВИЯ ПРИ ВОЗНИКНОВЕНИИ ПОЖАРА

1. Выключить вентиляцию, газ и все нагревательные приборы.
2. Немедленно сообщить о возгорании преподавателю и лаборанту, при необходимости вызвать пожарную помощь.
3. Необходимо действовать быстро и не поддаваться панике.
4. Убрать подальше от огня все горючие вещества.
5. Очаг пожара засыпать песком или закрыть асбестовым одеялом.
6. При большом очаге возгорания необходимо использовать углекислотные огнетушители. Применение пенных огнетушителей и воды недопустимо.
7. При возгорании одежды на человеке следует набросить на него войлочное одеяло или любую плотную ткань (халат, пальто), чтобы прекратить доступ кислорода и сбить пламя. Не позволяйте пострадавшему совершать резких движений и бегать в горящей одежде – это усилит горение.

8. При воспламенении небольшого участка необходимо сорвать горящую одежду и затем потушить ее на полу. Сбивание пламени руками может привести к дополнительным ожогам. Если огонь охватил большую часть одежды, необходимо повалить пострадавшего на пол, чтобы пламя не распространялось к голове, и немедленно применить огнетушащие средства.

9. Вода наиболее эффективна при тушении загоревшейся одежды, при ее использовании уменьшается тяжесть ожогов. Другие средства огнетушения применяют только в тех случаях, когда вода по каким-либо причинам недоступна в данный момент. Допустимо использование воздушно-пенного и даже химического пенного огнетушителя. В последнем случае пену нельзя направлять на голову, а пострадавший должен закрыть глаза.

10. Углекислотные огнетушители не предназначены для тушения горячей одежды, поскольку существует опасность обморожения незащищенной кожи. Однако в экстренных ситуациях, если других средств под рукой не оказалось, лица, имеющие опыт работы с углекислотными огнетушителями, могут применять их для тушения одежды, соблюдая известные меры предосторожности.

11. После ликвидации пламени необходимо быстро удалить тлеющие остатки одежды, кроме тех, которые прилипли к обожженным участкам кожи, и немедленно приступить к оказанию первой помощи при термических ожогах.

ОКАЗАНИЕ ПЕРВОЙ ПОМОЩИ ПРИ НЕСЧАСТНЫХ СЛУЧАЯХ

1. Ящик с аптечкой расположен в лаборантской комнате на стене.

2. О травмах, ожогах и отравлениях необходимо немедленно сообщить преподавателю.

3. При электротравмах, после обесточивания рабочего места и освобождения пострадавшего от действия тока, обеспечить полный покой и приток свежего воздуха. Пострадавший не должен делать лишних движений. Если нарушены дыхание и сердечная деятельность, то необходимо немедленно прибегнуть к искусственному дыханию и непрямому массажу сердца и не

прекращать эти операции до полного восстановления функций или до прибытия медицинских работников.

4. При несильных термических ожогах обожженное место необходимо подержать под струей холодной воды или приложить лёд, к обожжённому месту необходимо сделать примочку этиловым спиртом или слабым раствором перманганата калия, наложить сухую стерильную повязку, либо повязку с противоожоговой мазью. В случае сильных ожогов (II и III степени) до оказания медицинской помощи необходимо осторожно, не допуская травмирования, обнажить обожженный участок и закрыть его сухой асептической повязкой. С обожженного участка нельзя снимать прилипшие остатки обгоревшей одежды и вообще как-либо очищать его, запрещается смачивать обожженные участки холодной водой, спиртом, мазями, жирами и другими веществами.

5. При химических ожогах пораженное место промывают струей воды из под крана в течение длительного времени — не менее 15 мин.

6. При ожогах кислотами после промывания водой накладывают примочки 2 % раствором гидрокарбоната натрия.

7. При ожогах едкими щелочами после промывания водой накладывают примочки 2 % раствором уксусной или лимонной кислот.

8. При попадании кислоты в глаза необходимо немедленно промыть большим количеством воды (в течение 10-15 минут). Веки пораженного глаза во время промывания должны быть раздвинуты, после промывания водой продолжают промывание 2 % раствором гидрокарбоната натрия. При резких болях закапывают 1—2 капли 1 % раствора новокаина.

9. При попадании щёлочи в глаза — немедленно промыть большим количеством воды (в течение 5-10 минут), затем продолжить промывание изотоническим раствором хлорида натрия еще 30—60 мин. При поражении глаз щелочами полезно промывание 1% раствором аскорбиновой кислоты в теплой воде или 1-2 % раствором борной кислоты.

10. При поражении глаз химическими веществами после тщательного

промывания следует немедленно обратиться к врачу, даже если возникло субъективное ощущение, что ожог не опасен.

11. Если агрессивное вещество попало на кожу через одежду, ее следует перед снятием разрезать ножницами, чтобы не увеличить площадь поражения.

12. Синтетическая одежда может растворяться в некоторых агрессивных веществах, например, в серной кислоте. При смывании водой полимер коагулирует и покрывает кожу липкой пленкой. В этом случае промывание не достигает цели. Необходимо сначала как можно тщательнее стереть кислоту с кожи сухой хлопчатобумажной тканью и лишь затем промывать водой.

13. При случайном попадании реактивов внутрь организма человека, рекомендуется выпить большое количество воды. Наряду с этим необходимо: а) при отравлении кислотами выпить стакан 2% раствора соды; б) при отравлении щелочами – стакан 2% уксусной или лимонной кислоты. Необходимо также вывести пострадавшего на свежий воздух, сделать искусственное дыхание и вызвать врача.

14. При ожогах бромом нужно тщательно промыть пораженное место этиловым спиртом, а затем обработать 10 % раствором тиосульфата натрия. После вдыхания большого количества брома или хлора следует подышать над разбавленным раствором аммиака и выйти на свежий воздух.

15. При ожогах жидким фенолом необходимо растереть побелевший участок кожи глицерином до тех пор, пока не восстановится нормальный цвет кожи, затем промыть пораженный участок водой и наложить компресс из глицерина.

16. При порезах рук стеклом, прежде всего нужно удалить осколки стекла пинцетом или под струей воды, при загрязнении раны следует осторожно удалить грязь с кожи вокруг раны по направлению от краёв раны наружу. Затем очищенный участок необходимо смазать раствором йода (не допуская попадания йода внутрь раны) и наложить давящую повязку,

кровотечение можно останавливать также 3 % раствором перекиси водорода.

При сильном кровотечении необходимо наложить жгут, и вызвать врача.

17. При попадании ртути из разбитого термометра на поверхность стола или пола необходимо собрать шарики ртути (**не прикасаться к ним руками!**) в сосуд с водой и обработать поверхность 20 % раствором хлорида железа (III), затем мыльным раствором и чистой водой.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1: СИНТЕЗ КРАСИТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ПЕРВИЧНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ

ЦЕЛЬ

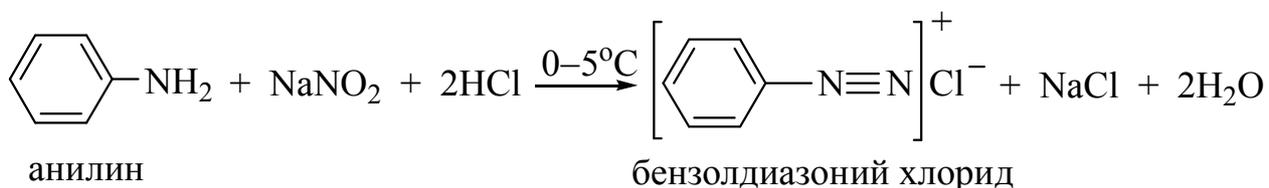
Освоить методику синтеза красителей как способ идентификации первичной ароматической аминогруппы в фармацевтическом анализе, а также как одну из стадий получения полупродуктов с различными функциональными группами в синтезе лекарственных средств.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПОДГОТОВКИ

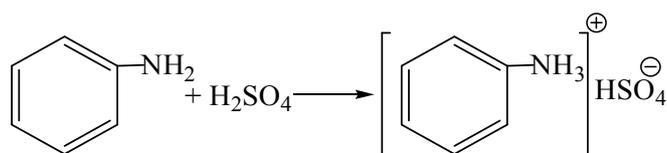
1. Реакции диазотирования ароматических первичных аминов.
2. Реакции азосочетания солей диазония с азосоставляющими.
3. Механизмы реакций диазотирования и азосочетания.
4. Реакции отличия первичных, вторичных и третичных алифатических и ароматических аминов.
5. Химические свойства солей диазония.
6. Химические свойства азосоединений.
7. Основные и побочные реакции синтеза красителей на основе первичных ароматических аминов.
8. Реакции идентификации лекарственных форм, содержащих первичную ароматическую аминогруппу (новокаин, анестезин).
9. Применение азокрасителей в народном хозяйстве и фармации.
10. Правила техники безопасности при работе в химической лаборатории органического синтеза.
11. Аппаратурное оформление, которое требуется для синтеза азокрасителей на основе первичных ароматических аминов.
12. Методы эксперимента: нагревание и охлаждение, высаливание, фильтрование, высушивание твердых веществ.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

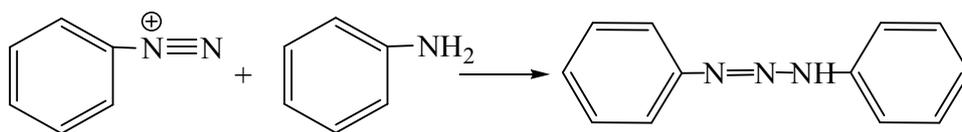
Первичные ароматические амины с азотистой кислотой в присутствии сильной минеральной кислоты образуются соли диазония. Эта реакция получила название реакции **диазотирования**, и впервые была открыта в 1858 году немецким химиком П. Гриссом.



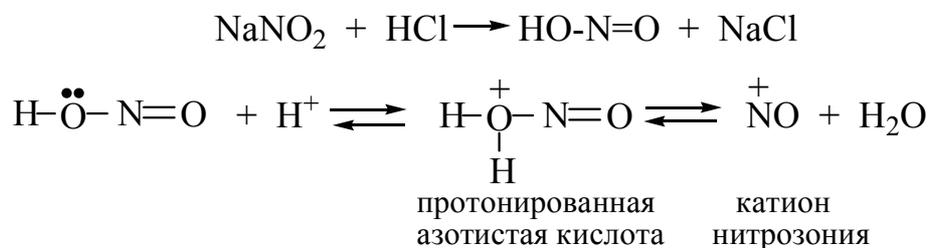
Реакция основана на взаимодействии первичных ароматических аминов с азотистой кислотой в среде сильной минеральной кислоты, чаще хлороводородной или серной. Ароматический амин обрабатывают раствором соли азотистой кислоты (NaNO_2 , KNO_2), причем на один моль амина используют не менее 2,5 молей минеральной кислоты. Один моль минеральной кислоты расходуется на образование азотистой кислоты (разложение соли азотистой кислоты), один – на получение соли диазония (образование электрофильной частицы), а избыток кислоты необходим для создания кислой среды (минеральная кислота способствует растворению амина, т.к. в воде хорошо растворимы только соли аминов). Для каждого амина существует оптимальное значение pH, при котором он диазотируется наиболее эффективно. Чем меньше основность амина, тем более кислой должна быть среда при диазотировании. Однако следует избегать избытка минеральной кислоты, т.к. в этом случае уменьшается концентрация свободного амина:



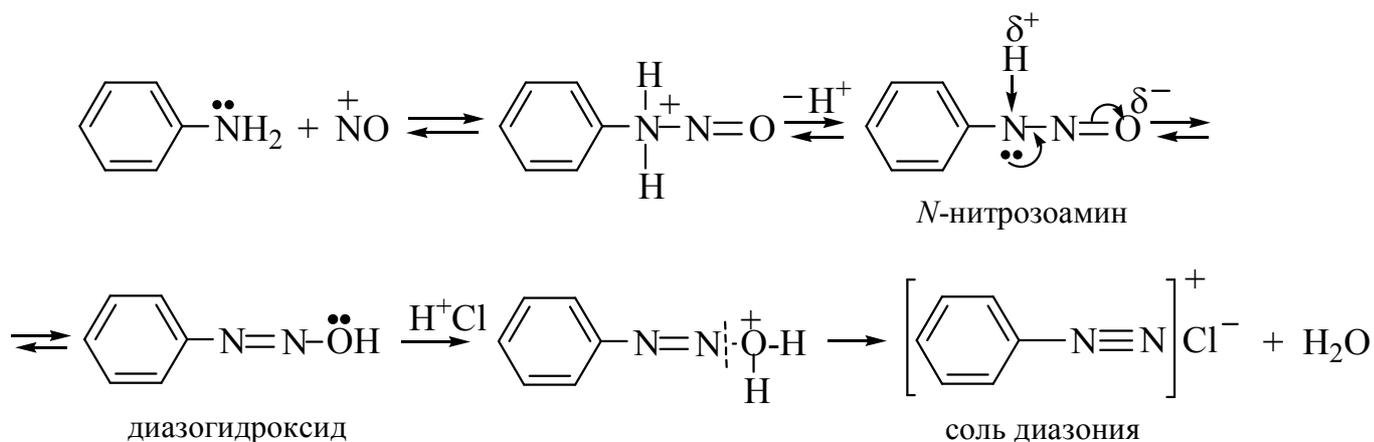
При недостатке минеральной кислоты возможно протекание побочной реакции – образование диазоаминосоединений:



Механизм реакции диазотирования: реакция протекает по механизму электрофильного замещения (S_E), действие электрофильного реагента в данном случае направлено на атом азота аминогруппы. При взаимодействии NaNO_2 с минеральной кислотой получается азотистая кислота, которая в кислой среде образует активный диазотирующий агент – **нитрозоний катион** $^+\text{N}=\text{O}$. Под действием катиона нитрозония протекает реакция диазотирования, механизм которой можно представить следующим образом:



Вначале нитрозоний катион атакует атом азота ароматического амина с образованием *N*-нитрозамина, который в кислой среде легко переходит в свою таутомерную форму – диазогидроксид. Затем диазогидроксид в кислой среде превращается в соль диазония:



В результате реакции получают водные растворы солей диазония. Соли диазония при нагревании неустойчивы и легко разлагаются, поэтому

диазотирование проводят при низкой температуре (0–5°C). Если при охлаждении раствора амина в кислоте начинает выпадать в осадок соль амина, то суспензию этой соли диазотируют при хорошем перемешивании.

За ходом диазотирования следят при помощи иодкрахмальной пробы, стараясь избежать избытка азотистой кислоты. При наличии в смеси свободной азотистой кислоты на белой иодкрахмальной бумаге образуется синее пятно, говорящее о появлении свободного иода в результате реакции:



Следует иметь в виду, что для завершения реакции диазотирования требуется время, поэтому в конце реакции после добавления раствора нитрита натрия нужно выждать не менее 5 минут, прежде чем делать пробу.

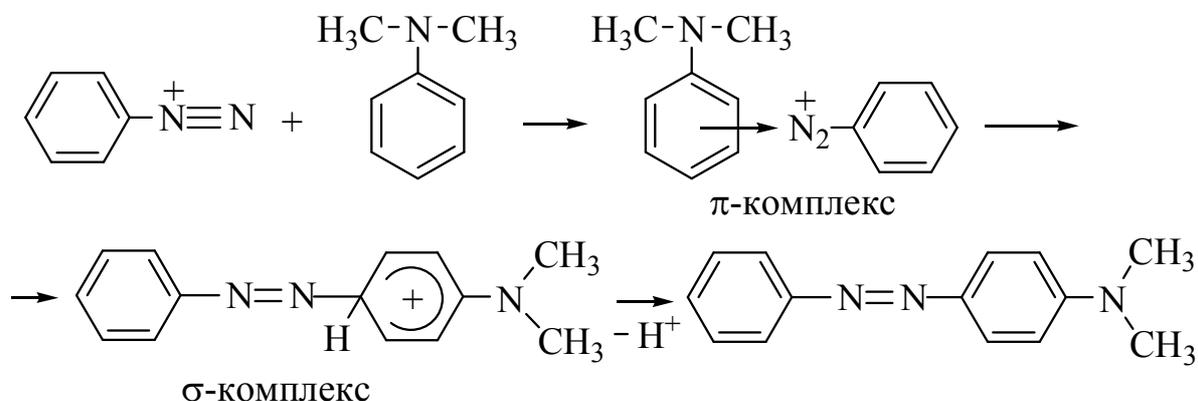
Ароматические диазосоединения используются в качестве промежуточных продуктов во многих синтезах. Реакции с участием солей диазония можно условно разделить на две группы: с выделением азота и без выделения азота.

Среди реакций второго типа важнейшими являются реакции **азосочетания** – это взаимодействие солей диазония с фенолами в слабощелочной среде и ароматическими аминами в слабокислой среде, с образованием азосоединений $\text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{Ar}$.

По механизму взаимодействия реакция азосочетания относится к реакциям электрофильного замещения в ароматическом ряду. Атакующим реагентом является катион бензолдиазония. Реакция азосочетания может протекать только между солью диазония и ароматическим соединением, содержащим в молекуле сильную электронодонорную группу (OH , NH_2 , NHR , NR_2), так как катион бензолдиазония – слабый электрофил. Реакция азосочетания протекает в *пара* – положение к электронодонорной группе, но если *пара* – положение занято, то реакция будет протекать в *орто* – положение. Соль диазония в реакции азосочетания называют *диазосоставляющей*, а фенол или ароматический амин – *азосоставляющей*.

Большое влияние на протекание реакции азосочетания оказывает pH реакционной среды. Реакцию с фенолами проводят в слабощелочной среде, где они превращаются в более реакционноспособные феноляты, обладающие более сильными электронодонорными свойствами, чем фенолы. Реакцию с ароматическими аминами проводят в слабокислой среде (pH 5–7).

Механизм реакции азосочетания: катион диазония является электрофильным реагентом, он атакует атом углерода с наибольшей электронной плотностью в бензольном кольце ароматического амина или фенола, образуя σ -комплекс, который отщепляет протон и превращается в азосоединение:



Используя в реакции азосочетания различные диазо – и азосоставляющие, можно получить большое число азосоединений. Все азосоединения являются окрашенными веществами, поэтому реакцию азосочетания широко применяется в фармацевтическом анализе для подтверждения подлинности лекарственных препаратов, содержащих в своем составе первичную ароматическую аминогруппу или фенольный гидроксил.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

МАТЕРИАЛЬНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ

Посуда и оборудование: стакан вместимостью 100 мл - 4 шт.; плитка электрическая; ледяная баня; стеклянная палочка; термометр; весы и разновесы; мерный цилиндр объемом 10 мл; коническая воронка; фильтровальная бумага; лакмусовая бумага; иодкрахмальная бумага.

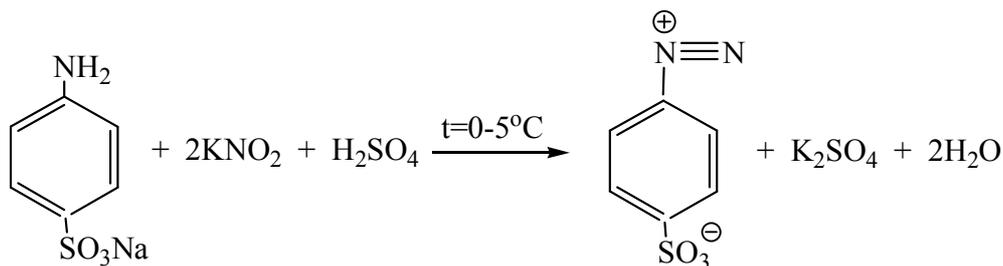
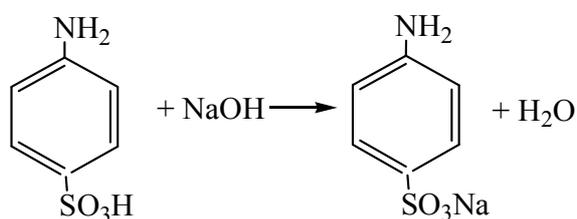
Реактивы:

а). Синтез β-нафтолоранжа: сульфаниловая кислота; калия нитрит; натрия гидроксид; β-нафтол; натрий хлористый; серная кислота; вода.

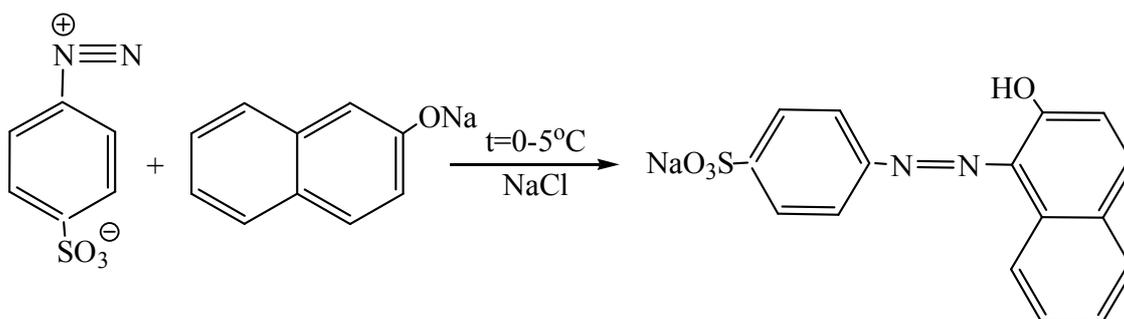
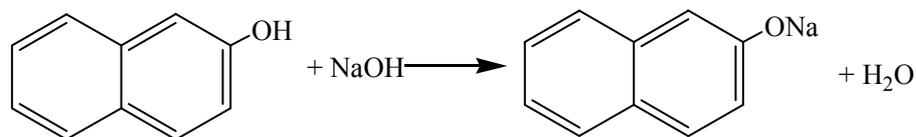
б). Синтез красителя на основе новокаина: новокаин; β-нафтол; калия нитрит; натрия гидроксид; натрия ацетат; хлороводородная кислота.

1. СИНТЕЗ β-НАФТОЛОРАНЖА

1. Диазотирование:



2. Азосочетание:



РАСЧЁТ СИНТЕЗА

Практические количества веществ рассчитываем, исходя из приведенной ниже методики проведения синтеза. В основе расчётов лежит заданное количество сульфаниловой кислоты (1 г).

1. Практическое количество натрия гидроксида:

5 г сульфаниловой кислоты — 2 г NaOH

1 г сульфаниловой кислоты — X г NaOH X= 0,4 г NaOH;

2. Практическое количество воды:

5 г сульфаниловой кислоты — 25 мл H₂O

1 г сульфаниловой кислоты — X мл H₂O X= 5 мл H₂O;

3. Практическое количество нитрита калия:

5 г сульфаниловой кислоты — 2 г KNO₂

1 г сульфаниловой кислоты — X г KNO₂ X= 0,4 г KNO₂;

4. Практическое количество серной кислоты:

5 г сульфаниловой кислоты — 6 мл H₂SO₄

1 г сульфаниловой кислоты — X мл H₂SO₄ X= 1,2 мл H₂SO₄;

5. Практическое количество β-нафтола:

5 г сульфаниловой кислоты — 3,6 г β-нафтола

1 г сульфаниловой кислоты — X г β-нафтола X= 0,72 г β-нафтола;

6. Практическое количество натрия гидроксида:

5 г сульфаниловой кислоты — 3 г NaOH

1 г сульфаниловой кислоты — X г NaOH X= 0,6 г NaOH;

7. Практическое количество воды:

5 г сульфаниловой кислоты — 40 мл H₂O

1 г сульфаниловой кислоты — X мл H₂O X= 8 мл H₂O;

8. Практическое количество натрия хлорида:

5 г сульфаниловой кислоты — 40 г NaCl

1 г сульфаниловой кислоты — X г NaCl X = 8 г NaCl.

Результаты расчетов внести в таблицу 1.

Таблица 1

Исходные вещества				
№ п/п	Название реагента, формула	Молекулярная масса	Константы	Масса в г или мл

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ СИНТЕЗА

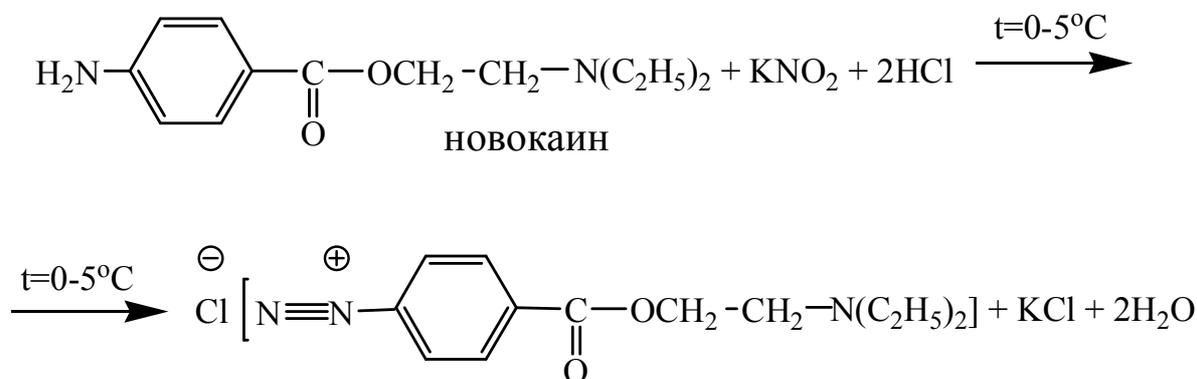
В стакане ёмкостью 100 мл растворяют 2 г NaOH в 25 мл воды. Затем при нагревании вносят 5 г сульфаниловой кислоты. Полученный раствор должен иметь щелочную реакцию по лакмусу. К полученному раствору натриевой соли сульфаниловой кислоты прибавляют 2 г нитрита калия. Полученный раствор охлаждают до 10°C (поместив стакан в ледяную баню) и порциями добавляют при перемешивании охлажденную до той же температуры серную кислоту (6 мл). Образовавшаяся диазосульфаниловая кислота частично выпадает в осадок. Перед окончанием диазотирования делают пробу на присутствие свободной азотистой кислоты с йодкрахмальной бумагой. Нитрит калия добавляют до тех пор, пока проба не будет положительной (синее пятно) через 5 минут после прибавления очередной порции нитрита калия. После окончания диазотирования (10 мин) раствор должен иметь кислую реакцию по индикаторной бумаге.

Реакцию азосочетания проводят следующим образом: растворяют 3 г NaOH в 40 мл воды и в полученный раствор вносят 3,6 г β-нафтола. Раствор β-нафтолята натрия охлаждают до 10°C и при перемешивании добавляют к суспензии диазосоставляющей. Чтобы увеличить выход продукта азосочетания прибавляют 40 г хлористого натрия и оставляют стоять в течение часа в

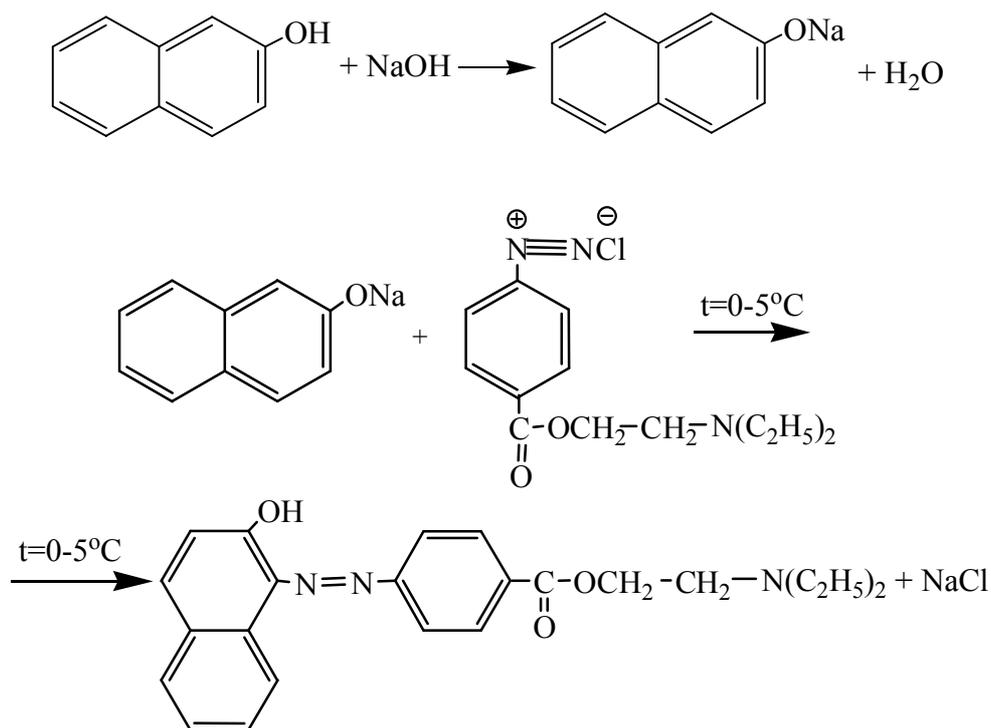
ледяной бане, периодически перемешивая. Выделившийся краситель отфильтровывают при помощи конической воронки и сушат на воздухе.

2. СИНТЕЗ КРАСИТЕЛЯ НА ОСНОВЕ НОВОКАИНА

1. Диазотирование:



2. Азосочетание:



РАСЧЁТ СИНТЕЗА

Практические количества веществ рассчитывают, исходя из приведенной ниже методики проведения синтеза. В основе расчётов лежит заданное количество новокаина (1,75 г).

1. Практическое количество хлороводородной кислоты:

3,5 г новокаина — 50 мл HCl

1,75 г новокаина — X мл HCl X= 25 мл HCl;

2. Практическое количество нитрита калия:

3,5 г новокаина — 1,8 г KNO₂

1,75 г новокаина — X г KNO₂ X= 0,9 г KNO₂;

3. Практическое количество воды (1):

3,5 г новокаина — 5 мл H₂O

1,75 г новокаина — X мл H₂O X= 2,5 мл H₂O;

4. Практическое количество β-нафтола:

3,5 г новокаина — 3,7 г β-нафтола

1,75 г новокаина — X г β-нафтола X= 1,85 г β-нафтола;

5. Практическое количество натрия гидроксида:

3,5 г новокаина — 1 г NaOH

1,75 г новокаина — X г NaOH X= 0,5 г NaOH;

6. Практическое количество воды (2):

3,5 г новокаина — 40 мл H₂O

1,75 г новокаина — X мл H₂O X= 20 мл H₂O;

7. Практическое количество ацетата натрия:

3,5 г новокаина — 3,5 г CH₃COONa

1,75 г новокаина — X г CH₃COONa X= 1,75 г CH₃COONa;

8. Практическое количество воды (3):

3,5 г новокаина — 4 мл H₂O

1,75 г новокаина — X мл H₂O X= 2 мл H₂O.

Результаты расчетов внести в таблицу 1 (см. выше, стр. 21).

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ СИНТЕЗА

Приготовление diazosоставляющей. В стакане ёмкостью 100 мл растворяют 3,5 г новокаина в 50 мл хлороводородной кислоты (разбавленной 1:1). Охлаждают раствор в ледяной бане до 10°C и осторожно, порциями, при перемешивании приливают в него раствор 1,8 г нитрита калия в 5 мл воды. Температура реакционной смеси не должна превышать 10°C. Перед окончанием диазотирования делают пробу на присутствие свободной азотистой кислоты с йодкрахмальной бумагой. Нитрит калия добавляют до тех пор, пока проба не будет положительной (синее пятно) через 5 минут после прибавления очередной порции нитрита калия.

Азосочетание. Готовят раствор 3,7 г β -нафтола в растворе щелочи (1 г NaOH в 40 мл воды). К diazosоставляющей приливают 3,5 г ацетата натрия растворенных в 4 мл воды и затем медленно, небольшими порциями, при перемешивании добавляют щелочной раствор β -нафтола. Температура реакционной смеси не должна превышать 10°C. Выделившийся краситель оставляют стоять 50 минут в ледяной бане. Краситель отфильтровывают при помощи конической воронки и сушат на воздухе.

Отчет о проделанной лабораторной работе оформляют на листах формата А4 в соответствии с требованиями (см. образец оформления отчета по лабораторной работе на **стр. 25**).

ОБРАЗЕЦ ОФОРМЛЕНИЯ ОТЧЁТА ПО ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЕ

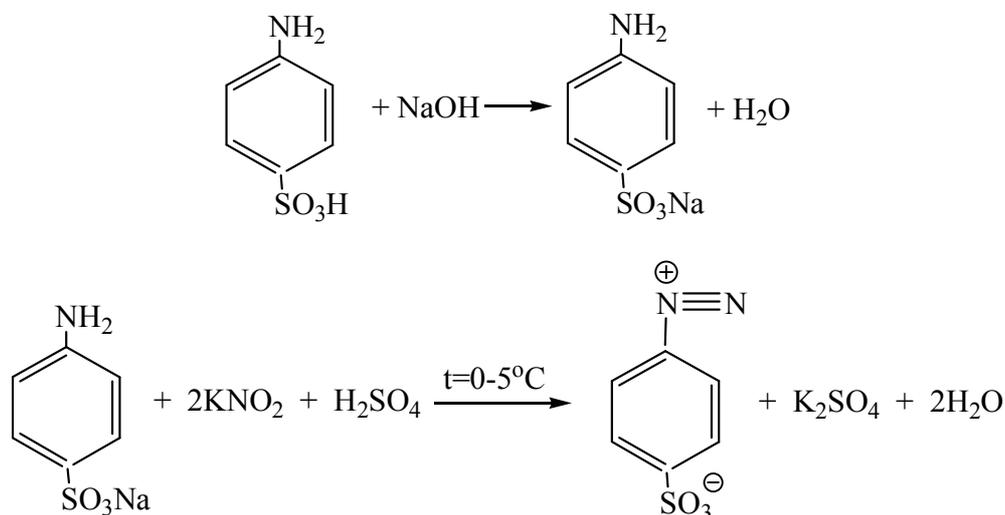
(на примере синтеза β -нафтолоранжа)

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № ____

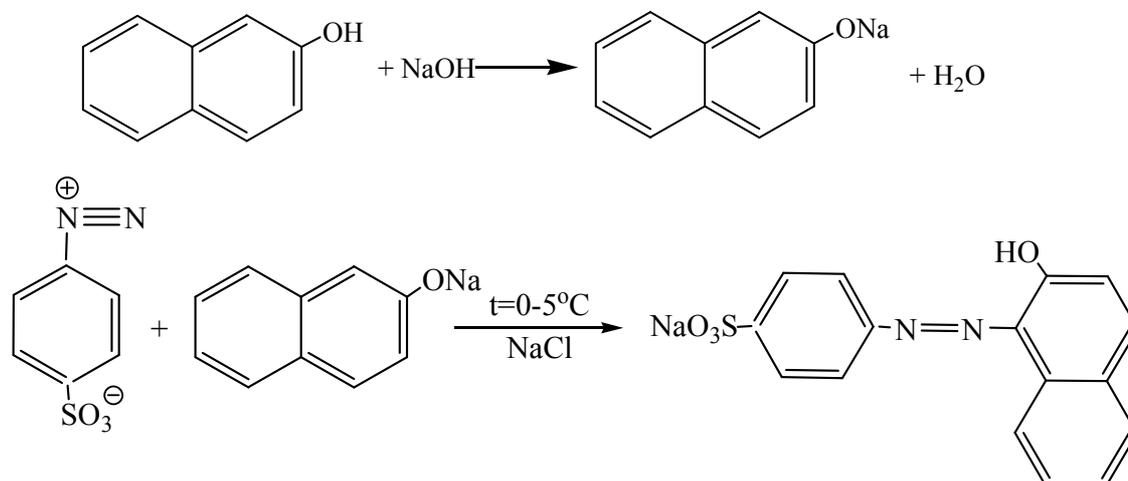
«СИНТЕЗ β -НАФТОЛОРАНЖА НА ОСНОВЕ ПЕРВИЧНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ»

1). Основные реакции:

1. Диазотирование:

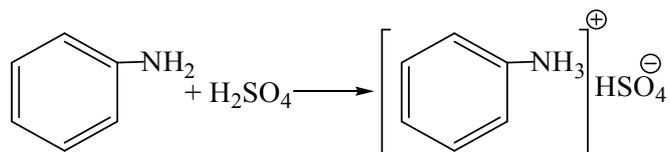


2. Азосочетание:

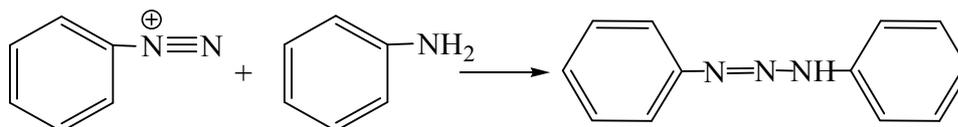


2). Побочные реакции:

а). При избытке минеральной кислоты:



б). При недостатке минеральной кислоты:



3). Схема установки:

Рисунок с подробным описанием основных узлов установки студент выполняет самостоятельно.

4). **Расчет синтеза:** проводят исходя из заданного количества исходных веществ (сульфаниловой кислоты), расчетные данные вносятся в таблицу 2.

Таблица 2

Исходные вещества			Требуемые количества веществ	
название реагента, формула	молекулярная масса	константы (ρ , $t_{пл}$, $t_{кип}$)	по уравнению (в г)	по методике (в г или мл)
NaOH H ₂ O KNO ₂ H ₂ SO ₄ β -нафтол NaCl				

5). План синтеза:

План работы включает 4 раздела:

- Приготовление исходных реактивов и сбор установки.
- Проведение реакций.
- Отделение полученного вещества.
- Очистка вещества.

6). Описание синтеза:

Описание составляют во время выполнения синтеза. Описание должно быть подробным и отражать наблюдения студентов: отмечаются изменения, происходящие в реакционной смеси (изменение цвета, разогревание), характеризующие течение и окончание реакции. Отмечают продолжительность синтеза и стадию, на которой работа была прервана до следующего этапа. Описывают способы выделения и очистки продукта реакции.

7). Константы и выход продукта: заполнить в таблицу 3.

Таблица 3

β -нафтолоранж	Внешний вид, цвет, запах	Константы		Выход β -нафтолоранжа	
		Установленные в работе	Литературные	в г	в % от теоретического выхода
<i>Приводится химическая формула и название по систематической номенклатуре ИЮПАК</i>	<i>Описывается то вещество, которое было получено в ходе работы</i>				

8). Основные химические свойства продукта (β -нафтолоранжа) и его применение: схемы электронных механизмов диазотирования и азосочетания, основные свойства азокрасителей, восстановление азокрасителей в мягких и жестких условиях, использование азокрасителей в народном хозяйстве и фармацевтическом анализе.

9). Список использованной литературы.

Подпись преподавателя _____

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Классификация и номенклатура аминов, диазо- и азосоединений.

Различия в строении диазо- и азосоединений.

2. Способы получения и химические свойства аминов.

3. Способы получения и химические свойства солей диазония: реакционная способность, строение диазокатиона.

4. Схема электронного механизма реакции диазотирования.

5. Реакции солей диазония без выделения и с выделением азота.

6. Влияние заместителей в кольце первичного ароматического амина на константу скорости диазотирования.

7. Схема электронного механизма реакции азосочетания.

8. Химические свойства азосоединений: реакционная способность, восстановление азосоединений в мягких и жестких условиях.

9. Азокрасители. Основы теории цветности: понятия хромофоры и ауксохромы, растворимость красителей. Понятие о кислотных и основных красителях.

ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

Выберите один или несколько правильных ответов.

1. В РЕАКЦИЮ ЗИНИНА ВСТУПАЕТ

- 1) бензонитрил
- 2) анилин
- 3) нитробензол
- 4) метилфенилнитрозамин

2. АЗОСОЧЕТАНИЕ В СЛАБОКИСЛОЙ СРЕДЕ ПРОТЕКАЕТ

- 1) с анилином
- 2) с *para*-бромфенолом
- 3) *para*-толуидином

4) 2,6-динитрофенолом

3. ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С АЗОТИСТОЙ КИСЛОТОЙ НИТРОЗОСОЕДИНЕНИЯ ОБРАЗУЮТ

- 1) 3- метиланилин
- 2) N-метиланилин
- 3) изопропилметиламин
- 4) изопропилдиметиламин

4. АЗОСОЧЕТАНИЕ С ФЕНОЛАМИ ПРОТЕКАЕТ

- 1) в слабокислой среде
- 2) в сильнокислой среде
- 3) в слабощелочной среде
- 4) в сильнощелочной среде

5. ПРИ ВОССТАНОВЛЕНИИ В ЖЕСТКИХ УСЛОВИЯХ АЗОКРАСИТЕЛЯ 4-ГИДРОКСИ-2-МЕТИЛ-4'-СУЛЬФОАЗОБЕНЗОЛА ОБРАЗУЮТСЯ

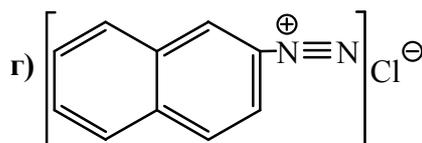
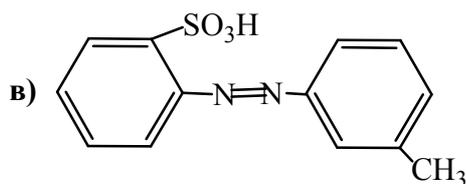
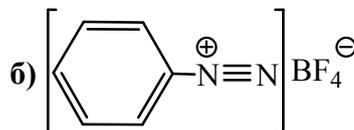
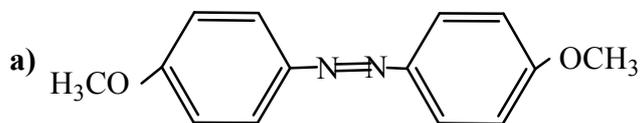
- 1) *мета*-крезол и сульфаниловая кислота
- 2) анилин и *пара*-аминофенол
- 3) сульфаниловая кислота и 4-амино-3-метилфенол
- 4) 4-гидрокси-2-метил-4'-сульфогидазобензол

ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Соединение А состава $C_{13}H_{12}N_2O_2$, растворенное в щелочи, было восстановлено цинковой пылью. Образовавшийся анилин был проэкстрагирован эфиром. При нейтрализации оставшегося щелочного раствора в осадок выпадает соединение Б, которое при диазотировании с последующей обработкой фосфорноватистой кислотой (H_3PO_2) образует *n*-

метоксифенол. Установите строение соединений А и Б. Все реакции напишите, соединениям дайте названия.

2. Приведите названия для соединений:



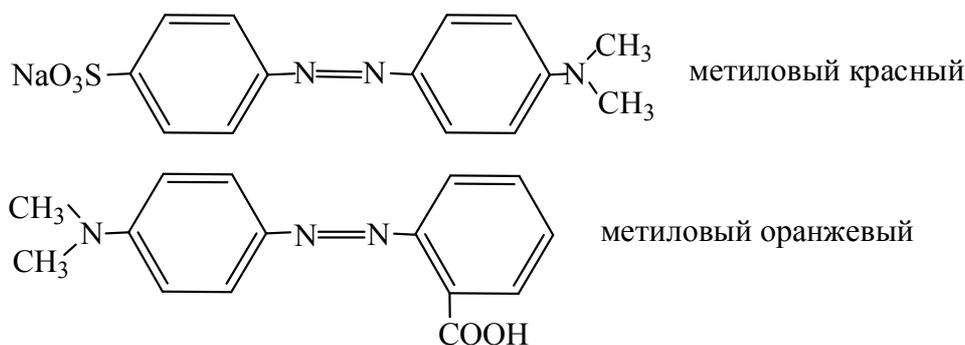
3. Исходя из названий соединений, приведите их структурные формулы: хлористый фенилдиазоний, *n*-нитрофенилдиазоний бромид, бисульфат *o*-метоксифенилдиазония, *n*-аминоазобензол, *n*-азокситолуол, *n*-толилдиазоний борфторид.

4. Предложите реакции для осуществления следующих синтезов:

- а) *орто*-аминотолуол \longrightarrow *орто*-крезол;
- б) *пара*-нитроанилин \longrightarrow *пара*-нитрофенол;
- в) *мета*-хлоранилин \longrightarrow *мета*-нитрохлорбензол;
- г) *орто*-нитротолуол \longrightarrow *орто*-крезол;
- д) *орто*-толуидин \longrightarrow *орто*-хлорбензойная кислота;
- е) *пара*-толуидин \longrightarrow терефталевая кислота.

5. Сульфаниловую кислоту для диазотирования вначале растворяют в соде, затем смешивают с раствором нитрита натрия и полученный раствор приливают к разбавленной соляной кислоте со льдом. Почему в этом случае необходим такой порядок смешения? Приведите схемы протекающих реакций.

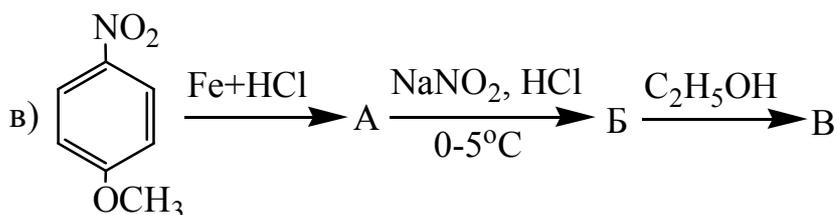
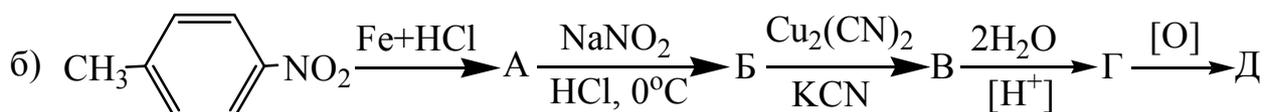
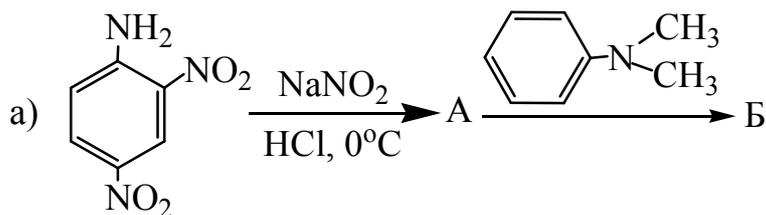
6. Приведите реакции для осуществления из бензола синтезов азокрасителей:



Объясните использование этих красителей в качестве рН- индикаторов.

7. Приведите реакции получения 1,3,5-трибромбензола, исходя из бензола, используя как одну из стадий синтеза реакцию диазотирования.

8. Напишите схемы превращений, всем соединениям дайте названия, реакции обозначьте символами:



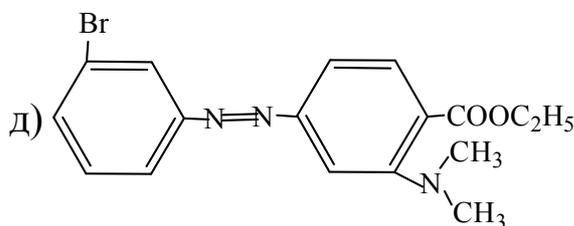
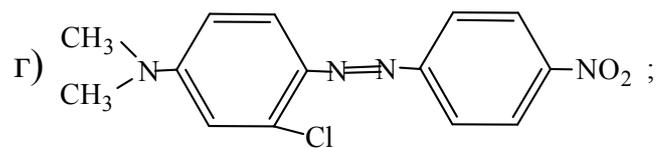
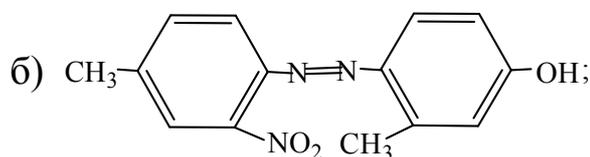
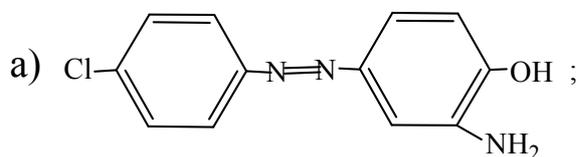
9. Установите строение соединения состава C_7H_9N , которое при диазотировании, последующем нагревании в присутствии $CuCN$ и гидролизе даёт карбоновую кислоту. При мононитровании данной карбоновой кислоты образуется только один изомер. Все реакции напишите, соединениям дайте названия.

10. Одним из метаболитов лекарственного средства элениума является *n*-хлоранилин. В химико-токсикологическом анализе *n*-хлоранилин определяют путём диазотирования и последующего азосочетания с α -нафтолом. Напишите реакции, лежащие в основе этого анализа.

11. Вещество состава $C_{12}H_9BrN_2O$ обладает ярко-желтым цветом, растворяется в щелочах, а при восстановлении ($SnCl_2+HCl$) превращается в *n*-броманилин и *n*-аминофенол. Какое строение имеет соединение? Все реакции напишите, соединениям дайте названия.

12. Установите строение соединения $C_7H_{10}N_2$, которое при действии азотистой кислоты и последующем нагревании с $CuBr$ дает *n*-бромбензиловый спирт. Все реакции напишите, соединениям дайте названия.

13. Приведите реакции для осуществления синтезов из соответствующих диазо- и азосоставляющих азокрасителей:



ОБРАЗЕЦ БИЛЕТА ДЛЯ ЗАЩИТЫ ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЫ

ГБОУ ВПО СибГМУ Минздравсоцразвития России,
фармацевтический факультет
органическая химия

Билет № 0

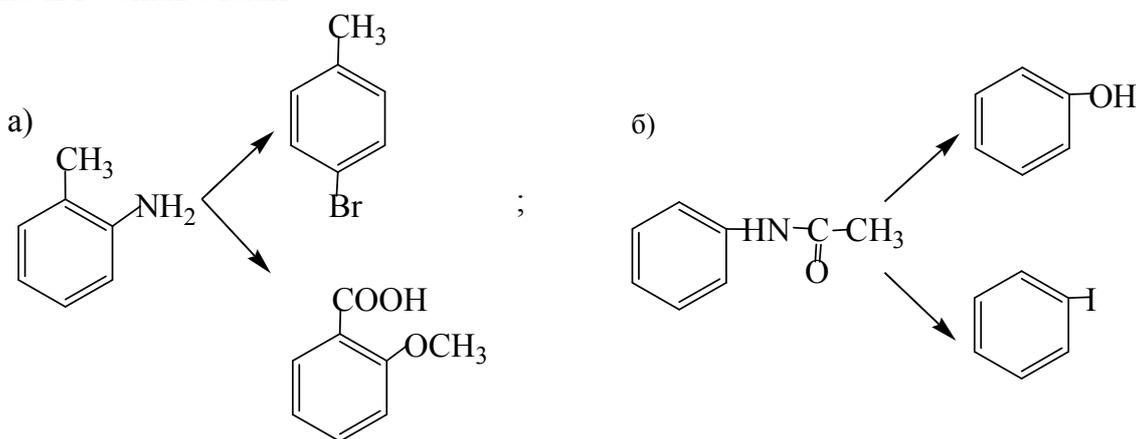
ДЛЯ ЗАЩИТЫ ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЫ «СИНТЕЗ КРАСИТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ПЕРВИЧНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ»

I. Напишите структурные формулы соединений и дайте им названия по другой номенклатуре:

- а) бензолдиазоцианид;
- б) бромид *para*-метоксибензолдиазония;
- в) 4-гидрокси-4'-нитроазобензол;
- г) *para*-хлорфенилдиазотат натрия;
- д) фенацетин;
- е) *meta*-толуидин.

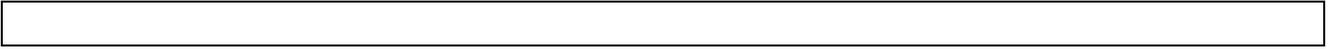
II. Приведите реакции получения *para*-нитробензолдиазоний хлорида из *para*-нитроанилина. Опишите механизм реакции диазотирования. Всем соединениям дайте названия.

III. Напишите схемы превращений, всем соединениям дайте названия, реакции обозначьте символами:



IV. Напишите реакции образования азокрасителя, если азосоставляющей является нафтол-2, а диазосоставляющей – антраниловая кислота. Всем соединениям дайте названия.

V. Установите строение вещества состава $C_{12}H_9BrN_2O$ ярко-желтого цвета, которое растворяется в щелочах, а при действии на него реагентом $SnCl_2 + HCl_{изб}$ образуются два соединения – *ortho*-броманилин и *para*-аминофенол. Все реакции напишите, соединениям дайте названия.



ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2: СИНТЕЗ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ ИЗОПРОПИЛБРОМИДА

ЦЕЛЬ

На примере синтеза изопрропилбромид, освоить методику введения атома галогена в молекулы углеводов, используемую как один из способов получения полупродуктов в синтезе лекарственных препаратов, в которых галоген оказывает сильное влияние на биологическую активность (местноанестезирующие средства, антисептические препараты, средства для общего наркоза), а также полимеров и изделий медицинского назначения, освоить способы идентификации ковалентно-связанного с атомом углерода галогена.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПОДГОТОВКИ

1. Способы получения алифатических и ароматических галогенопроизводных углеводов.
2. Понятия нуклеофильности и основности атакующих частиц в понимании конкурентности реакций нуклеофильного замещения и элиминирования в галогенуглеводородах.
3. Механизмы реакций мономолекулярного и бимолекулярного нуклеофильного замещения и элиминирования.
4. Стереохимическая направленность реакций нуклеофильного замещения.
5. Различия в реакционной способности у галогенуглеводородов в реакциях нуклеофильного замещения у sp^3 и sp^2 гибридных атомов углерода.
6. Качественные реакции на ковалентно-связанный с атомом углерода галоген.
7. Применение отдельных представителей органических галогенидов в народном хозяйстве и медицине.
8. Правила техники безопасности при работе в химической лаборатории органического синтеза.

9. Аппаратурное оформление, которое требуется для синтеза изопропилбромида.

10. Методы эксперимента: нагревание и охлаждение, простая перегонка, разделение несмешивающихся жидкостей и делительные воронки, рефрактометрия и определение показателя преломления.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Органическими галогенидами называют производные углеводородов, у которых один или несколько атомов водорода в молекуле замещены на галоген, получают галогенированием соответствующих углеводородов.

Галогенированием называют реакции введения одного или нескольких атомов галогена в молекулу органического соединения.

Методы введения галогена в молекулу органического соединения могут быть разделены на две группы:

1). Прямое галогенирование – замещение атома водорода галогеном, а также присоединение галогенов и галогеноводородов по месту разрыва кратных связей.

2). Непрямое галогенирование – замещение атомом галогена гидроксильной группы, кислорода карбонильной группы и диазогруппы в органических соединениях.

Синтез изопропилбромида (2-бромпропана) осуществляется непрямым галогенированием. Среди значительного числа методов непрямого введения галогена в органическое соединение наиболее простым является получение алкилгалогенидов из спиртов при действии на них галогеноводородными кислотами. В большинстве случаев используют не свободные кислоты, а их соли, которые с серной кислотой в процессе реакции образуют соответствующие галогеноводороды.

Реакционная способность галогеноводородных кислот понижается в ряду: $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl}$. Реакционная способность спиртов понижается с увеличением

трихлорэтилен, метоксифлуран, фторотан проявляют наркотическое действие и используются для общего наркоза. Этилхлорид также применяется как местноанестезирующее, обезболивающее средство, действие которого обусловлено быстрым испарением, сопровождающееся сильным охлаждением. Иодоформ – антисептическое, обеззараживающее средство, используется наружно в виде присыпок и мазей. Многие лекарственные препараты содержат в своём составе ковалентно-связанный с атомом углерода галоген, такие, например, как: успокаивающее, снотворное средство хлоралгидрат, нестероидные противовоспалительные средства (ортофен (диклофенак), индометацин, хлотазол и др.), нейролептики (аминазин, дроперидол, галоперидол и др.), транквилизаторы (хлорзепилд (элениум), сибазон, феназепам, бромазепам и др.), иод- и фторсодержащие радиофармацевтические препараты для позитронно-эмиссионной томографии, для обнаружения злокачественных опухолей, для определения состояния кровотока по коронарным артериям в кардиологии, для выявления функциональных изменений головного мозга в неврологии, противоопухолевые средства (5-фторурацил) и многие другие. Тетрафторэтилен при полимеризации образует достаточно инертный полимер – тефлон, применяющийся для изготовления изделий медицинской техники и кухонной посуды, также многие другие галогенуглеводороды нашли широкое применение в народном хозяйстве.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

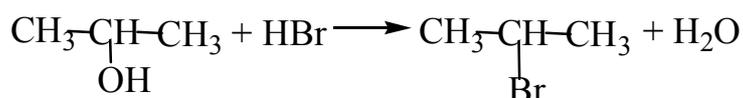
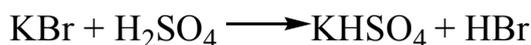
МАТЕРИАЛЬНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ

Посуда и оборудование: весы и разновесы; мерные цилиндры объёмом 10 мл и 100 мл; колба Вюрца вместимостью 100 мл; холодильник Либиха (длинный) и алонж; коническая колба-приёмник (плоскодонная); воронка делительная; плитка электрическая; кристаллизатор для снега; рефрактометр, спиртовка, медная проволока.

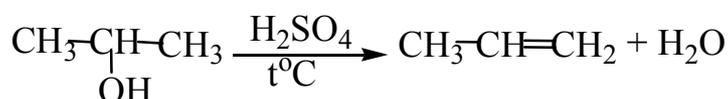
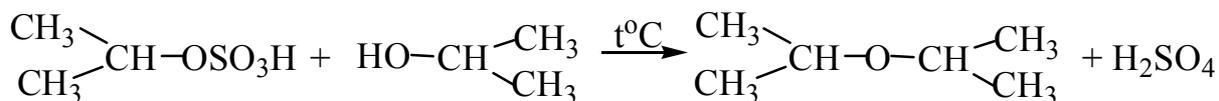
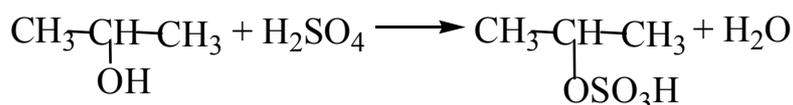
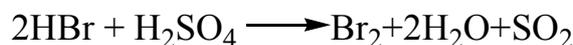
Реактивы: калий бромид; кислота серная ($\rho=1,84 \text{ г/см}^3$); пропанол-2 (изопропиловый спирт); дистиллированная вода; набор реактивов для качественной реакции по методу Степанова.

1. СИНТЕЗ ИЗОПРОПИЛБРОМИДА

1. Основные реакции:



2. Побочные реакции:



РАСЧЕТ СИНТЕЗА

Расчет ведут по заданному количеству калий бромида (10 г).

1. Теоретическое количество серной кислоты:

$$M(\text{KBr}) = 119 \text{ г/моль}, M(\text{H}_2\text{SO}_4) = 98 \text{ г/моль}$$

$$119 \text{ г KBr} \text{ — } 98 \text{ г H}_2\text{SO}_4$$

$$10 \text{ г KBr} \text{ — } X \text{ г H}_2\text{SO}_4 \qquad X=8,24 \text{ г (H}_2\text{SO}_4\text{);}$$

2. Практическое количество серной кислоты:

$$15 \text{ г KBr} \text{ — } 19 \text{ мл H}_2\text{SO}_4$$

$$10 \text{ г KBr} \text{ — } X \text{ мл H}_2\text{SO}_4 \qquad X=12,67 \text{ мл (H}_2\text{SO}_4\text{);}$$

3. Теоретическое количество изопропилового спирта:

$$M(C_3H_7OH) = 60 \text{ г/моль}$$

$$119 \text{ г KBr} \text{ — } 60 \text{ г } C_3H_7OH$$

$$10 \text{ г KBr} \text{ — } X \text{ г } C_3H_7OH \quad X=5,04 \text{ г } (C_3H_7OH);$$

4. Практическое количество изопропилового спирта:

$$15 \text{ г KBr} \text{ — } 15 \text{ мл } C_3H_7OH$$

$$10 \text{ г KBr} \text{ — } X \text{ мл } C_3H_7OH \quad X=10 \text{ мл } (C_3H_7OH);$$

5. Практическое количество воды:

Вода необходима, чтобы не было вспенивания реакционной смеси.

$$15 \text{ г KBr} \text{ — } 20 \text{ мл } H_2O$$

$$10 \text{ г KBr} \text{ — } X \text{ мл } H_2O \quad X=13,3 \text{ мл } (H_2O);$$

6. Теоретический выход изопропилбромида:

$$M(C_3H_7Br) = 123 \text{ г/моль}$$

$$119 \text{ г KBr} \text{ — } 123 \text{ г } C_3H_7Br$$

$$10 \text{ г KBr} \text{ — } X \text{ г } C_3H_7Br \quad X=10,34 \text{ г } (C_3H_7Br);$$

7. Практический выход изопропилбромида:

$$10,34 \text{ г } C_3H_7Br \text{ — } 100\%$$

$$N \text{ г } C_3H_7Br \text{ — } X\%$$

$$X = \frac{N \times 100\%}{10,34},$$

N – количество C_3H_7Br (г), полученное в синтезе.

Результаты расчетов внести в таблицу 1 (см. **стр. 21**).

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ СИНТЕЗА

Установку для простой перегонки при атмосферном давлении собирают герметично и заранее, используют по возможности самый длинный холодильник, поскольку бромистый изопропил кипит при низкой температуре

(59,4°C). Изопропилбромид собирают в приёмник, заполненный холодной водой, чтобы избежать потерь летучего продукта.

В колбу Вюрца помещают 20 мл воды и 15 мл изопропилового спирта. При охлаждении в бане со льдом и перемешивании в колбу небольшими порциями добавляют 19 мл серной кислоты, после охлаждения смеси до комнатной температуры вносят 15 г калий бромида. Затем колбу Вюрца соединяют с нисходящим холодильником Либиха и нагревают. Реакционную смесь перегоняют до тех пор, пока в приёмник не перестанут стекать тяжёлые маслянистые капли изопропилбромида, опускающиеся на дно. Отгон вместе с водой переносят в делительную воронку, нижний слой отделяют.

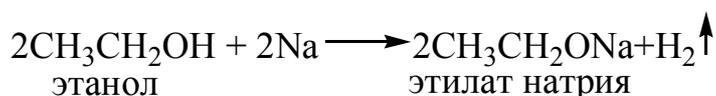
Если реакционная смесь слишком пенится, нагревание на короткое время прекращают.

Выход: 8-10 г (30-40% от теоретического). Изопропил бромид (2-бромпропан) – бесцветная жидкость с температурой кипения 59,4°C, $\rho=1,31 \text{ г/см}^3$; $n_D^{20}=1,4251$; малорастворим в воде (0,344 г в 100 мл при 12,5°C), смешивается в любых соотношениях с этиловым спиртом и диэтиловым эфиром.

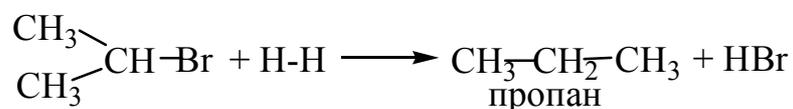
2. ИДЕНТИФИКАЦИЯ ПОЛУЧЕННОГО ИЗОПРОПИЛБРОМИДА

1. Проба Бельштейна. При внесении в пламя спиртовка медной проволоки, смоченной бромистым изопропилом, появляется ярко зелёная окраска пламени вследствие образования летучего соединения меди с бромом.

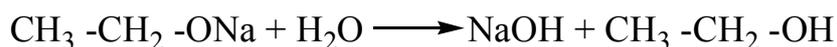
2. Метод Степанова. В пробирку помещают 1 каплю бромистого изопропила, добавляют 5 капель этилового спирта и небольшой кусочек металлического натрия. При этом происходит следующая реакция:



Получающийся водород в момент выделения отщепляет бром от изопробромида и образует бромоводород, который вступает в реакцию с образовавшимся алкоголем натрия:



После прекращения выделения пузырьков водорода в пробирку добавляют 2-3 капли дистиллированной воды, чтобы растворить иногда получающийся белый осадок, нерастворимый в этиловом спирте. При этом избыток этилата натрия реагирует с водой, образуя гидроксид натрия:



В присутствии щелочи нельзя открыть ион брома, т.к. при добавлении нитрата серебра немедленно выпадает коричневый осадок гидроксида серебра, который будет маскировать осадок хлорида серебра. Поэтому в пробирку добавляют 1 каплю концентрированной HNO_3 для нейтрализации щелочи, а затем 1 каплю 0,2% нитрата серебра. Немедленно выпадает осадок бромида серебра. При небольших количествах брома вместо осадка появляется муть.

3. Определение показателя преломления рефрактометрическим методом.

Отчет о проделанной лабораторной работе оформляют на листах формата А4 в соответствии с требованиями (см. образец оформления отчета по лабораторной работе на **стр. 25**).

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Классификация и номенклатура органических галогенидов.
2. Способы получения и химические свойства галогеноуглеводородов.
3. Схемы электронного механизма реакций моно- и бимолекулярного нуклеофильного замещения.
4. Схемы электронного механизма реакций моно- и бимолекулярного элиминирования.
5. Влияние природы углеводородного радикала (ароматического и алифатического) на подвижность связанных с ними атомов галогена и на реакционную способность в целом.

ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

Выберите один или несколько правильных ответов.

1. ПО МЕХАНИЗМУ МОНОМОЛЕКУЛЯРНОГО НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ РЕАГИРУЮТ

- 1) бензилхлорид
- 2) *втор*бутилиодид
- 3) *трет*бутилбромид
- 4) изобутилхлорид

2. В РЕАКЦИИ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ ВСТУПАЮТ

- 1) аллилбромид
- 2) хлорбензол
- 3) бензилхлорид
- 4) винилбромид

3. РЕАКЦИЯ ЭЛИМИНИРОВАНИЯ ПРОТЕКАЕТ ПРИ ДЕЙСТВИИ НА 2-БРОМПРОПАН

- 1) NaOH водный раствор

2) NaOH спиртовый раствор

3) CH_3COOH (H^+ , $t^\circ\text{C}$)

4. НАИБОЛЕЕ ВЫСОКАЯ СКОРОСТЬ ЗАМЕЩЕНИЯ ГИДРОКСИЛЬНОЙ ГРУППЫ ГАЛОГЕНОМ НАБЛЮДАЕТСЯ В РЕАКЦИИ HBr

1) с пропиловым спиртом

2) с изопропиловым спиртом

3) с *трет*бутиловым спиртом

4) с изобутиловым спиртом

5. АКТИВИРОВАННОЕ ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНОЕ ПОЛУЧАЮТ ПРИ ВВЕДЕНИИ В БЕНЗОЛЬНОЕ КОЛЬЦО

1) метильной группы

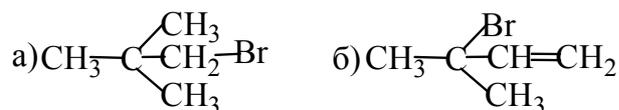
2) нитрозо-группы

3) меркапто-группы

4) сульфо-группы

ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Приведите названия соединений по номенклатуре ИЮПАК:



2. Напишите структурные формулы соединений:

а) 3-метил-2-хлорпентан;

г) 4-бром-4-метилгексен;

б) 3-бром-2,2-диметилгексан;

д) о-хлортолуол;

в) 3-хлорбутен-1;

е) 1,3-дихлорциклогексан.

3. Напишите структурные формулы всех галогенпроизводных изомеров состава $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{Br}$. Дайте им названия.

4. Напишите реакции получения:

а) 2-бром-3-метилбутана из бромистого изоамила;

б) бромистого *втор*бутила из 1-бромбутана;

в) 2-метил-2-хлорбутана из 2-метилбутена-1;

г) 1,2-дихлорбутана из этилового спирта.

5. Напишите реакции получения двумя способами изобутилхлорида.

Напишите для него уравнения следующих реакций: а) с цианидом калия; б) с аммиаком; в) с этилатом натрия; г) со спиртовым и водным раствором щелочи (приведите механизм обеих реакций).

6. Используя ацетилен и неорганические реагенты, приведите реакции получения: а) хлористого винила; б) хлористого этилидена.

7. Напишите структурную формулу вещества $C_5H_{11}Br$, которое при гидролизе дает третичный спирт, а при дегидробромировании – триметилэтилен. Все реакции напишите, соединениям дайте названия.

8. Приведите реакции, как можно из пропилбромида получить следующие соединения: а) пропан; б) пропилен; в) пропиловый спирт; г) пропилпропионат; д) пропиламин; е) бутанонитрил. Всем соединениям дайте названия.

9. Напишите уравнения реакций бромирования (в присутствии катализатора) следующих соединений: а) толуола; б) этилбензола; в) м-ксилола; г) нитробензола; д) хлорбензола. Какие положения занимает атом брома по отношению к уже имеющимся в ядре заместителям? Полученным соединениям дайте названия.

10. Установите структурную формулу вещества состава C_4H_9Br , если известно, что при гидролизе оно превращается в первичный спирт, а в результате дегидробромирования и последующего гидробромирования

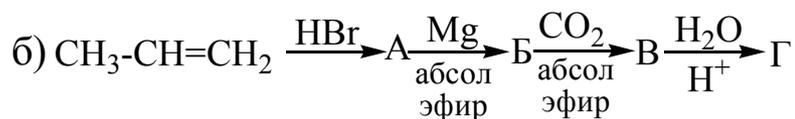
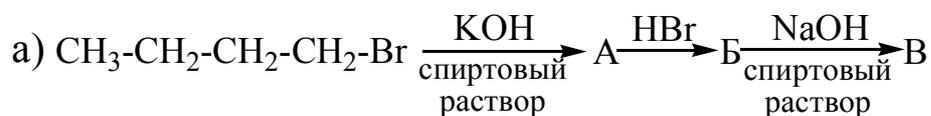
образуется третичный бромид. Все реакции напишите, соединениям дайте названия.

11. Аллилхлорид легко гидролизуется в водном растворе при нагревании. Гидролиз 1-хлоропропана протекает очень медленно и при повышенной температуре. Реакция ускоряется при добавлении в водный раствор 1-хлоропропана щелочи. Винилхлорид в перечисленных условиях не вступает в реакцию гидролиза. Объясните причины различного отношения к гидролизу указанных соединений. Напишите схемы протекающих реакций.

12. Объясните причину исчезновения оптической активности у продукта гидролиза *трео*-3-бромобутанола-2, протекающего в условиях бимолекулярного нуклеофильного замещения S_N2 . Для ответа используйте стереохимические и проекционные формулы Фишера.

13. Какова структурная формула соединения состава C_3H_5Br , если известно, что оно не взаимодействует со щелочью в спиртовом растворе, но реагирует с HBr , образуя 1,2-дибромпропан? Все реакции напишите, соединениям дайте названия.

14. Напишите схемы превращений, всем соединениям дайте названия, реакции обозначьте символами:



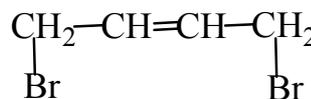
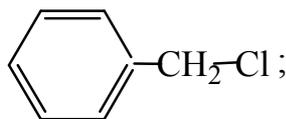
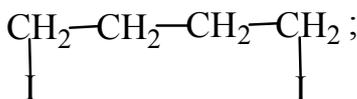
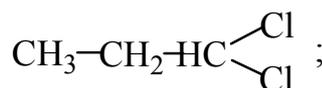
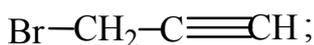
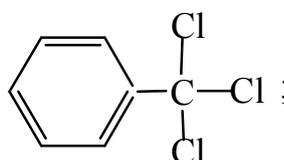
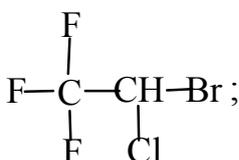
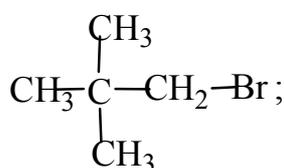
ОБРАЗЕЦ БИЛЕТА ДЛЯ ЗАЩИТЫ ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЫ

ГБОУ ВПО СибГМУ Минздравсоцразвития России,
фармацевтический факультет
органическая химия

Билет № 0

ДЛЯ ЗАЩИТЫ ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЫ «СИНТЕЗ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ ИЗОПРОПИЛБРОМИДА»

I. Приведите названия соединения:



II. Приведите реакции получения двумя способами изобутилхлорида и напишите для него уравнения реакций: с этилатом натрия, спиртовым и водным раствором щелочи, натрием, цианидом калия, магнием (абс. эфир). Опишите механизм реакции гидролиза. Всем соединениям дайте названия.

III. На примере взаимодействия с водным раствором щелочи объясните реакционную способность галогена в молекулах:

- 1-хлорпропана;
- 3-хлорпропена-1;
- 2-хлорпропена-1.

IV. При хлорировании бутена-1 при высокой температуре было выделено соединение $\text{C}_4\text{H}_7\text{Cl}$, которое при гидролизе превращается в смесь двух изомерных соединений состава $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$. Установите строение соединений $\text{C}_4\text{H}_7\text{Cl}$ и $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$. Все реакции напишите, соединениям дайте названия.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 3: СИНТЕЗ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ ПЕНТААЦЕТАТА ГЛЮКОЗЫ

ЦЕЛЬ

На примере синтеза пентаацетата глюкозы, освоить методику ацилирования органических соединений, используемую для получения различных сложных эфиров, имеющих большое биологическое значение, в том числе и как лекарственные средства, а также как способ защиты некоторых функциональных групп (гидроксильной, аминогруппы) в синтезе лекарственных препаратов, пептидов, освоить способы идентификации сложных эфиров химическими и физико-химическими методами.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПОДГОТОВКИ

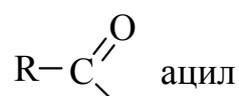
1. Способы получения сложных эфиров. Ацилирующие агенты.
2. Электронный механизм реакции ацилирования.
3. Ацилирующая способность функциональных производных карбоновых кислот.
4. Химические и физические свойства глюкозы, способы получения и медико-биологическое значение.
5. Специфические свойства моносахаридов.
6. Реакции ацилирования моно- и дисахаридов, отношение их к гидролизу.
7. Качественные реакции на функциональные производные карбоновых кислот: сложные эфиры, ангидриды, амиды, галогенангидриды.
8. Значение реакций ацилирования в фармации и медицине.
9. Правила техники безопасности при работе в химической лаборатории органического синтеза.
10. Аппаратурное оформление, которое требуется для синтеза пентаацетата глюкозы.

11. Методы эксперимента: нагревание и охлаждение, смешивание, высаливание, фильтрование в вакууме, перекристаллизация, высушивание твердых веществ, определение температуры плавления.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

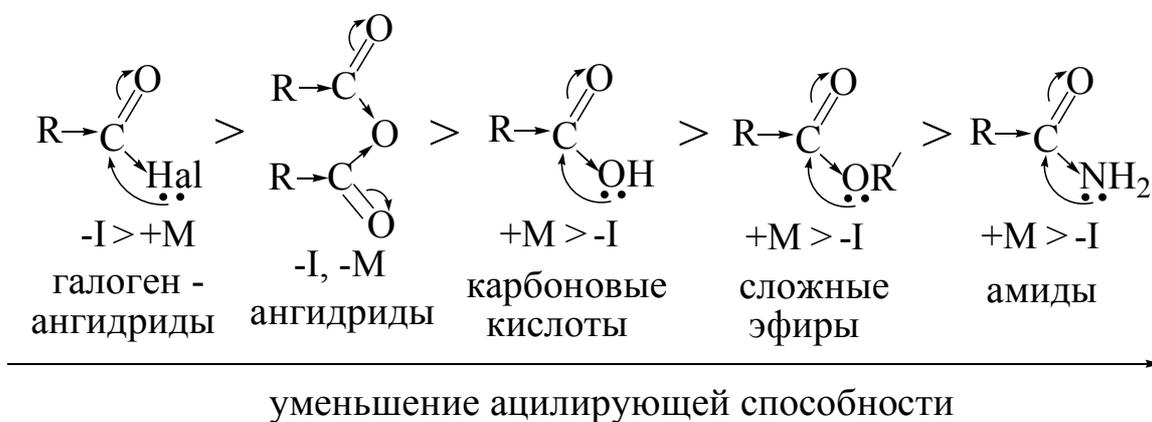
Пентаацетат глюкозы представляет собой сложный эфир, получающийся по реакции ацилирования.

Ацилирование – это введение остатка кислоты (ацила) в другие органические соединения: спирты, амины и фенолы.

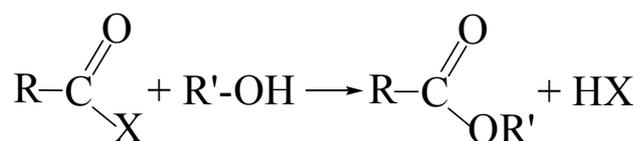


Ацилирующими агентами служат кислоты, ангидриды и галогенангидриды кислот. Ангидриды и галогенангидриды кислот являются наиболее сильными ацилирующими агентами, чем кислоты. Это объясняется тем, что величина положительного заряда на углеродном атоме карбонильной группы в этих соединениях больше, чем в карбоновой кислоте. Следует отметить, что величина положительного заряда на карбонильном атоме у сложного эфира меньше, чем у соответствующей кислоты.

По реакционной способности в реакциях ацилирования функциональные производные карбоновых кислот и сами кислоты можно расположить в следующий ряд:



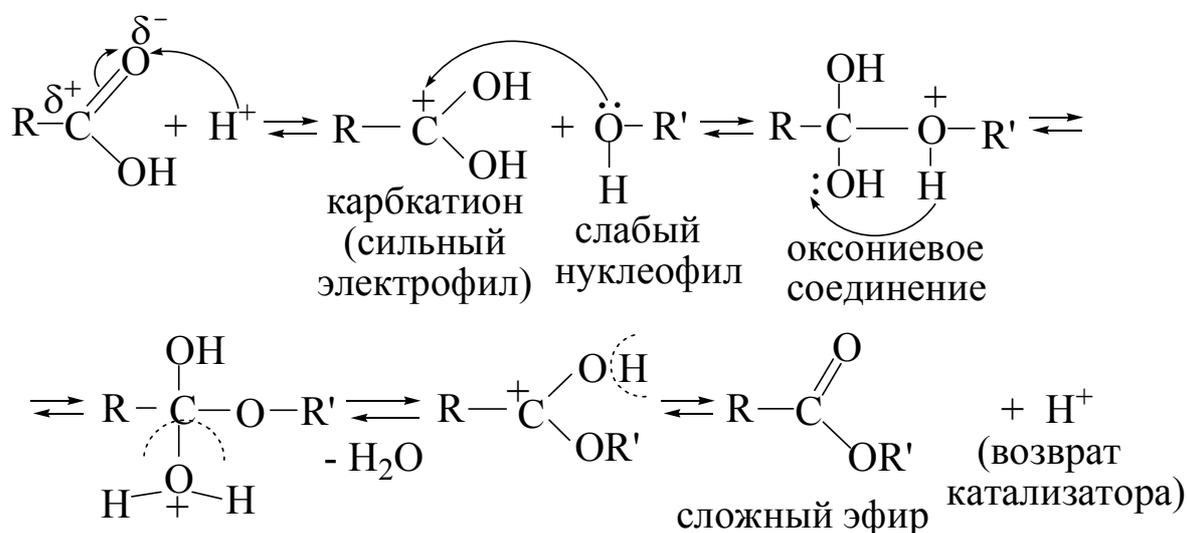
Реакция ацилирования протекает по механизму нуклеофильного замещения и может быть выражена следующей схемой:



Спирты и фенолы взаимодействуют с ангидридами кислот медленнее, чем с галогенангидридами. Эту реакцию можно ускорить добавлением катализаторов – серной кислоты, а также ацетата натрия, последний применяется для ацилирования глюкозы уксусным ангидридом.

Механизм реакции ацилирование спиртов ангидридами аналогичен механизму ацилирования галогенангидридами и карбоновыми кислотами, только в данном случае происходит отрыв не галоген-иона и гидроксила соответственно, а карбоксилат-аниона.

Механизм реакции нуклеофильного замещения (ацилирования спиртов), в данном конкретном случае – механизм образования сложного эфира (этерификации), в общем виде можно представить следующим образом:



Сложные эфиры легко подвергаются гидролизу в кислой и щелочной среде при нагревании. Реакция гидролиза в кислой среде обратима, а в щелочной – необратима.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

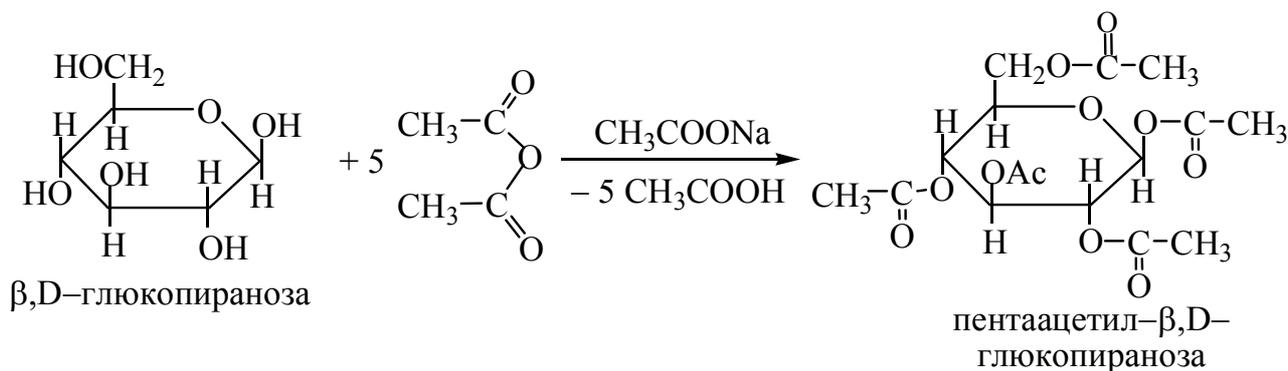
МАТЕРИАЛЬНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ

Посуда и оборудование: весы и разновесы; мерный цилиндр объёмом 250 мл; круглодонная колба вместимостью 250 мл; обратный холодильник и хлоркальциевая трубка; ступка; стакан для высаливания вместимостью 1000 мл; стакан для перекристаллизации; воронка Бюхнера и колба Бунзена; водоструйный насос; выпарная чашка; фильтры; плитка электрическая; водяная баня; установка для определения температуры плавления; стеклянная палочка.

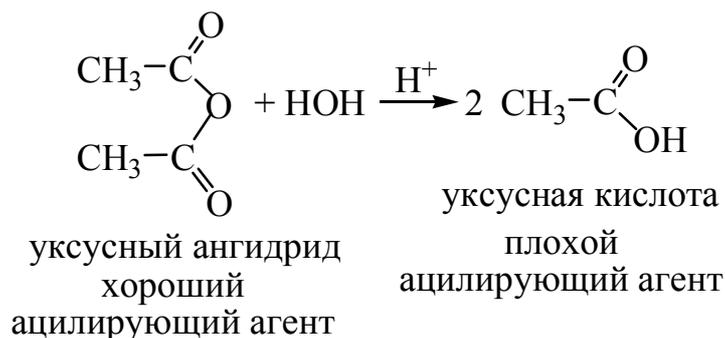
Реактивы: глюкоза безводная; уксусный ангидрид; ацетат натрия безводный; этиловый спирт; дистиллированная вода.

1. СИНТЕЗ ПЕНТААЦЕТАТА ГЛЮКОЗЫ

2. Основная реакция:



2. Побочная реакция – нельзя допускать гидролиза уксусного ангидрида, т.к. в результате образуется уксусная кислота (слабый ацилирующий агент) и реакция ацилирования не протекает – синтез пентаацетата глюкозы не идёт:



РАСЧЕТ СИНТЕЗА

Расчет ведут по заданному количеству ГЛЮКОЗЫ (10 г).

1. Теоретическое количество ацетата натрия:

$M(C_6H_{12}O_6) = 180 \text{ г/моль}$, $M(CH_3COONa) = 82 \text{ г/моль}$

180 г $C_6H_{12}O_6$ — 82 г CH_3COONa

10 г $C_6H_{12}O_6$ — X г CH_3COONa $X=4,56 \text{ г } (CH_3COONa)$;

2. Практическое количество ацетата натрия:

25 г $C_6H_{12}O_6$ — 12 г CH_3COONa

10 г $C_6H_{12}O_6$ — X г CH_3COONa $X=4,8 \text{ г } (CH_3COONa)$;

3. Теоретическое количество уксусного ангидрида:

$M((CH_3CO)_2O) = 102 \text{ г/моль}$

180 г $C_6H_{12}O_6$ — 102 г $(CH_3CO)_2O$

10 г $C_6H_{12}O_6$ — X г $(CH_3CO)_2O$ $X=5,67 \text{ г } ((CH_3CO)_2O)$;

4. Практическое количество уксусного ангидрида:

25 г $C_6H_{12}O_6$ — 125 мл $(CH_3CO)_2O$

10 г $C_6H_{12}O_6$ — X мл $(CH_3CO)_2O$ $X=50 \text{ мл } ((CH_3CO)_2O)$;

5. Практическое количество этилового спирта:

Этанол необходим для перекристаллизации.

25 г $C_6H_{12}O_6$ — 120 мл C_2H_5OH

10 г $C_6H_{12}O_6$ — X мл C_2H_5OH $X=48 \text{ мл } (C_2H_5OH)$;

6. Теоретический выход пентаацетата глюкозы:

$M(C_{16}H_{22}O_{11}) = 390 \text{ г/моль}$

180 г $C_6H_{12}O_6$ — 390 г $C_{16}H_{22}O_{11}$

10 г $C_6H_{12}O_6$ — X г $C_{16}H_{22}O_{11}$ $X=21,67 \text{ г } (C_{16}H_{22}O_{11})$;

7. Практический выход пентаацетата глюкозы:

21,67 г $C_{16}H_{22}O_{11}$ — 100%

N г $C_{16}H_{22}O_{11}$ — X%

$$X = \frac{N \times 100\%}{10,34},$$

N – количество $C_{16}H_{22}O_{11}$ (г), полученное в синтезе.

Результаты расчетов внести в таблицу 1 (см. **стр. 21**).

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ СИНТЕЗА

В ступке растирают 25 г безводной глюкозы в порошок и тщательно смешивают с 12 г безводного ацетата натрия. После чего смесь помещают в круглодонную колбу вместимостью 250 мл и добавляют при перемешивании 125 мл уксусного ангидрида. Далее колбу соединяют с обратным воздушным холодильником и помещают в водяную баню, нагретую до 80°C, реакционную смесь перемешивают в колбе круговыми вращающимися движениями до полного растворения сухих компонентов. Затем колбу закрепляют в штативе и нагревают на кипящей водяной бане в течение 2-2,5 часов при периодическом перемешивании.

По окончании реакции жидкость выливают тонкой струёй (при перемешивании) в стакан, в котором предварительно помещают около 1000 мл воды со льдом. Выпавшую массу белого цвета тщательно размешивают стеклянной палочкой и оставляют на 8-10 часов. В это время происходит гидролиз невступившего в реакцию уксусного ангидрида. Затем пентаацетат глюкозы (белую кристаллическую массу) отфильтровывают на воронке Бюхнера и перекристаллизовывают из спирта (120 мл).

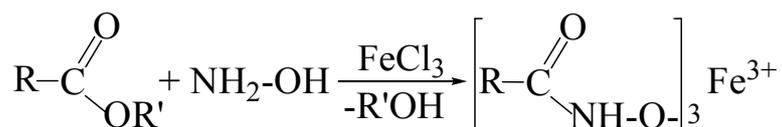
Выход составляет примерно 35-40 г (60-70% от теоретического).

Полученный пентаацетат глюкозы – это белое кристаллическое вещество с молекулярной массой 390,35 г/моль и температурой плавления 131°C.

2. ИДЕНТИФИКАЦИЯ ПОЛУЧЕННОГО ПЕНТААЦЕТАТА ГЛЮКОЗЫ

1. Гидроксамовая проба. В пробирке нагревают 2-3 капли сложного эфира с 2 каплями насыщенного раствора солянокислого гидроксилamina в метиловом спирте и оставляют на одну минуту. Затем добавляют 1 каплю насыщенного спиртового раствора гидроксида калия и осторожно нагревают до начала кипения. После охлаждения смесь подкисляют 3-5 каплями 1 моль/л раствора кислоты хлороводородной и добавляют 1 каплю 3 % раствора FeCl₃. Появляется розовая, красная или фиолетовая окраска.

При взаимодействии сложных эфиров с гидроксилaminом образуются гидроксамовые кислоты, которые с хлоридом железа (III) дают интенсивно окрашенные соединения:



Гидроксамовую пробу дают также ангидриды и галогенангидриды кислот, амиды, карбоновые кислоты.

2. Определение температуры плавления по методу Сиволобова.

3. Спектроскопия в УФ- и ИК- областях: идентификация по предложенным спектрам, описание характеристических максимумов полос поглощения, их интенсивности.

Отчет о проделанной лабораторной работе оформляют на листах формата А4 в соответствии с требованиями (см. образец оформления отчета по лабораторной работе на **стр. 25**).

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Классификация и номенклатура моно- и дисахаридов.
2. Способы получения и химические свойства моно- и дисахаридов.
3. Способы получения и химические свойства функциональных производных карбоновых кислот (сложных эфиров, амидов, ангидридов, галогенангидридов).
4. Схемы электронных механизмов нуклеофильного замещения на примерах реакций этерификации и гидролиза сложных эфиров (кислотного и щелочного).

ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

Выберите один или несколько правильных ответов.

1. ЭПИМЕРАМИ D-ГЛЮКОЗЫ ЯВЛЯЮТСЯ

- 1) D-галактоза
- 2) D-фруктоза
- 3) D-манноза
- 4) D-рибоза

2. ОКСО-ГИДРОКСИ-ТАУТОМЕРИЯ УГЛЕВОДОВ ОБУСЛОВЛЕНА РЕАКЦИЕЙ

- 1) электрофильного присоединения
- 2) нуклеофильного присоединения
- 3) радикального присоединения
- 4) нуклеофильного замещения

3. ПРИ ЩЕЛОЧНОМ ГИДРОЛИЗЕ ОКТААЦЕТИЛЛАКТОЗЫ ОБРАЗУЮТСЯ

- 1) две молекулы β ,D-глюкопиранозы и ацетат натрия
- 2) β ,D-глюкопираноза; α ,D-глюкопираноза и ацетат натрия
- 3) молекула лактозы и ацетат натрия

4) α ,D-глюкопираноза; β ,D-галактопираноза и ацетат натрия

4. ПОЛУЧИТЬ ПЕНТААЦЕТАТ МАННОЗЫ МОЖНО ПРИ
ВЗАИМОДЕЙСТВИИ

1) α ,D-маннопиранозы с уксусным ангидридом

2) β ,D-маннопиранозы с хлористым ацетилом

3) D-маннозы с уксусной кислотой (H^+ , $t^\circ C$)

4) β ,D-маннопиранозы с этиловым спиртом (H^+ , $t^\circ C$)

5. В МОЛЕКУЛЕ САХАРОЗЫ МОНОЗНЫЕ ОСТАТКИ СОЕДЕНЕНЫ
МЕЖДУ СОБОЙ СВЯЗЬЮ

1) $\alpha \rightarrow 1,6$ -гликозидной

2) $\alpha \rightarrow 1,2$ -гликозидной

3) $\alpha \rightarrow 1,4$ -гликозидной

4) $\alpha \rightarrow 1,3$ -гликозидной

ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Приведите реагенты, используемые для окисления альдегидной группы моносахаридов.

2. Напишите качественную реакцию, доказывающую наличие нескольких гидроксильных групп в молекуле D-галактозы.

3. Напишите β ,D-глюкопиранозу и её 6-фосфат формулами Хеуорса. Укажите, конфигурация какого атома определяет принадлежность к D-ряду.

4. Напишите реакции гидролиза в кислой и щелочной среде 1,2,3,4,6-пентаацетил- β ,D-глюкопиранозы. При каких условиях может проходить гидролиз необратимо?

5. Напишите реакции последовательного превращения D-глюкозы в L-сорбозу.

6. Напишите β ,D-глюкопиранозу в конформации кресла. Какое положение будет занимать полуацетальный гидроксил в конформации α ,D-глюкопиранозы? Какая из этих конформаций более энергетически выгодна?

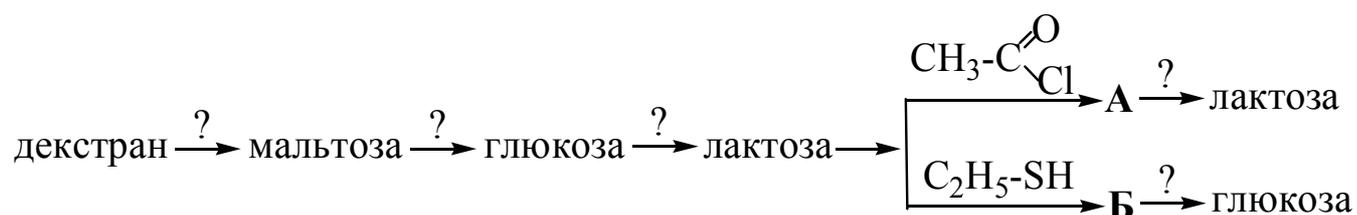
7. Опишите явление оксо-гидрокси-таутомерии дисахаридов на примере мальтозы (формулами Хеуорса). Укажите редуцирующий (восстанавливающий) фрагмент молекулы.

8. Напишите реакции гидролиза целлюлозы. Приведите полное название целлюлозы. Укажите гликозидную связь.

9. Из каких моносахаридных звеньев построена амилоза? Назовите характер связи между ними. Напишите строение биозного фрагмента.

10. В чём заключается явление мутаротации моносахаридов? Объясните причину этого явления на примере D-фруктозы и D-глюкозы.

11. Напишите схемы превращений, всем соединениям дайте названия, реакции обозначьте символами:



ОБРАЗЕЦ БИЛЕТА ДЛЯ ЗАЩИТЫ ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЫ

ГБОУ ВПО СибГМУ Минздравсоцразвития России,
фармацевтический факультет
органическая химия

Билет № 0

ДЛЯ ЗАЩИТЫ ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЫ «СИНТЕЗ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ ПЕНТААЦЕТАТА ГЛЮКОЗЫ»

I. Приведите реакции получения изобутилацетата двумя способами. Покажите его отношение к гидролизу в кислой и щелочной среде. Опишите механизм реакции этерификации. Всем соединениям дайте названия.

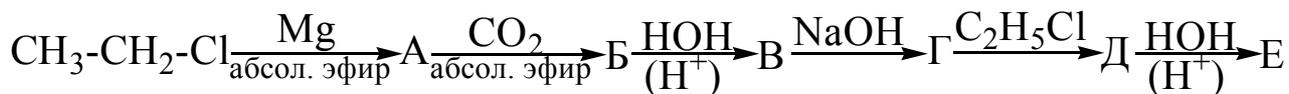
II. Для каждой пары соединений приведите химические реакции, позволяющие отличить их друг от друга:

а) муравьиная кислота и уксусная кислота;

б) метилбутаноат и бутендиовая кислота.

III. Покажите явление оксо-гидрокси-таутомерии дисахаридов на примере лактозы. Напишите реакцию получения октаацетата лактозы и его щелочной гидролиз. Всем соединениям дайте названия.

IV. Напишите схемы превращений, всем соединениям дайте названия, реакции обозначьте символами:



ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 4: ПОЛУЧЕНИЕ ЭФИРНОГО МАСЛА МЕТОДОМ ПЕРЕГОНКИ С ВОДЯНЫМ ПАРОМ

ЦЕЛЬ:

Освоить метод перегонки органических соединений с водяным паром как методику получения эфирного масла, используемую также для выделения, очистки и разделения веществ мало растворимых в воде.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПОДГОТОВКИ

1. Строение, способы получения, физические и химические свойства аренов и небензоидных ароматических соединений.
2. Строение, способы получения, физические и химические свойства неомыляемых липидов. Изопреновое правило.
3. Азулен: способы получения, физические свойства, реакционная способность, распространение в природе.
4. Химическая сущность метода «перегонка с водяным паром» как способ очистки и выделения органических веществ.
5. Фармакогностические аспекты метода «перегонка с водяным паром» как способ извлечения эфирного масла из различных частей растений.
6. Качественные реакции на непредельные соединения.
7. Спектральные характеристики ароматических соединений.
8. Значение эфирных масел в фармации и медицине.
9. Правила техники безопасности при работе в химической лаборатории органического синтеза.
10. Аппаратурное оформление, которое требуется для перегонки с водяным паром.
11. Методы эксперимента: нагревание и охлаждение, дистилляция.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Эфирными маслами называют нерастворимые в воде маслообразные продукты, которые в отличие от жирных масел полностью испаряются и не оставляют на бумаге жирных пятен. Эфирные масла – это жидкие смеси органических веществ, вырабатываемые растениями и обуславливающие их запах. Многие эфирные масла обладают биологической активностью. Они применяются в ароматерапии, внутрь в качестве противовоспалительных, бактерицидных, спазмолитических, седативных препаратов, наружно – как болеутоляющие, раздражающие, инсектицидные и др. средства, в промышленности их используют в качестве душистых веществ для ароматизации мыла и другой косметической продукции.

Для получения эфирных масел используют: 1). Перегонку с водяным паром измельченных частей растений. 2). Экстракцию цветков или других частей растений петролейным эфиром или жирами. 3). Прессование частей растений, например, цедры фруктов цитрусовых.

Эфирные масла содержат иногда до сотни компонентов и установление их состава – сложная для химика задача, которая решается с использованием спектроскопических методов и газовой хроматографии. Эфирные масла представлены различными типами углеводов, в основном терпенами (герань, имбирь, роза, лаванда, лимон, мята перечная, валериана, багульник, смола хвойных деревьев, тимьян, тмин, фенхель, укроп, эвкалипт и др.) и ароматическими соединениями (гваяковое дерево, гвоздика, ромашка, тысячелистник, полынь и др.).

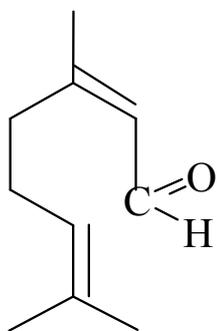
Метод перегонки с водяным паром позволяет отгонять вещества, которые при обычной перегонке в той или иной степени разлагаются, это также один из самых распространенных способов получения эфирных масел (дистиляция).

При перегонке с водяным паром цедры цитрусовых получают эфирные масла, содержащие терпены: лимонен (до 90 %), цитраль (около 3 %), геранилацетат (1 %). Из свежесобранных лепестков розы получают эфирное масло, состоящее на 50-60 % из гераниола, на 25-30 % из цитронеллола и до

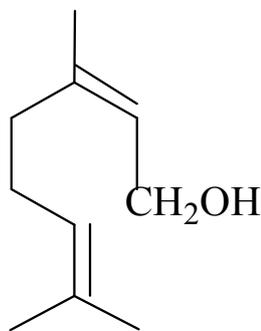
10 % - из нерола. Эфирное масло (*Oleum Citri*) используют для улучшения запаха и вкуса лекарств, цитраль применяют при гипертонии и в офтальмологии. Розовое масло используется для улучшения запаха и вкуса лекарств.



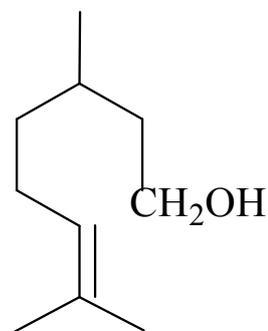
Лимонен



Цитраль

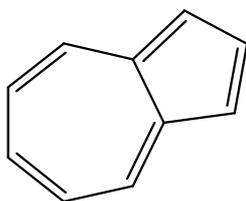


Гераниол

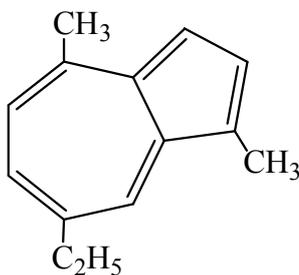


Цитронеллол

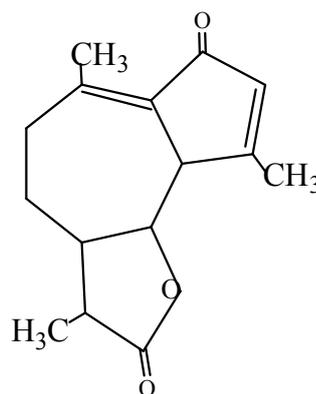
При паровой дистилляции травы тысячелистника обыкновенного или цветков ромашки аптечной образуются азулены (*Азулен* ($C_{10}H_8$), молекулярная масса 128,17 г/моль, температура плавления $99^{\circ}C$, температура кипения $242^{\circ}C$, не растворим в воде, растворим в углеводородах, этаноле, диэтиловом эфире, перегоняется с паром). В живых растениях азулена практически нет, но есть кесиловый спирт – проазулен (трициклический сесквитерпеновый спирт), который превращается в азулен при перегонке сырья с водяным паром.



Азулен



Хамазулен



Ахиллин

В составе эфирного масла цветков ромашки аптечной содержится производное азулена – хамазулен (от латинского названия *Chamomilla recutita*),

а эфирного масла травы тысячелистника обыкновенного – ахиллин (от лат. *Achillea millefolium*). Эти вещества окрашивают эфирные масла в глубокий синий цвет и придают им особые биологически активные свойства (противоаллергическое, противовоспалительное, бактерицидное, противоожоговое, дезодорирующее).

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

МАТЕРИАЛЬНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ

Посуда и оборудование: плоскодонная колба вместимостью 1000 мл; холодильник Либиха; парообразователь с предохранительной трубкой; резиновая пробка с двумя трубками; алонж и приемник; плитка.

Сырье и реактивы: трава тысячелистника обыкновенного; цветки ромашки аптечной; цедра цитрусовых (экзокарпий плодов лимона, апельсина, грейпфрута); свежесобранные лепестки розы; вода; набор реактивов для качественного анализа непредельных соединений (бромная вода, 2-% ный раствор перманганата калия).

1. ПОЛУЧЕНИЕ ЭФИРНОГО МАСЛА ИЗ ЦЕДРЫ ЦИТРУСОВЫХ, ТРАВЫ ТЫСЯЧЕЛИСТНИКА, ЦВЕТКОВ РОМАШКИ, ЛЕПЕСТКОВ РОЗЫ МЕТОДОМ ПЕРЕГОНКИ С ВОДЯНЫМ ПАРОМ

В плоскодонную колбу помещают 100 г измельченного растительного сырья (размером не более 1 см²) с небольшим количеством воды. Плотно закрывают колбу резиновой пробкой с трубками. Перегонную колбу закрепляют наклонно, так чтобы брызги жидкости не попадали в пароотводящую трубку. Колбу соединяют с парообразователем и холодильником. Включают нагрев, и когда вода закипит в парообразователе, пар начнет поступать в перегонную колбу. Ее нагревают для уменьшения конденсации воды в колбе. Интенсивность кипения должна быть такой, чтобы из холодильника капало 2-3 капли в секунду. Перегонку ведут до тех пор, пока

в приемнике не соберется 10-20 мл дистиллята – мутная жидкость с характерным запахом.

2. ИДЕНТИФИКАЦИЯ ВЫДЕЛЕННОГО ДИССТИЛЛЯТА

1. Реакция Вагнера. Реакция доказывает неопредельный характер, содержащихся в эфирном масле соединений. В пробирку поместите 1 каплю 2 %-ного раствора перманганата калия и 5 капель воды. К полученному раствору розового цвета добавьте 2-3 капли конденсата. Если водный слой обесцвечивается, а розовая окраска переходит в бурую от выделившейся двуокиси марганца, которая выпадает в осадок, то проба положительная.

2. Реакция обесцвечивания бромной воды. Реакция также доказывает неопредельный характер, содержащихся в эфирном масле соединений. Поместите в пробирку 2 капли бромной воды и 1 каплю конденсата. Если при встряхивании желтая окраска исчезает, то проба положительная.

3. Спектроскопия в УФ- и ИК- областях: идентификация по предложенным спектрам, описание характеристических максимумов полос поглощения, их интенсивности.

Отчет о проделанной лабораторной работе оформляют на листах формата А4 в соответствии с требованиями (см. образец оформления отчета по лабораторной работе на **стр. 25**).

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Ароматичность. Критерии ароматичности по Э.Хюккелю.
2. Изопреновое правило Ружичка на примере монотерпенов.
3. Классификация способов выделения эфирных масел из растительного сырья. Описание основных методов получения эфирных масел.
4. Азулен: строение, ароматичность, биполярная структура. Физические свойства азулена, сырьевая база.

5. Для чего применяются процессы дистилляции жидких органических смесей?

6. Какие вещества входят в состав эфирных масел? К каким группам органических соединений они относятся?

7. Классификация неомыляемых липидов. Характеристика неомыляемых липидов растительного происхождения.

ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

Выберите один или несколько правильных ответов.

1. ПО ПРАВИЛУ Э.ХЮККЕЛЯ В МОЛЕКУЛЕ АЗУЛЕНА СОДЕРЖИТСЯ π -ЭЛЕКТРОНОВ

- 1) $4n+2=8$
- 2) $4n+2=10$
- 3) $4n+2=12$

2. РЕАКЦИЯ ВАГНЕРА ДОКАЗЫВАЕТ НАЛИЧИЕ В МОЛЕКУЛЕ ОРГАНИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ

- 1) ароматического кольца
- 2) двойной связи
- 3) альдегидной группы
- 4) спиртового гидроксила

3. АРОМАТИЧЕСКИМ ХАРАКТЕРОМ ОБЛАДАЮТ СОЕДИНЕНИЯ

- 1) фенантрен
- 2) циклооктотетраен
- 3) нафтол-2
- 4) нерол

4. ЦИКЛИЧЕСКОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИЕЙ АЦЕТИЛЕНА ПОЛУЧАЮТ

- 1) нафталин
- 2) бензол
- 3) азулен
- 4) пинен

5. ТРИ ИЗОПРЕНОВЫХ ФРАГМЕНТА ХАРАКТЕРНО ДЛЯ ТЕРПЕНОВ ГРУППЫ

- 1) тритерпенов
- 2) политерпенов
- 3) сесквитерпенов

ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Напишите схему реакции лимонена (одного из компонентов эфирных масел лимона) с бромом и перманганатом калия на холоду.
2. Приведите реакцию изомеризации азулена.
3. Какой цикл в молекуле азулена более активен в реакциях электрофильного замещения? Пример реакции S_E напишите.
4. Как азулен вступает в реакции радикального замещения? Пример реакции S_R напишите.
5. Что происходит с азуленом при нагревании его выше 300°C ?
6. Какие продукты образуются при обработке азулена ацетилхлоридом в присутствии хлорида алюминия в соотношении азулен – реагент 1 : 1 и 1 : 2?
7. Какими реакциями можно доказать наличие двойных связей в терпенах? Приведите эти реакции для гераниола, цитраля и β -пинена.

8. Охарактеризуйте ароматичность и ее критерии. Объясните правило Хюккеля конденсированных ароматических систем на примере антрацена, фенантрена и нафталина.

ОБРАЗЕЦ БИЛЕТА ДЛЯ ЗАЩИТЫ ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЫ

ГБОУ ВПО СибГМУ Минздравсоцразвития России,
фармацевтический факультет
органическая химия

Билет № 0

ДЛЯ ЗАЩИТЫ ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЫ «ПОЛУЧЕНИЕ ЭФИРНОГО МАСЛА МЕТОДОМ ПЕРЕГОНКИ С ВОДЯНЫМ ПАРОМ»

- I.** Приведите строение цитраля, лимонена и пинена. Для пинена напишите уравнения реакций с H_2 , HBr , Br_2 . По какому механизму протекают данные реакции?
- II.** Приведите реакцию получения азулена из циклодекана каталитическим дегидрированием и напишите для него уравнения реакций нитрования и сульфирования. Всем соединениям дайте названия.
- III.** Охарактеризуйте ароматичность и ее критерии. Объясните правило Хюккеля небензоидных ароматических систем на примере азулена.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 5: СИНТЕЗ И ИДЕНТИФИКАЦИЯ БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

ЦЕЛЬ

На примере синтеза бензойной кислоты, освоить методику окисления органических соединений, в частности – окисления гомологов бензола, используемую для получения карбоновых кислот, имеющих большое биологическое значение, в том числе и как лекарственных средств, а также освоить способы идентификации карбоновых кислот.

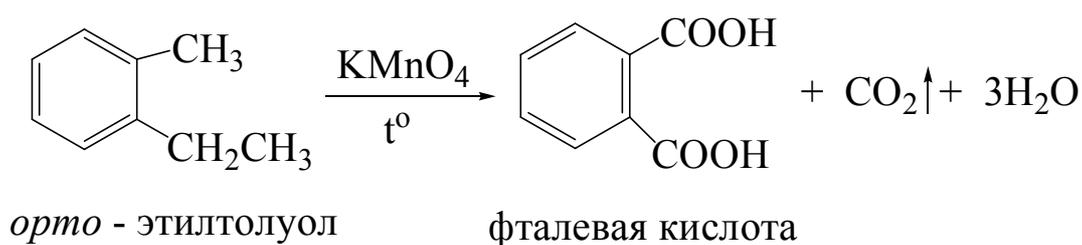
ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПОДГОТОВКИ

1. Способы получения и химические свойства карбоновых кислот.
2. Строение карбоксильной группы, реакционные центры, стабильность карбоксилат-аниона.
3. Реакции электрофильного замещения в ароматических соединениях, электронный механизм реакции S_E .
4. Реакции окисления гомологов бензола, влияние строения углеводородного радикала на протекание реакций окисления.
5. Химические и физические свойства бензойной кислоты, способы получения, значение.
6. Качественные реакции на карбоксильную группу.
7. Биологическое значение реакций окисления.
8. Правила техники безопасности при работе в химической лаборатории органического синтеза.
9. Аппаратурное оформление, которое требуется для синтеза бензойной кислоты.
10. Методы эксперимента: нагревание и охлаждение, смешивание, разделение и очистка веществ; кристаллизация, фильтрование в вакууме, перекристаллизация, высушивание твердых веществ, определение температуры плавления в капилляре.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Окисление органических соединений – это процесс удаления водорода с образованием кратной связи или новой связи между атомом углерода и гетероатомом более электроотрицательным, чем водород. В ходе окислительно-восстановительных реакций меняется степень окисления атома углерода, выступающего в роли реакционного центра. Процесс окисления включает переход электронов от органического субстрата к реагенту-окислителю, а процесс восстановления – передачу электронов реагента к органическому субстрату. В классификации таких реакций учитывается изменение степени окисления атома углерода, как реакционного центра, в основном это: а) прямой перенос электрона (источником электронов служит ион металла); прямое взаимодействие органического субстрата с кислородом, приводящее к получению продукта с ковалентно связанным кислородом.

Окисление гомологов бензола: гомологи бензола окисляются легко по боковой цепи. Продуктами окисления являются карбоновые кислоты. При этом каждый алкильный радикал в бензольном кольце, независимо от длины углеродной цепи, окисляется до карбоксильной группы (окислению подвергается только α -атом углерода):



В качестве окислителей используют щелочной раствор KMnO_4 ; хромовую смесь ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, H_2SO_4) в случае, когда в кольце есть сильные электроноакцепторные группы; горячую разбавленную азотную кислоту для осуществления селективного окисления одной из алкильных групп в присутствии другой; оксид хрома (VI) в уксусном ангидриде; кислород в присутствии катализатора – солей кобальта (III) и др. Реакция окисления

гомологов бензола используют для синтеза важных в промышленном отношении кислот (бензойной, терефталевой кислот и др.), а также в целях идентификации числа и относительного положения боковых цепей алкилбензолов (по температуре плавления полученных кислот).

Если в бензольном кольце имеется несколько заместителей, то путем подбора условий реакции можно провести их последовательное окисление.

По реакционной способности к действию окислителей алкильные группы располагаются в следующий ряд: $\text{CHR}_2 > \text{CH}_2\text{R} > \text{CH}_3$.

Третичные алкильные группы у бензольного ядра до карбоксильной группы не окисляются.

Бензольное кольцо очень устойчиво к действию окислителей. В обычных условиях такие сильные окислители, как перманганат калия, азотная кислота, оксид хрома (VI) не окисляют бензол. Но в жестких условиях, например, при действии кислорода воздуха в присутствии катализатора оксида ванадия (V), при температуре 400–500°C бензольное кольцо окисляется с образованием малеинового ангидрида.

Окислительно-восстановительные процессы занимают важное место в органической химии. Эти реакции выполняют особую роль в метаболизме органических соединений, с их помощью организм удовлетворяет свои потребности, поскольку при окислении органических веществ пищи выделяется энергия. Одним из путей биотрансформации лекарственных препаратов в организме является алифатическое гидроксילирование и др. На реакциях окисления основаны многие химические и физико-химические методы установления структуры органических соединений (реакция Гарриеса и др.), а также качественного обнаружения (реакция Вагнера, реакция «серебряного зеркала», нагревание с реактивом Фелинга и др.).

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

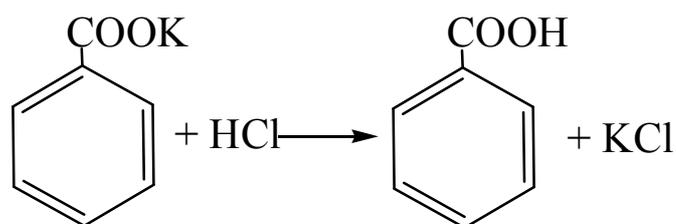
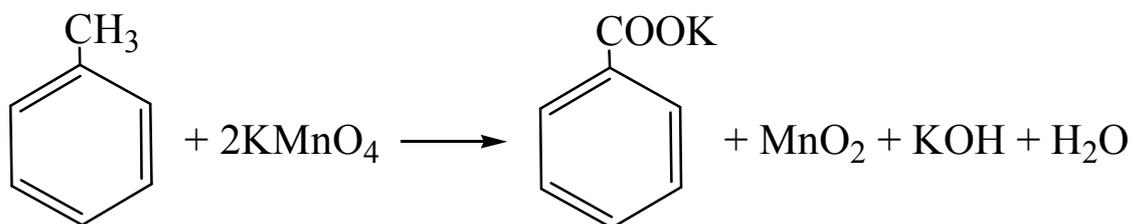
МАТЕРИАЛЬНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ

Посуда и оборудование: весы и разновесы; мерные цилиндры вместимостью 10 мл и 100 мл; круглодонная колба вместимостью 500 мл; обратный холодильник; стакан; выпарная чашка; колба Бунзена и воронка Бюхнера; фильтры; водоструйный насос; установка для определения температуры плавления; плитка; стеклянная палочка, бумажка конго, лакмус.

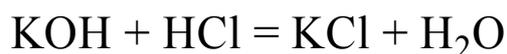
Реактивы: толуол ($\rho=0,866$ г/моль); перманганат калия (KMnO_4); вода дистиллированная; соляная кислота, 5 % раствор карбоната натрия.

1. СИНТЕЗ БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ

1. Основные реакции:



2. Побочные реакции:



РАСЧЕТ СИНТЕЗА

Расчет ведут по заданному количеству толуола (4 г).

Результаты расчетов внести в таблицу 1 (см. **стр. 21**).

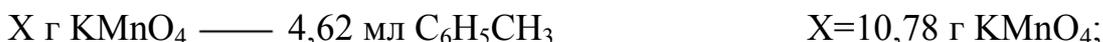
1. Теоретическое количество KMnO_4 (в соответствии с уравнением реакции): $M(\text{KMnO}_4) = 158 \text{ г/моль}$, $M(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3) = 92 \text{ г/моль}$



2. Практическое количество KMnO_4 :

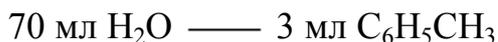
Для расчета практических количеств берут объем толуола:

$$V(\text{толуола}) = \frac{4g}{0,866g/\text{мл}} = 4,62\text{мл}(\text{толуола})$$



Для проведения синтеза необходима вода.

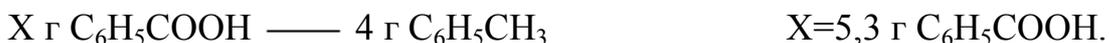
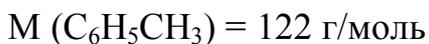
3. Практическое количество воды для основного синтеза:



4. Практическое количество воды для кипячения осадка:



5. Теоретический выход бензойной кислоты:



6. Практический выход; в процентах от теоретического:



n - количество бензойной кислоты, определяется взвешиванием сухого продукта, полученного при проведении синтеза.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ СИНТЕЗА

Работу выполнять в вытяжном шкафу! В плоскодонную колбу помещают 7 г перманганата калия и 70 мл воды, затем через холодильник приливают 3 мл толуола (**осторожно!**). Полученную смесь нагревают до тех пор, пока не исчезнет розовый цвет. Если раствор после нагревания остается окрашенным, то добавляют немного щавелевой кислоты (эта добавка восстанавливает перманганат калия и раствор обесцвечивается). По окончании реакции и после охлаждения реакционной смеси, отфильтровывают выпавший диоксид марганца на воронке Бюхнера.

Осадок кипятят с 30 мл воды для извлечения бензоата калия и отфильтровывают, фильтрат прибавляют к основному фильтрату. Затем сильно концентрируют фильтрат, упариванием. В фильтрат (бензоат калия) добавляют соляную кислоту до кислой реакции (по бумажке конго), получая свободную бензойную кислоту. Выпавшую в осадок бензойную кислоту отсасывают на воронке Бюхнера, и промывают на фильтре холодной водой. Бензойную кислоту перекристаллизовывают из воды.

Бензойная кислота - бесцветные кристаллы, температура плавления 122°C, хорошо растворима в хлороформе, ацетоне, диэтиловом эфире, бензоле, этаноле, плохо растворима в холодной воде, лучше в горячей. Легко возгоняется.

2. ИДЕНТИФИКАЦИЯ ПОЛУЧЕННОЙ БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ:

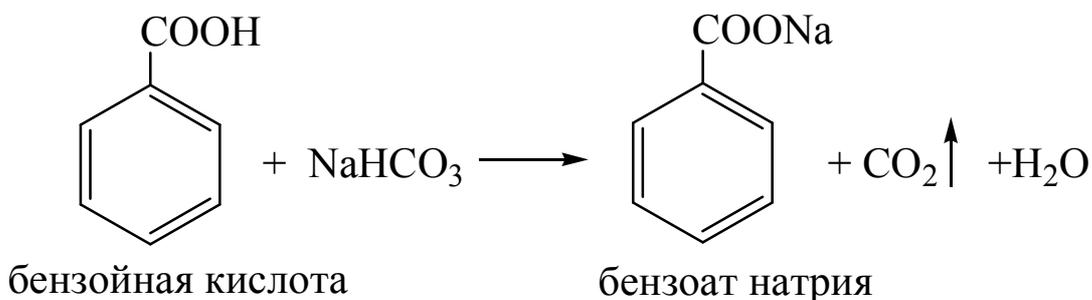
1. Реакция на лакмус. Карбоновые кислоты дают отчетливую реакцию на лакмус. Влажная синяя лакмусовая бумажка окрашивается в красный цвет.

2. Взаимодействие с солями более слабых неорганических кислот. Карбоновые кислоты могут вытеснять более слабые кислоты из их солей, например, угольную. Эту реакцию используют как качественную на карбоксильную группу (по выделению пузырьков CO₂).

В пробирку наливают 2 мл 5 % раствора соды и добавляют 2-3 кристаллика бензойной кислоты. Наблюдается выделение пузырьков диоксида

углерода и растворение кристалликов кислоты вследствие перехода плохо растворимой в воде кислоты в хорошо растворимую соль.

Выделение диоксида углерода при добавлении исследуемого вещества к водному раствору гидрокарбоната натрия является доказательством наличия карбоксильной группы:



3. В пробирку помещают по 1 лопатке бензойной кислоты и карбоната кальция, 3 мл воды. Смесь нагревают до прекращения выделения диоксида углерода, затем отфильтровывают. К фильтрату добавляют 5 капель хлорида железа (III). При погружении пробирки в кипящую водяную баню, появляется красно-фиолетовое окрашивание, обусловленное окислением бензойной кислоты в салициловую.

4. Определение температуры плавления по методу Сиволобова.

Отчет о проделанной лабораторной работе оформляют на листах формата А4 в соответствии с требованиями (см. образец оформления отчета по лабораторной работе на стр. 25).

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Определение реакции окисления органических соединений. Основные окислители.
2. Реакции окисления гомологов бензола.
3. Химические свойства карбоновых кислот. Качественные реакции на карбоксильную группу.

4. Значение реакций окисления в фармации и медицине.

5. Способы получения гомологов бензола (реакции алкилирования).

Механизм реакции электрофильного замещения (S_E) в аренах на примере алкилирования бензола.

ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

Выберите один или несколько правильных ответов.

1. ЛЕГЧЕ ВСЕГО ОКИСЛЯЕТСЯ

- 1) кумол
- 2) толуол
- 3) этилбензол
- 4) пропиленбензол

2. РЕАКЦИЯ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ С СОДОЙ ДОКАЗЫВАЕТ ИХ

- 1) нуклеофильные свойства
- 2) кислотные свойства
- 3) основные свойства
- 4) окислительный характер

3. ОКСАЛАТ КАЛЬЦИЯ МОЖНО ПОЛУЧИТЬ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ

- 1) глюкозы с уксусным ангидридом
- 2) этандиовой кислоты с оксидом кальция
- 3) бензойной кислоты с карбонатом кальция
- 4) 2-гидроксибензойной кислоты с хлоридом кальция

4. ПОЛУЧИТЬ КУМОЛ МОЖНО ПРИ ДЕЙСТВИИ НА БЕНЗОЛ

- 1) пропиленом ($AlCl_3, H^+$)
- 2) пропиленхлоридом ($AlCl_3$)

- 3) *втор*бутиловым спиртом (H^+ , $t^\circ C$)
- 4) изопропилбромидом ($FeBr_3$)

5. ПРИ СПЛАВЛЕНИИ БЕНЗОАТА НАТРИЯ С ТВЕРДОЙ ЩЕЛОЧЬЮ ОБРАЗУЕТСЯ

- 1) толуол
- 2) бензойная кислота
- 3) бензол
- 4) стирол

ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Напишите реакции получения бензойной кислоты из: а) толуола (двумя способами); б) бромбензола; в) бензилового спирта; г) бензальдегида. Всем соединениям дайте названия.

2. На примере бензойной кислоты охарактеризуйте химические свойства ароматических кислот. Приведите типичные реакции карбоксильной группы и ароматического кольца.

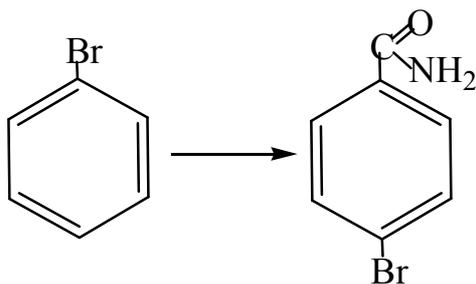
3. Вещество состава $C_8H_8O_2$ растворяется в водном растворе гидрокарбоната натрия с выделением газа, а при окислении перманганатом калия в воде превращается в дикарбоновую кислоту, которая при нагревании до $230^\circ C$ отщепляет воду и превращается в циклический ангидрид. Напишите структурную формулу соединения и схемы указанных реакций, всем соединениям дайте названия.

4. Покажите сходства и различия химических свойств бензойной кислоты и бензальдегида на примерах реакций этих соединений:

- а) с метиловым спиртом в условиях кислотного катализа;
- б) с нитрующей смесью.

5. Три изомерных ароматических углеводорода состава C_9H_{12} были окислены нагреванием с раствором $KMnO_4$. В первом случае получили бензойную кислоту; во втором - фталевую; в третьем - 1,2,4-бензолтрикарбоновую кислоту. Установите формулы исходных углеводородов. Все реакции напишите, соединениям дайте названия.

6. Напишите схемы превращений, всем соединениям дайте названия, реакции обозначьте символами:



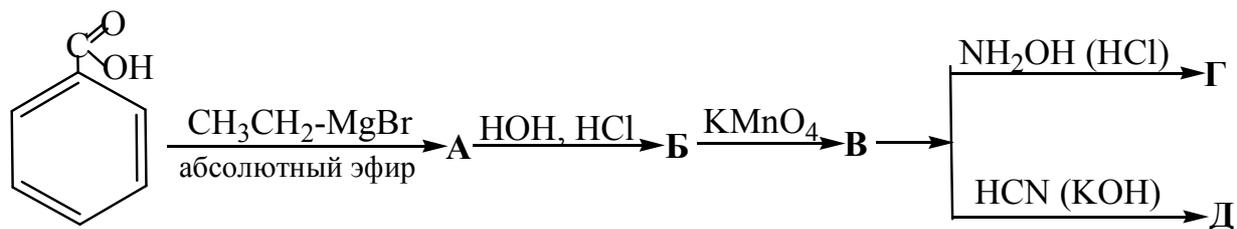
7. Соединение $C_8H_8O_2$ не реагирует с водным раствором щелочи на холоду, а при нагревании переходит в раствор. Если раствор подкислять соляной кислотой, то образуется бензойная кислота. Какое строение имеет соединение $C_8H_8O_2$? Все реакции напишите, соединениям дайте названия.

8. Напишите реакции взаимодействия бензойной кислоты со следующими реагентами: а) PCl_5 ; б) Cl_2 ($AlCl_3$); в) HNO_3 (H_2SO_4). Всем полученным соединениям дайте названия.

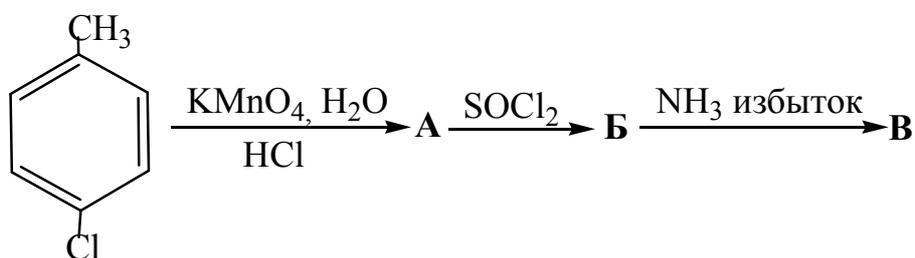
9. Установите структурные формулы соединений состава $C_9H_8O_2$, которые взаимодействуют с водным раствором щелочи с образованием соли, со спиртом образуют сложный эфир, а при окислении образуется бензальдегид и щавелевая кислота.

10. Какие ароматические кислоты могут быть получены при окислении следующих веществ: а) *m*-нитробензальдегида; б) 3-фенилпропаналя; в) *n*-ксилола.

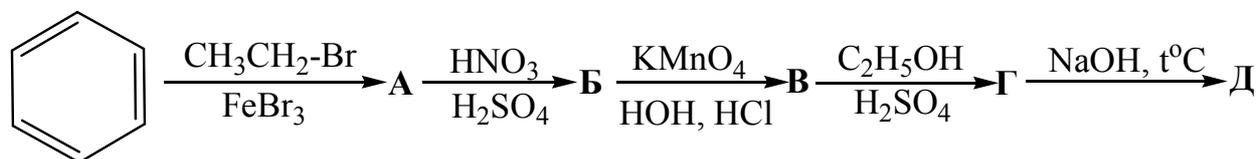
11. Осуществите превращения, все соединения назовите, реакции обозначьте символами:



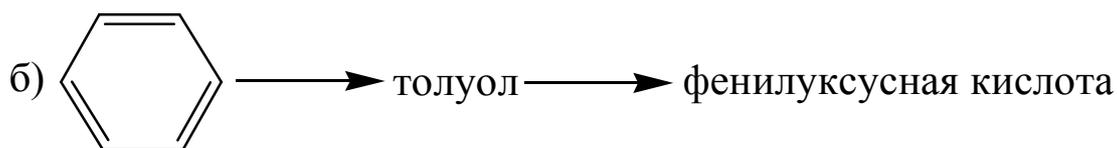
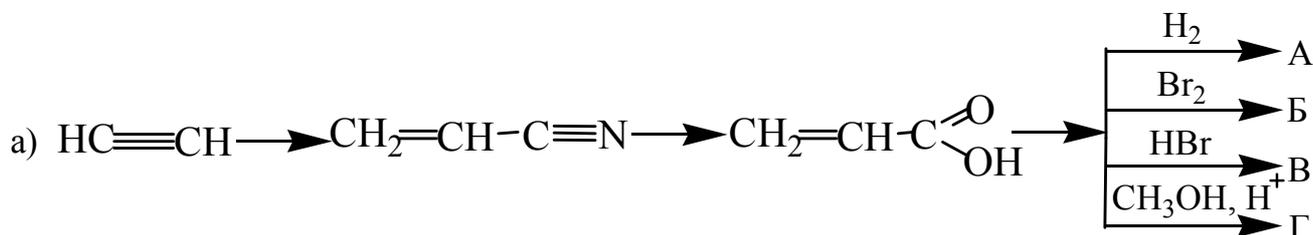
12. Напишите схемы превращений, всем соединениям дайте названия, реакции обозначьте символами:



13. Напишите схемы превращений, всем соединениям дайте названия, реакции обозначьте символами:



14. Напишите схемы превращений, всем соединениям дайте названия, реакции обозначьте символами:



ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 6: ВОЗГОНКА КОФЕИНА И ЕГО ИДЕНТИФИКАЦИЯ

ЦЕЛЬ

На примере получения кофеина, освоить методику возгонки органических соединений, используемую как способ выделения и очистки веществ, поскольку при возгонке потери очищаемого вещества меньше, чем при перекристаллизации, а очистка от нелетучих и механических примесей – полнее, а также освоить способы идентификации соединений, содержащих пуриновое ядро.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПОДГОТОВКИ

1. Конденсированные гетероциклические системы: классификация, строение.
2. Пурин: строение, таутомерия, способы получения, химические свойства.
3. Важнейшие производные пурина: оксопурины. Классификация, строение, таутомерия, химические свойства.
4. Мочевая кислота: реакции нуклеофильного замещения. Синтезы на основе 2,6,8-трихлорпурина.
5. Медико-биологическое значение производных мочевой кислоты, гипоксантина и ксантина.
6. Мурексидная реакция: химизм, значение в фармации.
7. Кислотно-основные свойства производных пурина, реакции солеобразования.
8. Алкалоиды: классификация, строение основных представителей, реакции солеобразования, медико-биологическое значение.
9. Методы очистки органических соединений.
10. Возгонка, сущность метода, использование для целей извлечения одного из компонентов, входящих в состав растительного сырья.

11. Правила техники безопасности при работе в химической лаборатории органического синтеза.

12. Аппаратурное оформление, которое требуется для возгонки кофеина.

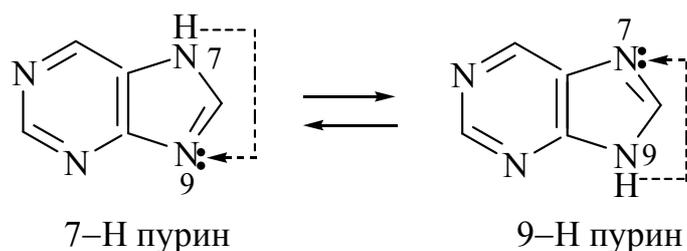
13. Методы эксперимента: нагревание и охлаждение, разделение и очистка веществ, возгона.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

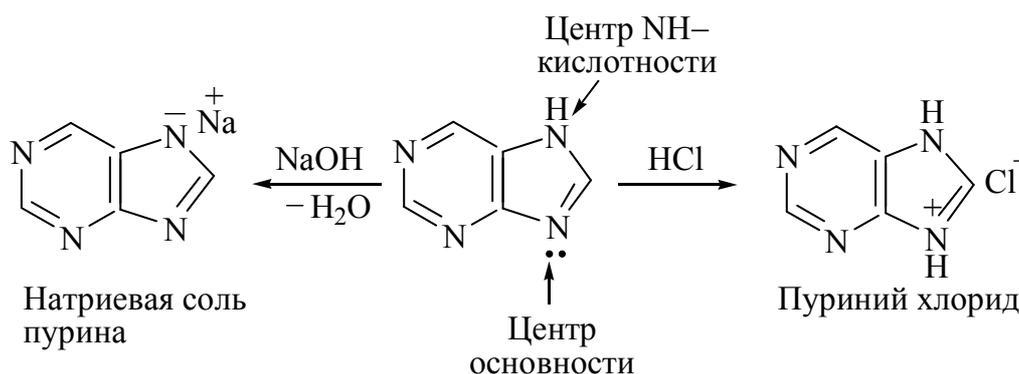
Существуют различные способы выделения и очистки веществ. Одним из таких методов является возгонка. Возгонку применяют для дополнительной очистки небольших количеств вещества от малолетучих примесей или малолетучего вещества от легколетучих примесей. Важным преимуществом возгонки по сравнению с кристаллизацией того же вещества из раствора является исключение из процесса очистки растворителя, который часто должен быть очень чистым. Метод возгонки особенно незаменим при работе с малыми количествами вещества, выход чистого продукта достигает 98-99 %. Возгонку используют также как метод извлечения из растительного сырья биологически активных соединений, например, алкалоидов никотина и кофеина.

Способ возгонки основан на свойстве некоторых веществ кристаллизоваться из паров минуя жидкое состояние. Возгонке подвергаются лишь те вещества, упругость пара которых в твердом состоянии достаточно велика при температуре ниже их температуры плавления. Давление паров увеличивается при нагревании, поэтому скорость возгонки возрастает с повышением температуры.

Пурин - конденсированная гетероциклическая система, состоящая из пиримидинового и имидазольного колец. Соединения пуринового ряда широко распространены в природе. В молекуле пурина имеется ядро имидазола, поэтому для пурина присущи многие свойства, характерные для имидазола. Так, для пурина характерна азольная таутомерия, поэтому атомы азота в положениях **7** и **9** равноценны. Но в кристаллическом состоянии наиболее характерно присутствие атома водорода у атома азота в положении **7**.

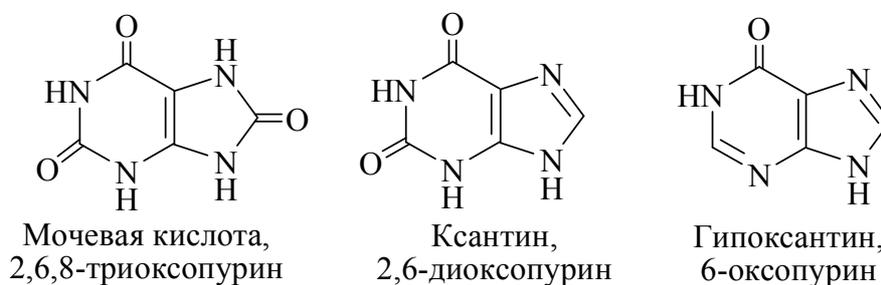


Пури́н является амфотерным соединением и образует соли с сильными кислотами и основаниями.



Атомы азота пиримидинового цикла вследствие электроакцепторного влияния друг на друга минеральными кислотами не протонируются.

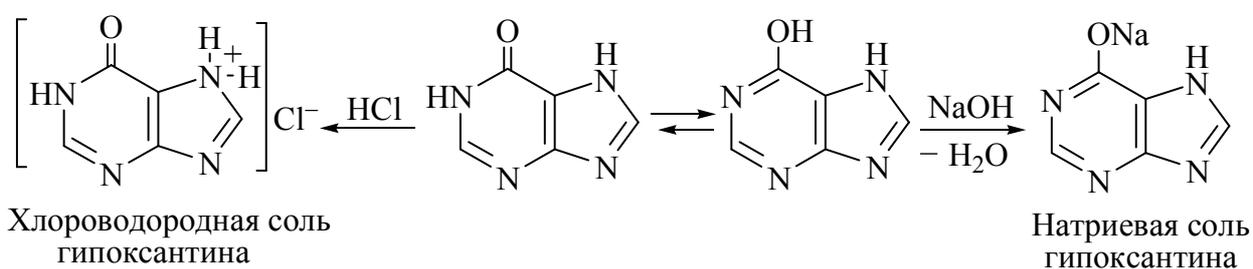
Наиболее важными производными пурина являются оксо- и аминопурины. Представителями оксопуринов являются мочевая кислота, ксантин и гипоксантин. Эти соединения образуются в организме в процессе превращения нуклеиновых кислот.



Мочевая кислота, ксантин и гипоксантин являются таутомерными соединениями. В результате лактам – лактимной таутомерии они существуют в

двух таутомерных форм – оксоформы (лактаминная форма) и гидроксиформы (лактимная форма). В кристаллическом состоянии мочевая кислота, ксантин и гипоксантин находятся в оксоформе. В растворах они существуют в виде равновесной смеси таутомерных оксо- и гидроксиформ, в которой преобладает оксоформа.

Мочевая кислота является двухосновной кислотой, образует соли только с водными растворами щелочей. Гипоксантин и ксантин по обладают амфотерным характером.



Гипоксантин и ксантин широко распространены в растительном и животном мире. Большое значение в фармации имеют **N-метильные производные ксантина** – теofilлин (1,3-диметилксантин), теобромин (3,7-диметилксантин) и кофеин (1,3,7-триметилксантин).

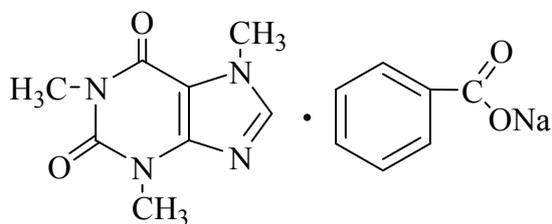


Метилированные ксантины – природные вещества, относящиеся к алкалоидам. **Теofilлин** содержится в листьях чая, **теобромин** – в бобах какао, **кофеин** – в листьях чая и зернах какао.

Теofilлин, теобромин и кофеин получают из природного сырья или синтетически – метилированием ксантина. По физическим свойствам они

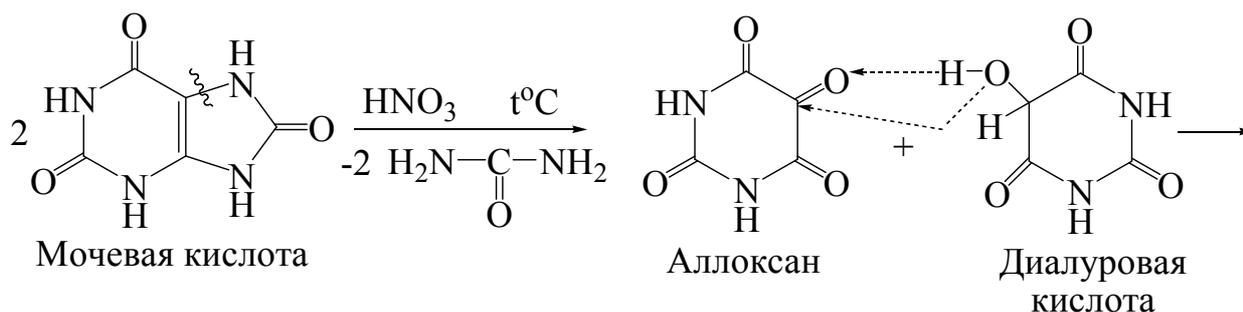
представляют собой бесцветные кристаллические вещества, легко растворимые в горячей воде, плохо – в холодной. Теофиллин и теобромин являются амфотерными веществами. Их кислотные свойства обусловлены подвижностью атома водорода в NH-фрагменте молекул, основные – наличием пиридинового атома N-9. Кофеин проявляет только слабые основные свойства, обусловленные наличием атома азота в положении 9.

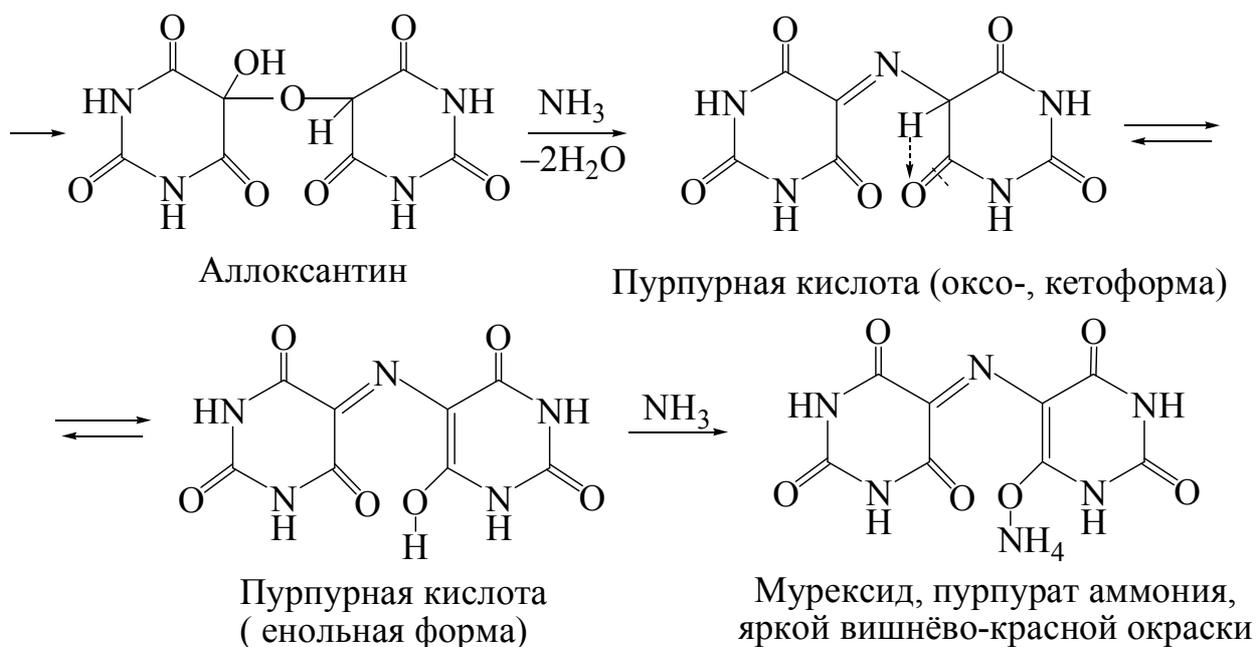
Теофиллин и теобромин обладают мочегонным действием. Кофеин оказывает возбуждающее действие на центральную нервную систему. В медицинской практике кофеин обычно применяется в виде двойной соли с бензоатом натрия – **кофеин бензоата натрия**:



При нагревании мочевой кислоты с азотной кислотой с последующим прибавлением к реакционной смеси аммиака появляется **пурпурно-фиолетовое окрашивание**, связанное с образованием аммонийной соли пурпурной кислоты, называемой **мурексидом**. Эта реакция получила название **мурексидной реакции**, используется для качественного обнаружения мочевой кислоты и других соединений, содержащих **пуриновое ядро**.

МУРЕКСИДНАЯ РЕАКЦИЯ (протекает в несколько стадий)





ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

МАТЕРИАЛЬНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ

Посуда и оборудование: фарфоровая чашка; коническая воронка; асбестовая сетка; фильтровальная бумага; вата; пробирки; плитка.

Сырье и реактивы: чай различных сортов; азотная кислота концентрированная; 5 % пероксид водорода; 10 % соляная кислота; 10 % водный раствор аммиака.

1. ВОЗГОНКА КОФЕИНА

Тщательно растертый чай (около 1 г) помещают в фарфоровую чашку тонким ровным слоем. Сверху чашку накрывают фильтром, имеющим 20-30 отверстий, и ставят на кольцо с асбестовой сеткой, закрепленное на штативе на 20-25 см от поверхности стола. На чашку помещают стеклянную воронку с диаметром несколько меньшим диаметра чашки, которую фиксируют при помощи лапки. Отверстие воронки закрывают ватным тампоном. Для лучшей конденсации паров вещества на внешнюю поверхность воронки кладут мокрый лист фильтровальной бумаги или оборачивают её мокрой ватой. Чашку медленно нагревают на плитке 10-15 минут. Затем нагревание прекращают, и

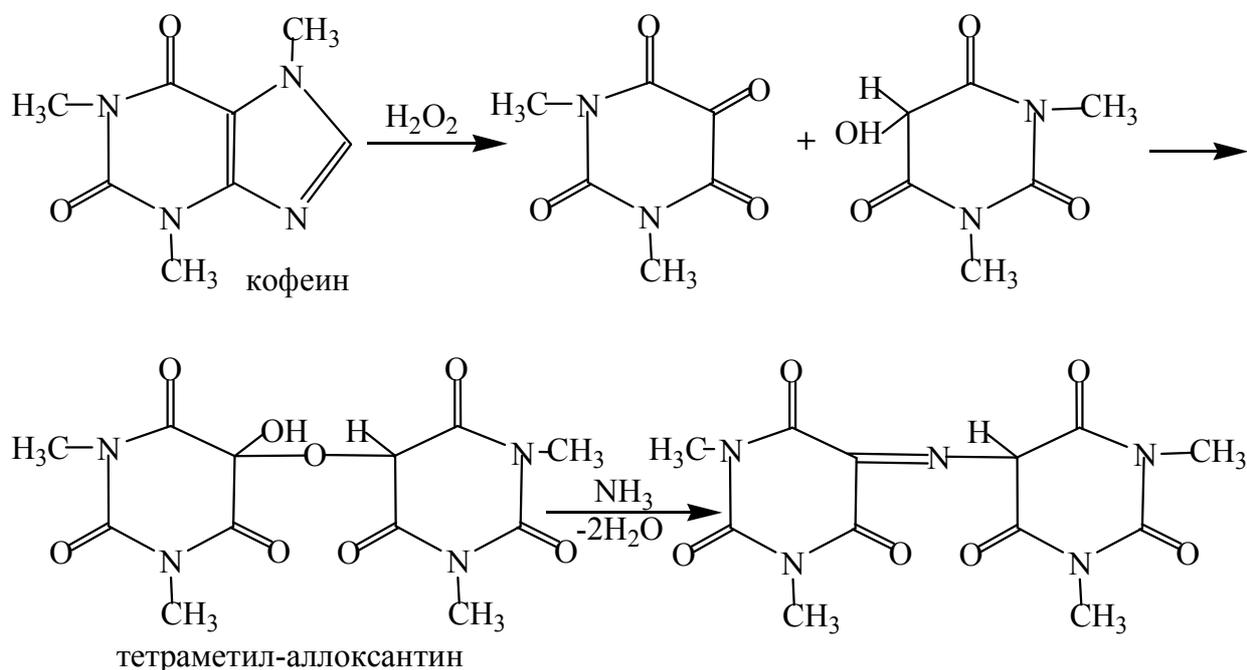
прибор оставляют на 2 часа. За это время, возгоняющееся вещество (кофеин) проникает через отверстия в фильтровальной бумаге и оседает на стенках воронки в виде игольчатых кристаллов. При помощи скальпеля кристаллы кофеина переносят на предметное стекло или фильтровальную бумагу.

Содержание кофеина в листьях чая достигает 3 %, в зернах кофе – 1,5 %. Кофеин возгоняется без разложения при температуре 180°C.

2. ИДЕНТИФИКАЦИЯ ВЫДЕЛЕННОГО КОФЕИНА

1. Мурексидная проба.

На предметное стекло помещают несколько кристалликов кофеина, добавляют 5 кап 5 % раствора перекиси водорода и 1 кап 10 % раствора соляной кислоты, выпаривают. Затем, пятно, образовавшееся на стекле, увлажняют небольшим количеством (1-2 кап) 10 % водным раствором аммиака. Появляется пурпурно-красная окраска – тетраметил-аллоксантина.



Отчет о проделанной лабораторной работе оформляют на листах формата А4 в соответствии с требованиями (см. образец оформления отчета по лабораторной работе на **стр. 25**).

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Классификация и номенклатура конденсированных гетероциклических соединений.
2. Особенности строения и свойств алкалоидов на примере кофеина и никотина. Ароматичность и кислотно-основные свойства.
3. Реакции синтеза производных пурина из мочевиной кислоты.
4. Мурексидная реакция для производных пурина.

ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

Выберите один или несколько правильных ответов.

1. ПРОИЗВОДНЫМИ ОКСОПУРИНА ЯВЛЯЮТСЯ

- 1) мочевиной кислота
- 2) аденин
- 3) гуанин
- 4) ксантин

2. ДЛЯ ГИПОКСАНТИНА ХАРАКТЕРНА ТАУТОМЕРИЯ

- 1) только азольная
- 2) только лактам-лактимная
- 3) азольная и лактам-лактимная

3. ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ГУАНИНА С АЗОТИСТОЙ КИСЛОТОЙ ОБРАЗУЕТСЯ

- 1) аденин
- 2) ксантин
- 3) гипоксантин
- 3) мочевиной кислота

4. 3,7-ДИМЕТИЛКСАНТИН ЯВЛЯЕТСЯ ХИМИЧЕСКИМ НАЗВАНИЕМ

- 1) кофеина
- 2) теофиллина
- 3) теобромина
- 4) ксантина

5. АЗОЛЬНАЯ ТАУТОМЕРИЯ ОКСОПУРИНОВ ОБУСЛОВЛЕНА МИГРАЦИЕЙ АТОМА ВОДОРОДА

- 1) между атомами углерода в имидазольном цикле
- 2) между атомами углерода в пиримидиновом цикле
- 3) между атомами азота в пиримидиновом цикле
- 4) между атомами азота в имидазольном цикле

ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

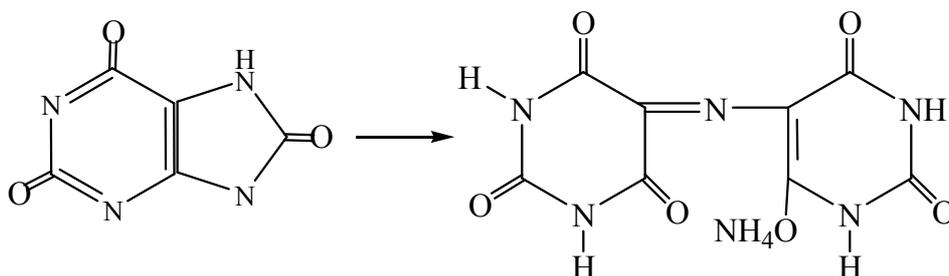
1. Приведите структурные формулы пурина, ксантина и его метилированных производных: теофиллина, теобромина и кофеина. Пронумеруйте атомы в циклах.

2. Одним из промышленных способов получения кофеина является монодеметилирование 8-метилксантина. С помощью каких последовательно протекающих химических реакций можно получить кофеин из 8-метилксантина? Реакции напишите, соединениям дайте названия.

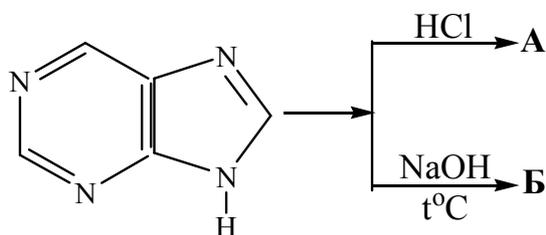
3. Алкалоид никотин в растениях находится в виде солей с органическими кислотами. Приведите строение соли никотина с лимонной кислотой.

4. Напишите формулы ксантина и его производных теофиллина, теобромина и кофеина в двух таутомерных формах. Назовите их по систематической номенклатуре. Может ли кофеин проявлять кислые свойства? Ответ поясните.

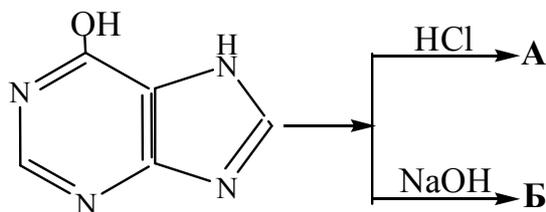
5. Напишите схемы превращений, всем соединениям дайте названия, реакции обозначьте символами:



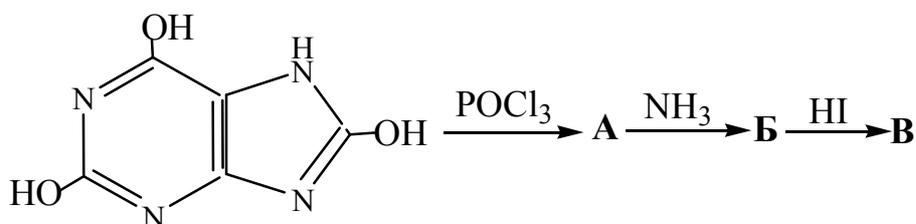
6. Напишите схемы превращений, всем соединениям дайте названия, реакции обозначьте символами:



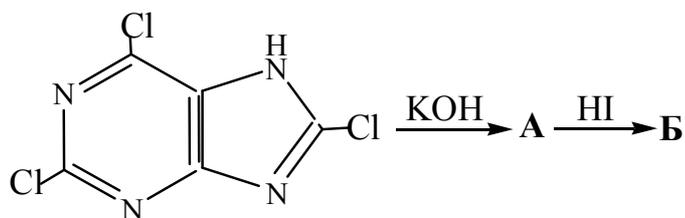
7. Напишите схемы превращений, всем соединениям дайте названия, реакции обозначьте символами:



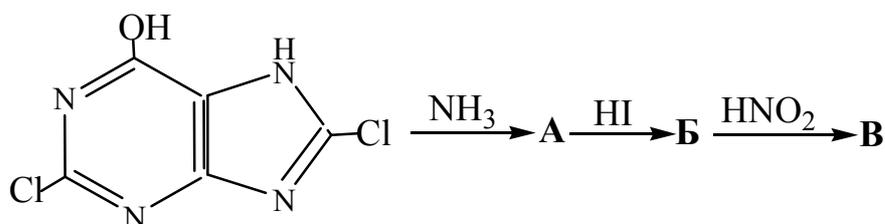
8. Напишите схемы превращений, всем соединениям дайте названия, реакции обозначьте символами:



9. Напишите схемы превращений, всем соединениям дайте названия, реакции обозначьте символами:



10. Напишите схемы превращений, всем соединениям дайте названия, реакции обозначьте символами:



ОБРАЗЕЦ БИЛЕТА ДЛЯ ЗАЩИТЫ ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЫ

ГБОУ ВПО СибГМУ Минздравсоцразвития России,
фармацевтический факультет
органическая химия

Билет № 0

ДЛЯ ЗАЩИТЫ ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЫ «ВОЗГОНКА КОФЕИНА И ЕГО ИДЕНТИФИКАЦИЯ»

I. Напишите формулу ксантина и его производных: теофиллина, теобромина и кофеина. Укажите применение метилированных ксантинов. Напишите схему реакции, доказывающую основные свойства кофеина. Всем соединениям дайте названия.

II. Сравните основность атомов азота в молекуле алкалоида никотина. Напишите реакцию образования соли никотина с серной кислотой.

III. Какое соединение образуется в результате окисления кофеина пероксидом водорода в кислой среде? Напишите его строение.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 7: КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ЦЕЛЬ:

Освоить методики качественного анализа различных функциональных групп органических соединений, являющегося основой функционального анализа биологически активных веществ.

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОПОДГОТОВКИ

1. Классификация и номенклатура всех классов органических соединений, названия функциональных групп и функциональных классов.
2. Специфические, качественные, именные реакции различных классов гомо- и гетерофункциональных органических соединений.
3. Методы качественной идентификации органических веществ: химические, физические или физико-химические.
4. Химические свойства различных классов органических соединений, результатом которых является изменение окраски или разделение фаз (выпадение осадка, выделение газа) и т.п.
5. Химические методы качественного функционального анализа для установления принадлежности органических соединений к классу.
6. Правила безопасности при работе в химической лаборатории органического синтеза.
7. Аппаратурное оформление, которое требуется для проведения качественного анализа органических соединений.
8. Методы эксперимента: смешивание, нагревание и охлаждение, растворение, установление окраски, разделения фаз.

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

Принадлежность органических веществ к определенным классам устанавливается функциональным анализом, их чистота – хроматографией,

строение – всеми существующими физико-химическими методами исследования.

В функциональном анализе применяются химические, физические и физико-химические методы. Для качественных проб на функциональные группы выбирают реакции, при которых происходит изменение окраски или разделение фаз (выпадение осадка, выделение газа). Реакций, характерных только для какой-либо одной функциональной группы, известно немного, и для того, чтобы установить, к какому классу соединений относится данное вещество, нужно проделать несколько качественных реакций.

Приступать к идентификации вещества можно только после его тщательной очистки. Идентификация органических соединений проводится путем сопоставления физико-химических констант ($t^{\circ}_{пл}$, $t^{\circ}_{кип}$, коэффициента преломления, плотности), хроматограмм или спектров полученных веществ с табличными данными.

Качественный элементный анализ позволяет определить, из атомов каких элементов построены молекулы органического вещества; количественный элементный анализ устанавливает элементный состав соединения и простейшую формулу. Для открытия элементов, входящих в состав органических соединений, их необходимо перевести предварительно в неорганические соединения, которые далее исследуются обычными методами аналитической химии.

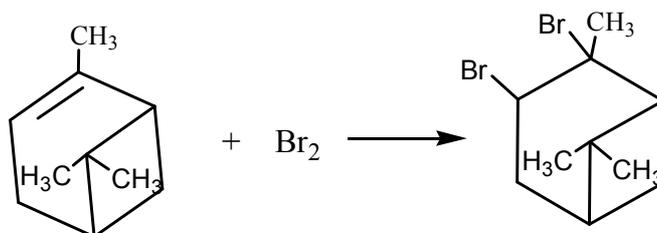
ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

1. ДОКАЗАТЕЛЬСТВО НАЛИЧИЯ КРАТНОЙ СВЯЗИ В ПИНЕНЕ

Если вещество обесцвечивает раствор брома и калий перманганата, то оно является ненасыщенным.

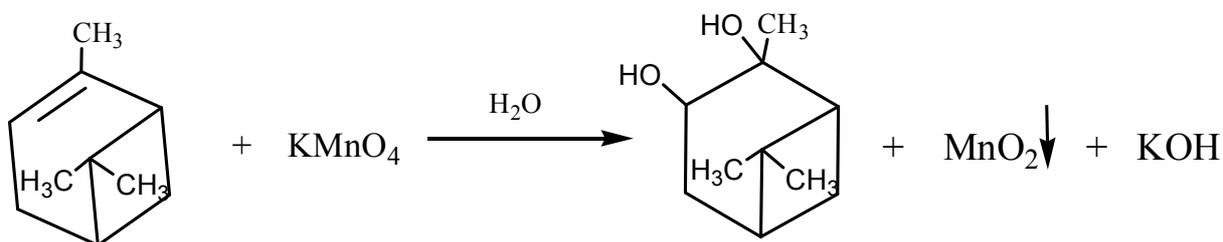
1. Реакция обесцвечивания бромной воды.

Опыт. Поместите в пробирку 2 кап пинена (скипидара) и добавьте 4 кап бромной воды. При встряхивании наблюдается исчезновение желтой окраски:



2. Окисление непредельных углеводородов (реакция Вагнера).

Опыт. Поместите в пробирку 1 кап 2 % раствора калий перманганата, 5 кап воды, добавьте при встряхивании 2 кап пинена. Розовая окраска исчезает, наблюдается выпадение коричневого осадка:



МАТЕРИАЛЬНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ:

1. Пробирки. 2. Пинен (скипидар). 3. Бромная вода. 4. 1 % раствор KMnO_4 .

2. КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ ДЛЯ ГАЛОГЕНОПРОИЗВОДНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

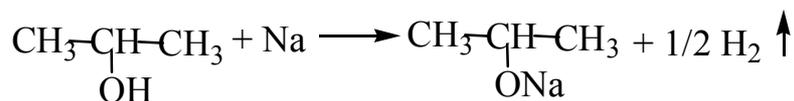
1. Проба Бельштейна.

Реакция основана на том, что галогенпроизводные при нагревании с медью дают летучие галогениды меди, окрашивающие пламя в зеленый цвет.

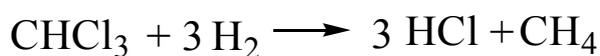
Опыт. Медную проволоку прокалите в пламени горелки. После охлаждения на проволоку нанесите исследуемое вещество и вновь внесите в пламя. Если вещество содержит хлор, бром или йод, образуется галогенид меди, окрашивающий пламя в зеленый цвет.

2. Проба Степанова.

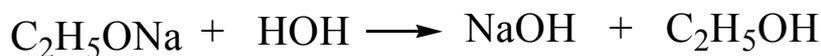
Опыт. Поместите в пробирку 1 кап хлороформа (CHCl_3). Добавьте 5 кап этилового спирта и кусочек металлического натрия. При этом происходит следующая реакция обмена:



Обратите внимание на выделение водорода. Его можно зажечь у отверстия пробирки, если предварительно закрыть это отверстие пальцем, чтобы накопить водород, а потом поднести к отверстию зажженную лучину. Получающийся водород в момент выделения отщепляет хлор от хлороформа и образует хлористый водород, реагирующий затем с образовавшимся алкоголятом натрия.



После того, как прекращается выделение водорода для растворения иногда образующегося белого осадка, нерастворимого в этиловом спирте, добавьте 2-3 кап воды. При этом избыток алкоголята натрия реагирует с водой, образуя щелочь:



В присутствии щелочи мы не можем открыть ион хлора, т.к. при добавлении раствора азотнокислого серебра немедленно выпадает коричневый осадок гидрата окиси серебра, который будет маскировать белый осадок хлористого серебра:



Поэтому не забудьте добавить сначала 1 кап HNO_3 конц для нейтрализации щелочи, а затем уже 1 кап 0,2 н раствора азотнокислого серебра. Немедленно выделяется белый осадок хлористого серебра:





При небольших количествах хлора вместо осадка появляется белая муть. Ни в коем случае не следует брать для реакции больше одной капли хлороформа, т.к. это вредит чувствительности реакции. Остаток не вступившего в реакцию хлороформа еще до прибавления азотнокислого серебра дает с водой прочную эмульсию в виде беловатой мутной жидкости, которая будет маскировать появление белой мути от хлористого серебра.

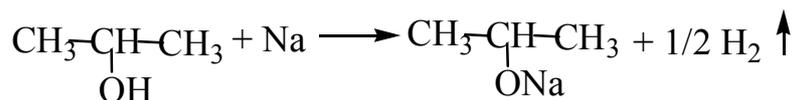
МАТЕРИАЛЬНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ:

1. Медная проволока. 2. Спиртовка. 3. Пробирки. 4. Хлороформ. 5. Этиловый спирт. 6. Натрий металлический. 7. Вода дистиллированная. 8. HNO_3 (конц). 9. 0,2 н раствор AgNO_3 .

3. КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ СПИРТОВ

1. Образование изопропилата натрия.

Спирты, являясь нейтральными соединениями, способны отщеплять водород под действием металлов I и II групп периодической системы:

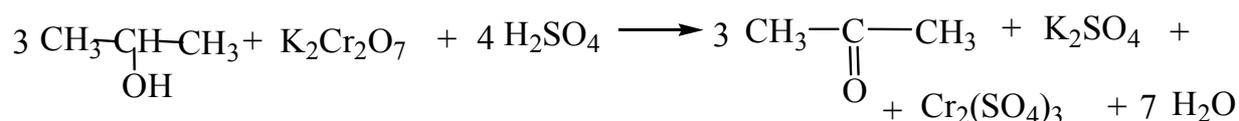
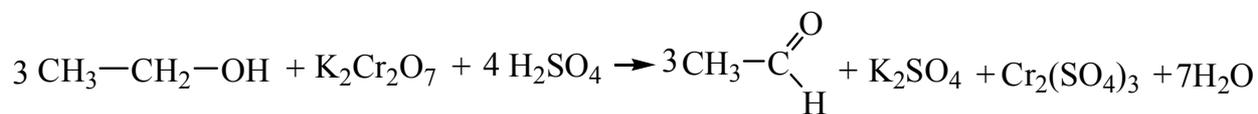


Опыт. Поместите в пробирку маленький кусочек металлического натрия, добавьте 0,5 мл изопропилового спирта и закройте отверстие пробирки пальцем. Начинается выделение водорода. По окончании реакции поднесите к отверстию пробирки горящую лучину. Водород воспламенится, образуя колечко голубого цвета.

2. Окисление хромовой смесью.

Чтобы различить первичные и вторичные спирты, можно воспользоваться окислением их хромовой смесью. Первичные спирты превращаются при этом в альдегиды, вторичные – в кетоны. Если окисленное соединение

восстанавливает реактив Фелинга (раствор, содержащий ионы Cu^{2+}), то карбонильное соединение представляет собой альдегид, и спирт был первичный. Если же полученный в результате окисления продукт дает осадок с 2,4-динитрофенилгидразином, но не восстанавливает реактив Фелинга, то карбонильное соединение является кетоном, и спирт был вторичным.



Опыт. Налейте в одну пробирку 2 кап этилового, а в другую — 2 кап изопропилового спирта. Добавьте в обе пробирки по 1 кап 2 н р-ра H_2SO_4 и 2 кап 0,5 н р-ра $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Полученные оранжевые растворы нагрейте. Цвет раствора становится синевато-зелёным. В 1-й пробирке ощущается характерный запах уксусного альдегида, во 2-й – ацетона.

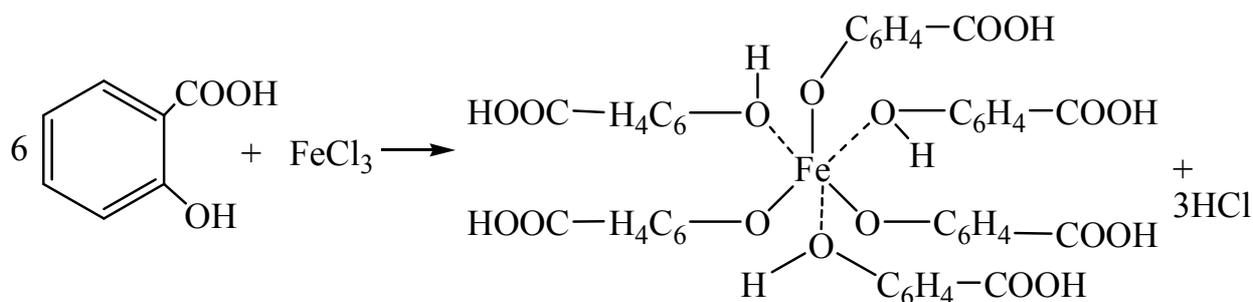
1 кап полученного в 1-й пробирке раствора влейте в пробирку с 3 кап реактива Фелинга. Предварительно приготовьте реактив, добавив к 2 кап 2 н раствора NaOH 2 кап 0,2 н раствора CuSO_4 . Выделение красного осадка оксида меди (I) при нагревании свидетельствует о том, что образовавшееся карбонильное соединение является альдегидом. Во 2-й пробирке подобных изменений не происходит.

МАТЕРИАЛЬНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ:

1. Пробирки.
2. Лучина.
3. Спирт изопропиловый.
4. Натрий металлический.
5. Спиртовка.
6. Этиловый спирт.
7. 2 н раствор H_2SO_4 .
8. 0,5 н раствор $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.
9. Реактив Фелинга.

4. КАЧЕСТВЕННАЯ РЕАКЦИЯ НА ФЕНОЛЫ

Фенолы дают интенсивную окраску с раствором FeCl_3 за счет образования хелатного комплекса с железом (III):



Обычно появляется фиолетовая или синяя окраска, но для некоторых замещенных фенолов она может быть красной или зеленой.

Опыт. В пробирку поместите 0,5 мл раствора салициловой кислоты, затем добавьте 2 кап 3 % раствора FeCl_3 . Появляется характерная фиолетовая окраска.

Опыт повторите с раствором пирокатехина. Отметьте цвет раствора.

МАТЕРИАЛЬНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ:

1. Пробирки. 2. Раствор салициловой кислоты. 3. 3 % раствор FeCl_3 . 4. Раствор пирокатехина.

5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ДОБРОКАЧЕСТВЕННОСТИ ДИЭТИЛОВОГО ЭФИРА

1. Обнаружение пероксидов.

Диэтиловый эфир при хранении окисляется, образуя пероксидные соединения, которые служат причиной взрывов при неосторожной работе с эфиром. Для удаления пероксидов эфир взбалтывают с концентрированным раствором сульфата железа (II). Пероксиды обнаруживают по реакции с йодидом калия (органические пероксиды как сильные окислители выделяют йод из йодида калия).

Опыт. Налейте в пробирку 4-5 кап диэтилового эфира, добавьте к нему 2-3 кап 10 % раствора йодида калия и 2 кап 10 % раствора HCl . При наличии пероксидов эфир окрасится в желтый цвет вследствие выделения свободного йода. Если окраска трудно различима, добавьте в пробирку 2 капли 0,5 % крахмального клейстера. При этом появляется синее окрашивание (йодкрахмальная реакция).

2. Обнаружение уксусного альдегида.

При окислении эфира может также образоваться уксусный альдегид.

Опыт. Налейте в пробирку 3-4 кап эфира и добавьте 3 кап раствора фуксинсернистой кислоты. При наличии уксусного альдегида появляется розовое окрашивание.

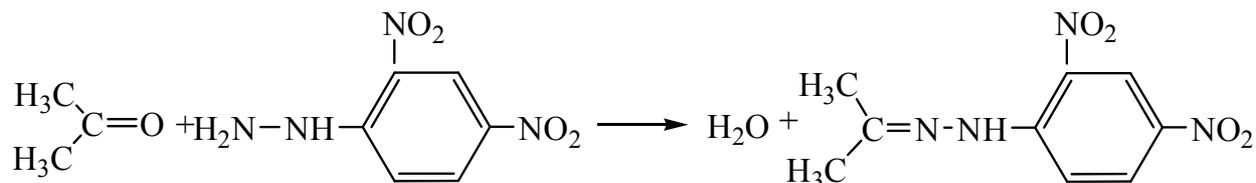
МАТЕРИАЛЬНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ:

1. Пробирки. 2. Диэтиловый эфир. 3. 10 % раствор HCl. 4. Крахмальный клейстер. 5. Фуксинсернистая кислота.

6. КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ НА КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

1. Реакции с 2,4-динитрофенилгидразином.

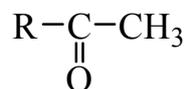
Карбонильные соединения при действии на них фенилгидразина образуют фенилгидразоны, плохо растворимые в воде, имеющие окраску желтой гаммы:



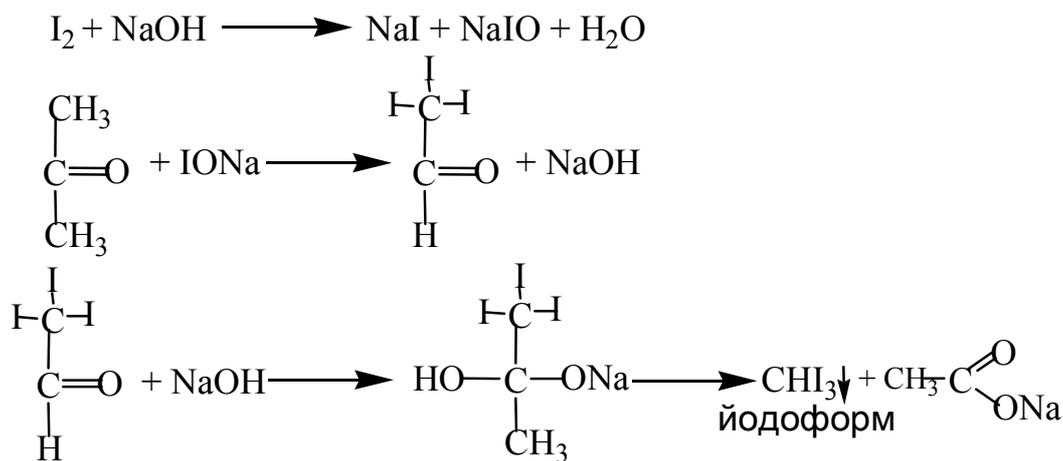
Опыт: Налейте в пробирку 1 мл солянокислого раствора 2,4-динитрофенилгидразина и добавьте 2-3 кап ацетона. Наблюдается выпадение желтого осадка.

2. Йодоформная проба.

Используется для обнаружения кетонов строения:



Эта реакция используется в клинических лабораториях для диагностики сахарного диабета по наличию ацетоновых тел в моче. Ход реакции:



Опыт. Поместите в пробирку 1 кап раствора йода в йодистом калии и 5 кап 2 н раствора NaOH. К обесцвеченному раствору образовавшегося йодноватистого натрия добавьте 1 кап водного раствора ацетона. Немедленно выпадает желтовато-белый осадок с характерным запахом йодоформа.

МАТЕРИАЛЬНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ:

1. Пробирка. 2. Раствор йода в йодистом калии. 3. 2 н раствор NaOH. 4. Водный раствор ацетона.

7. КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ НА КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

1. Реакция на лакмус.

Карбоновые кислоты дают отчетливую реакцию на лакмус. Влажная синяя лакмусовая бумажка окрашивается в красный цвет.

2. Реакция с гидрокарбонатом натрия

Выделение диоксида углерода при добавлении исследуемого вещества к водному раствору гидрокарбоната натрия является доказательством наличия карбоксильной группы.

Опыт. В пробирку наливают 2 мл 5 % раствора соды и добавляют 2-3 кристаллика салициловой кислоты. Наблюдается выделение пузырьков диоксида углерода и растворение кристалликов вследствие перехода плохо растворимой в воде кислоты в хорошо растворимую соль.

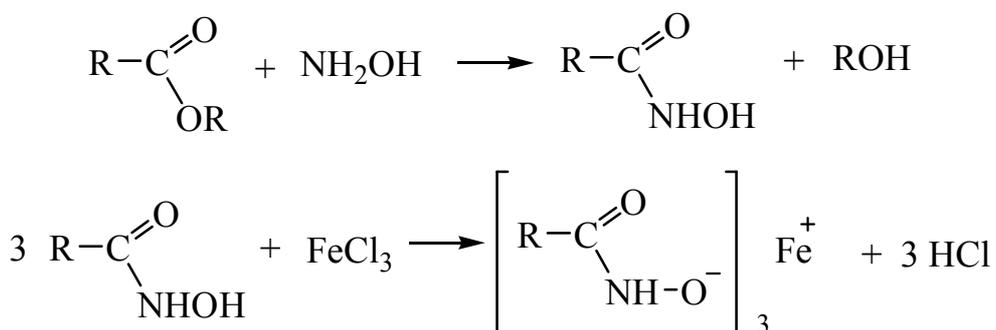
МАТЕРИАЛЬНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ:

1. Пробирки.
2. Лакмусовая бумага.
3. 5 % раствор карбоната натрия.
4. Салициловая кислота (кристаллическая).

8. КАЧЕСТВЕННАЯ РЕАКЦИЯ НА СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ

Гидроксамовая проба.

При взаимодействии сложного эфира с гидроксиламином образуется гидроксамовая кислота, дающая яркую окраску с FeCl_3 :



Гидроксамовую пробу дают также хлорангидриды, ангидриды карбоновых кислот.

Опыт. В пробирке нагрейте 2-3 кап сложного эфира (раствора пентаацетата глюкозы) с 2 кап насыщенного раствора солянокислого гидроксилamina в метиловом спирте и оставьте на 1 минуту. Затем добавьте 1 кап насыщенного спиртового раствора гидроксида калия и осторожно нагревайте до начала кипения. После охлаждения смесь подкислите 3-5 кап 1 н раствора соляной кислоты и добавьте 1 кап 3 % раствора FeCl_3 .

В зависимости от природы сложного эфира и его количества возникает розовая, красная или фиолетовая окраска.

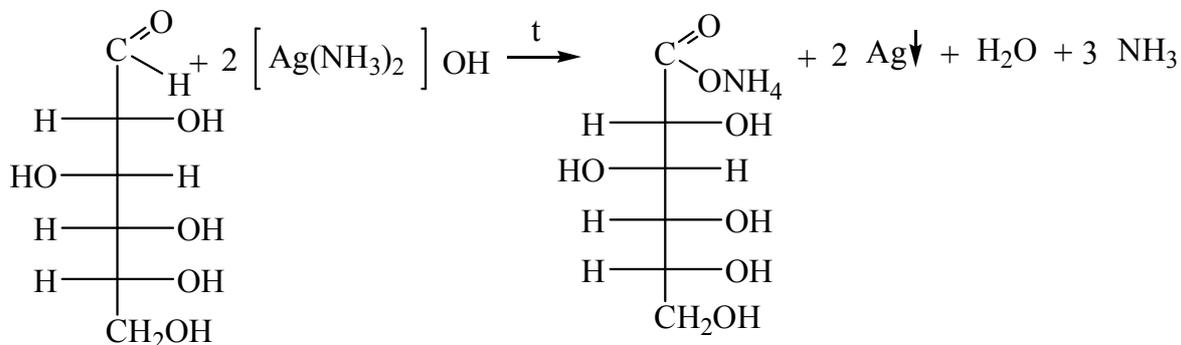
МАТЕРИАЛЬНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ:

1. Пробирка.
2. Спиртовка.
3. Раствор пентаацетата глюкозы.
4. Насыщенный раствор солянокислого гидроксилamina в метаноле.
5. Спиртовый раствор калия гидроксида.
6. 1 н раствор соляной кислоты.
7. 3 % раствор FeCl_3 .

9. КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ НА МОНО- И ДИСАХАРИДЫ

1. Реакция «серебряного зеркала» (взаимодействие альдоз с реактивом Толленса).

Все альдегиды восстанавливают аммиачный раствор оксида серебра:

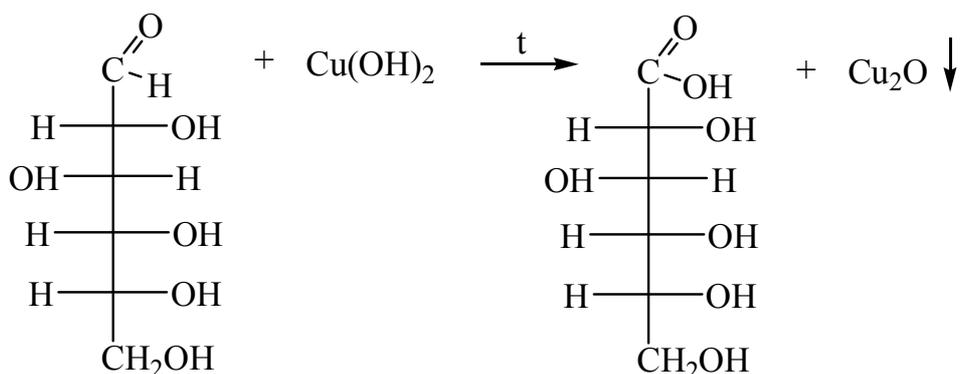


Выделяющееся металлическое серебро оседает на стенках пробирки в виде зеркального налёта.

Опыт. В пробирку с 1 мл аммиачного раствора оксида серебра добавляют 5 кап раствора глюкозы и осторожно нагревают смесь. Выделяющееся металлическое серебро оседает на стенках пробирки в виде серебряного налета. При необходимости реактив Толленса можно приготовить следующим образом: в пробирке смешивают 2 мл свежеприготовленного 10 % раствора нитрата серебра с 1 мл 2 н раствора NaOH. В смесь по каплям вносят 25 % раствор аммиака до растворения выпавшего осадка гидроксида серебра.

2. Реакция с реактивом Фелинга.

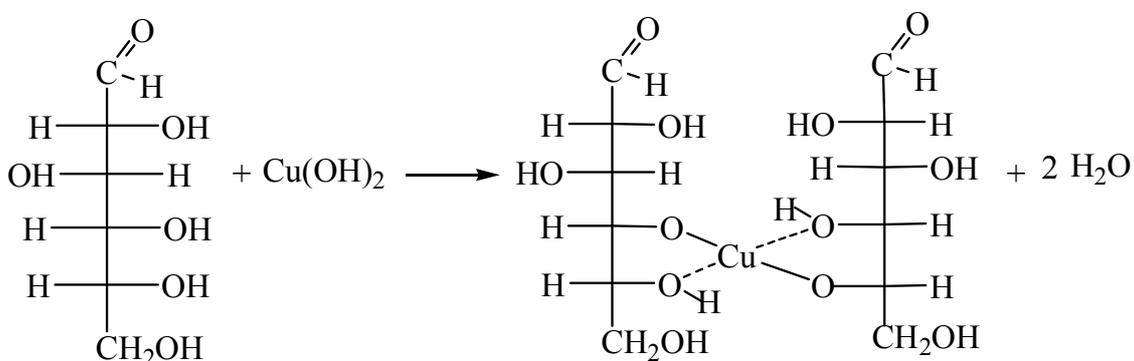
Альдегиды жирного ряда восстанавливают двухвалентную медь в одновалентную. В качестве реактива, содержащего ионы Cu^{2+} , применяется реактив Фелинга или Томмера ($\text{Cu}(\text{OH})_2$).



Опыт. Гидроксид меди готовят перед употреблением, смешивая растворы CuSO_4 и NaOH (1:1). К полученному раствору прибавляют 1 % раствор глюкозы (берутся равные объемы раствора глюкозы и реактива). Содержимое пробирки нагревают и наблюдают появление красного осадка оксида меди (I).

3. Доказательство принадлежности к многоатомным спиртам.

Опыт. Поместите в пробирку 1 кап 1 % раствора глюкозы, 6 кап 2 н раствора NaOH , 5-6 кап воды, 1 кап 0,2 н раствора CuSO_4 . Образующийся осадок гидроксида меди (II) быстро растворяется и получается прозрачный раствор глюконата меди синего цвета.



4. Доказательство наличия гидроксильных групп в сахарозе.

Опыт. Поместите в пробирку 1 кап 1 % раствора сахарозы и 6 кап 2 н раствора NaOH . Добавьте для разбавления 6 кап воды. Прибавьте 2 кап 0,2 н раствора CuSO_4 . Образуется сахарат меди синего цвета.

5. Отсутствие восстанавливающей способности у сахарозы.

Опыт. Раствор сахарата меди, полученный в предыдущем опыте, осторожно нагрейте над пламенем спиртовки до кипения. Цвет раствора не меняется, т.к. сахароза является невосстанавливающим дисахаридом.

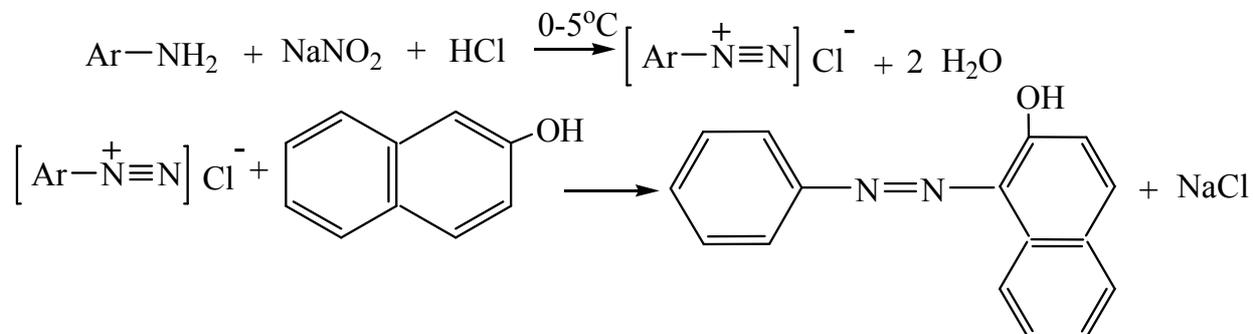
МАТЕРИАЛЬНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ:

1. Пробирки. 2. Спиртовка. 3. Аммиачный раствор оксида серебра (реактив Толленса). 4. Раствор глюкозы. 5. 0,2 н раствор CuSO_4 . 6. 2 н раствор NaOH . 7. Раствор сахарозы.

10. КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ НА АМИНЫ

Реакции с HNO_2 .

Первичные ароматические амины превращаются в диазосоединения, которые дают азокрасители (например, с нафтолом-2):



Опыт. Приготовьте раствор 0,2 г новокаина в 0,5 мл 2 н раствора HCl (при нагревании) и 1 кап полученного раствора нанесите на фильтровальную бумагу. На образовавшееся пятно нанесите 1 кап 10 % раствора NaNO_2 , 1 кап 1 н соляной кислоты, а затем 1 кап раствора нафтола-2 в 2 н растворе едкого натра. Сразу же появляется оранжевое окрашивание.

МАТЕРИАЛЬНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ:

1. Фильтровальная бумага. 2. Раствор новокаина. 3. 2 н раствор соляной кислоты. 4. 10 % раствор NaNO_2 . 5. 2 н раствор NaOH . 6. Нафтол-2.

11. КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ НА АМИНОКИСЛОТЫ И БЕЛКИ

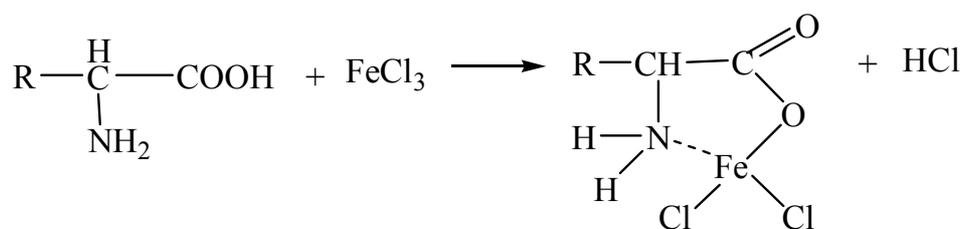
Существуют специфические реакции, используемые для обнаружения α -аминокислот и белков, имеющих важное значение в жизни организма.

α -АМИНОКИСЛОТЫ

1. Реакции аминокислот с FeCl_3 .

При действии FeCl_3 в водных растворах α -аминокислот образуются хелаты, окрашенные в красный цвет.

Опыт. К 0,05 г α -аминокислоты, растворенной в 1 мл воды, добавить 1 кап 3 % раствора FeCl_3 . Возникшая красная окраска доказывает наличие аминокислоты. При добавлении нескольких капель HCl окраска исчезает.



БЕЛКИ

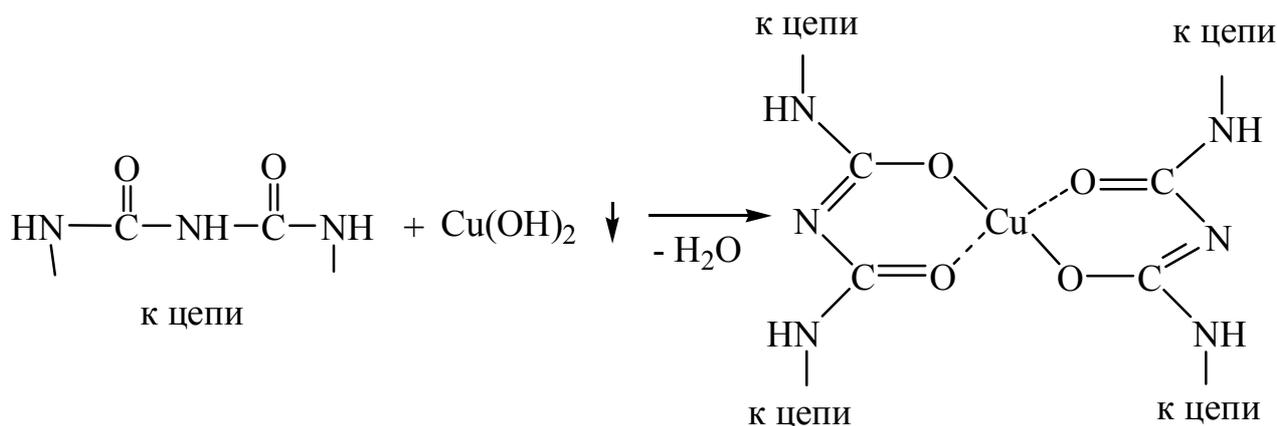
Существует два типа цветных реакций на белки:

- 1). Универсальная реакция – биуретовая (доказывает наличие двух и более пептидных связей).
- 2). Специфические реакции – только на определенные фрагменты (ксантопротеиновая – на ароматические α -аминокислоты; цистеиновая реакция (Фоля) – на присутствие серосодержащих α -аминокислот).

Цветные реакции на белки проводят с 10 % раствором яичного белка.

1. Биуретовая реакция.

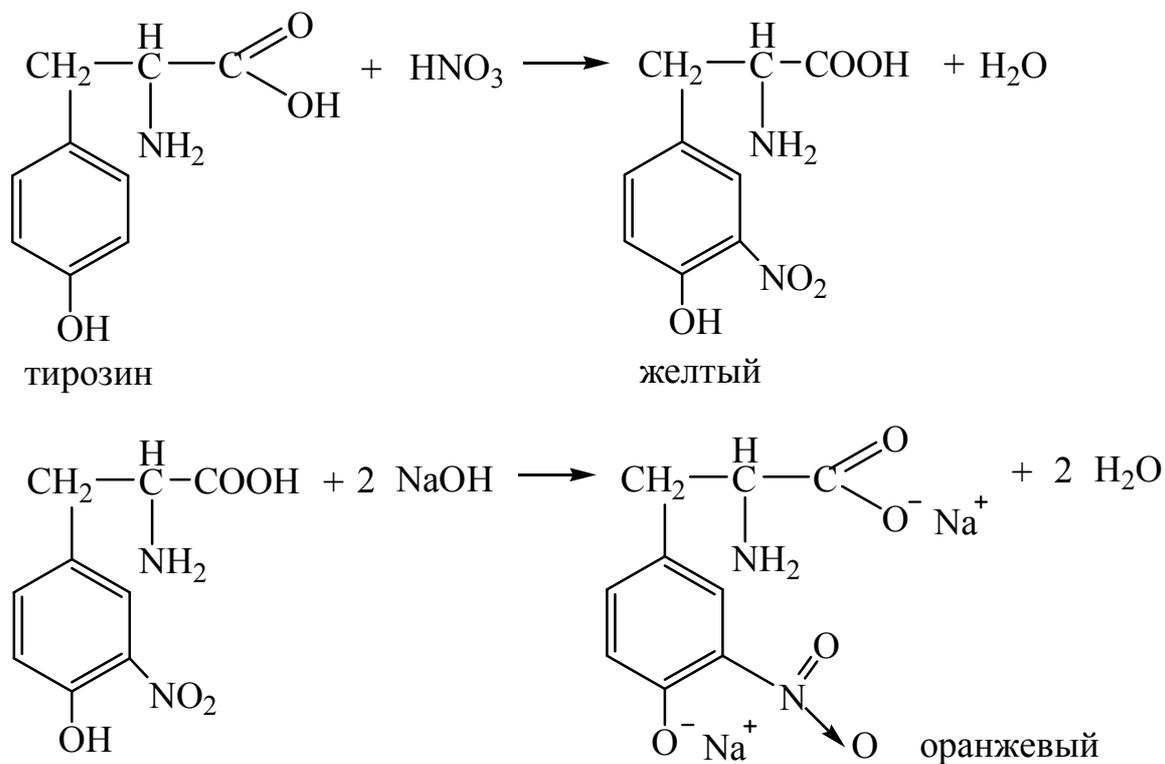
Опыт. Поместите в пробирку 5 кап 10 % раствора белка, добавьте 5 кап 10 % раствора NaOH и 2 кап раствора CuSO₄. Появляется фиолетовое окрашивание, указывающее на наличие в белковой молекуле пептидных связей.



2. Ксантопротеиновая реакция.

Данная реакция обнаруживает наличие в белке ароматических структур, т.е. остатков таких кислот, как фенилаланин, тирозин, триптофан.

Опыт: поместите в пробирку 5 кап раствора белка, добавьте 3 кап конц. HNO_3 , осторожно нагрейте до кипения. Образуется осадок желтого цвета. Охладите пробирку и добавьте 10-15 кап 20 % раствора NaOH . Осадок при этом окрашивается в оранжевый цвет:



МАТЕРИАЛЬНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ:

1. Пробирки.
2. Глицин.
3. Вода дистиллированная.
4. 3 % раствор FeCl_3 .
5. Соляная кислота.
6. 10 % раствор яичного белка.
7. 10 % раствор NaOH .
8. Раствор CuSO_4 .
9. 20 % раствор NaOH .
10. HNO_3 конц.

12. ОБЩИЕ РЕАКЦИИ НА АЛКАЛОИДЫ

Алкалоиды обнаруживают при помощи осаждения специфическими общеосадительными реагентами.

Опыт. В пробирки поместить по 10 кап папаверина гидрохлорида. Добавить в каждую пробирку по 5 кап реагента: в 1-ю — раствор йода в иодиде калия; во 2-ю - реактив Драгендорфа ($\text{BiI}_3 + \text{KI}$).

Немедленно выпадают цветные осадки. Отметьте их цвет.

МАТЕРИАЛЬНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ:

1. Пробирки. 2. Раствор папаверина гидрохлорида. 3. Раствор йода в йодиде калия. 4. Реактив Драгендорфа ($\text{BiI}_3 + \text{KJ}$).

13. КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ НА ПРОИЗВОДНЫЕ ПУРИНА

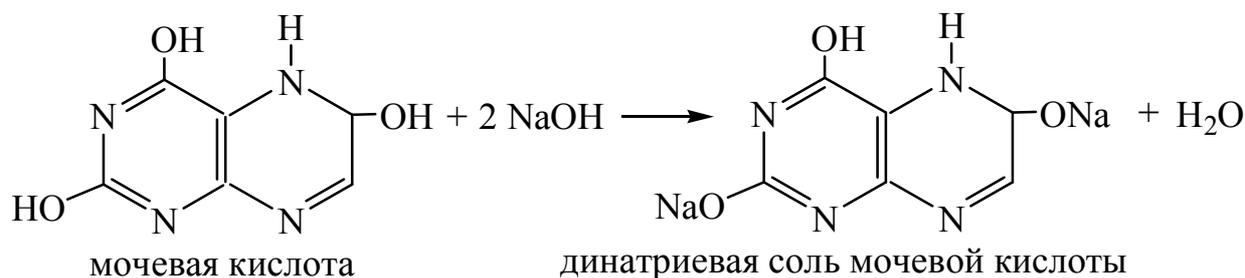
Биологически активными производными пурина являются: кофеин, теобромин, мочевая кислота.

Мочевая кислота плохо растворима в воде, тогда как ее соли растворимы. При анализе мочевых камней и других пуриновых производных применяется мурексидная проба.

Пуриновые основания при окислении азотной кислотой образуют аллоксантин. Под действием аммиака аллоксантин переходит в аммониевую соль очень неустойчивой в свободном виде пурпурной кислоты - мурексид.

1. Растворимость мочевой кислоты и ее соли в воде.

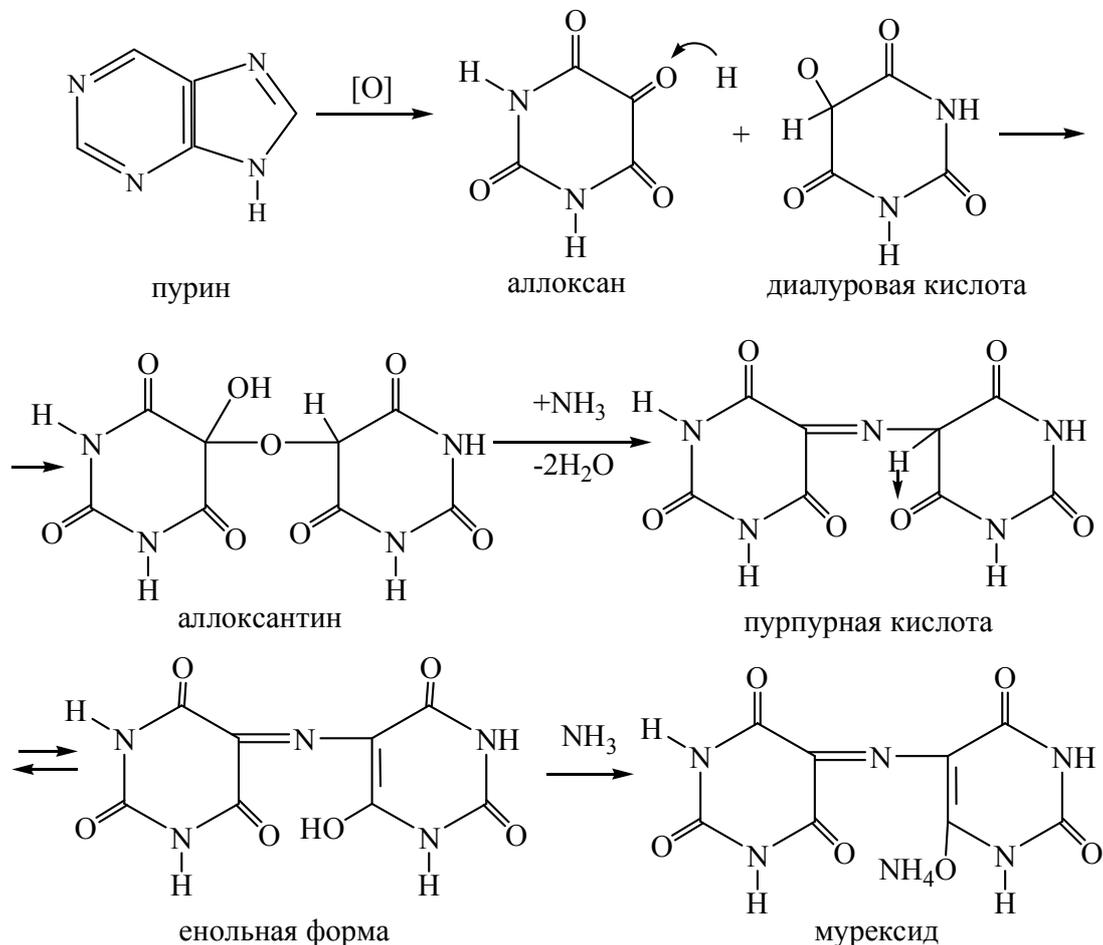
Опыт. В пробирку поместите небольшое количество мочевой кислоты. Прибавьте 8 кап воды, встряхивая пробирку. Мочевая кислота не растворяется в воде. Добавьте 1 кап 10 % раствора NaOH . Жидкость становится прозрачной вследствие образования легко растворимой соли натрия. Полученный раствор сохраните для следующего опыта:



2. Мурексидная реакция.

Опыт. На предметное стекло поместите 1 кап раствора натриевой соли мочевой кислоты, полученной в предыдущем опыте. Добавьте 1 кап концентрированной HNO_3 и нагревайте, держа стекло над пламенем спиртовки (на расстоянии 10 см), как только раствор выпарится и начнется слабое

покраснение пятна на месте бывшей капли, прекратите нагревание. Когда стекло остынет, сбоку от пятна поместите 1 кап 10 % раствора аммиака. На месте соприкосновения наблюдается появление полосы пурпурно-фиолетового цвета (мурексидная реакция).



МАТЕРИАЛЬНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ:

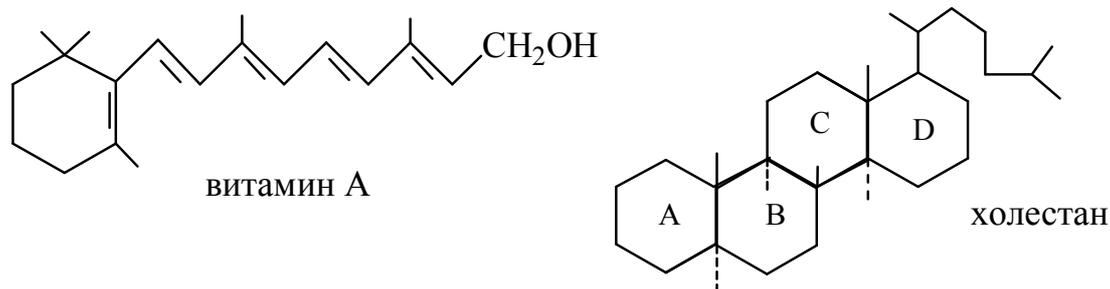
1. Пробирки.
2. Спиртовка.
3. Мочевая кислота.
4. Вода дистиллированная.
5. 10 % раствор NaOH.
6. HNO₃ конц.
7. 10 % раствор аммиака.

14. КАЧЕСТВЕННЫЕ РЕАКЦИИ НА СТЕРОИДЫ И ТРИТЕРПЕНОИДЫ

1. Метод Кара-Прайса.

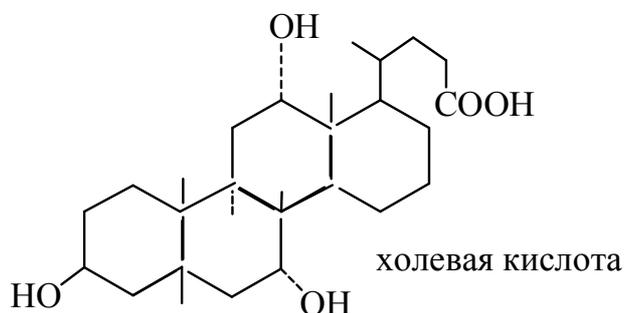
Опыт. 1 мг испытуемого вещества растворите в небольшом количестве хлороформа. К полученному раствору добавьте 2 мл 30 % раствора SbCl₃ в хлороформе. Появляется характерная синяя окраска.

Этим методом определяют наличие витамина А и производных холестерина, имеющих ди- и триеновые кольца А и В:



2. Метод Хаммарстена.

Используется для обнаружения желчных кислот.



Опыт. Очень небольшое количество исследуемого вещества растворите в теплой уксусной кислоте, добавьте 3-4 кап HCl. Прогрейте при 100°C до помутнения. Охладите. Наблюдается переход желтой окраски в фиолетовую.

3. Метод Сальковского

Используется для обнаружения стероидов, содержащих две сопряженные двойные связи.

Опыт. Поместите в пробирку 2 мг исследуемого образца, добавьте по 1 мл H₂SO₄ и уксусного ангидрида. Окраска переходит из желтой в кроваво-красную.

МАТЕРИАЛЬНОЕ ОБЕСПЕЧЕНИЕ:

1. Пробирки.
2. Спиртовка.
3. Хлороформ.
4. Исследуемое вещество (витамин А).
5. 30 % раствор SbCl₃ в хлороформе.
6. Уксусный ангидрид.
7. Уксусная кислота.
8. Соляная кислота.
9. Исследуемое вещество (холевая кислота).
10. Серная кислота.

Отчет о проделанной лабораторной работе оформляют на листах формата А4 в соответствии с требованиями (см. образец оформления отчета по лабораторной работе на стр. 25).

ВОПРОСЫ ДЛЯ САМОКОНТРОЛЯ

1. Качественные реакции на непредельные соединения (алкены, алкины).
2. Реакции отличия одноатомные спиртов от многоатомных, от фенолов.
3. Качественные реакции на фенол и на анилин.
4. Качественные реакции на карбонильные соединения.
5. Качественные реакции на формальдегид и на шавелевую кислоту.
6. Качественные реакции на углеводы.
7. Соединения, дающие дают положительную гидроксамовую пробу.
8. Реакции, позволяющие различить первичные, вторичные и третичные ароматические и алифатические амины.
9. Качественные реакции на α -аминокислоты и белки.
10. Качественные реакции на алкалоиды.
11. Качественная реакция на производные пурина.
12. Качественные реакции на стероиды и тритерпеноиды.

ТЕСТОВЫЕ ЗАДАНИЯ

Выберите один или несколько правильных ответов.

1. РЕАКТИВ ВАГНЕРА ОБЕСЦВЕЧИВАЮТ

- 1) лимонен
- 2) ментол
- 3) мочева кислота
- 4) мирцен

2. ОКРАШИВАНИЕ С РАСТВОРОМ ХЛОРИДА ЖЕЛЕЛЕЗА (III) ДАЮТ

- 1) тестостерон
- 2) камфора
- 3) эстрон
- 4) пиридоксин

3. ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ГЛЮКОЗЫ СО СВЕЖЕОСАЖДЕННЫМ РАСТВОРОМ ФЕЛИНГА ОБРАЗУЕТСЯ ОКРАШИВАНИЕ

- 1) кирпично-красное
- 2) пурпурное
- 3) синее
- 3) сине-фиолетовое

4. КСАНТОПРОТЕИНОВАЯ РЕАКЦИЯ ПОЗВОЛЯЕТ ОБНАРУЖИТЬ В БЕЛКАХ

- 1) тирозин
- 2) треонин
- 3) гистидин
- 4) пролин

5. АКТИВНЕЕ ВЫДЕЛЯТЬСЯ ВОДОРОД БУДЕТ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО НАТРИЯ С

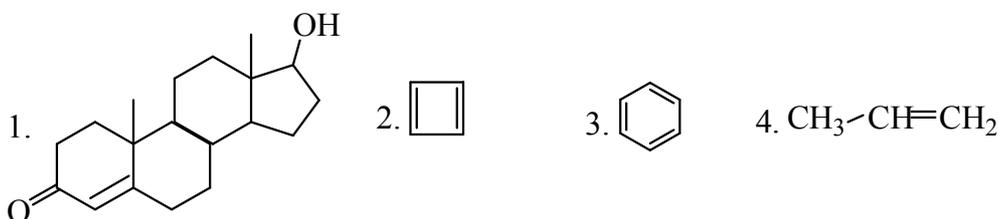
- 1) изопропиловым спиртом
- 2) этиловым спиртом
- 3) бутиловым спиртом
- 4) метиловым спиртом

ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Напишите схемы реакций бромирования и мягкого окисления этилена. Какие изменения Вы наблюдаете? О чём они свидетельствуют?

2. О чём свидетельствует появление красного осадка при нагревании продуктов гидролиза крахмала с реактивом Фелинга? Будет ли наблюдаться аналогичный результат с продуктами гидролиза целлюлозы?

3. Какие изменения можно наблюдать при добавлении раствора KMnO_4 к следующим соединениям:

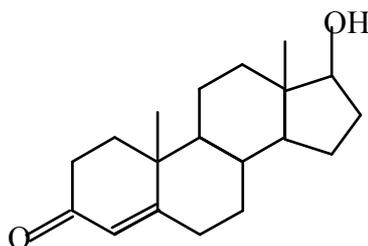


4. Какие свойства спиртов проявляются при их взаимодействии с металлическим натрием?

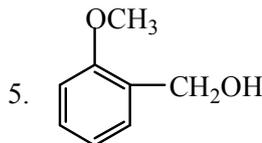
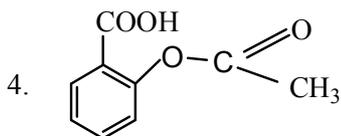
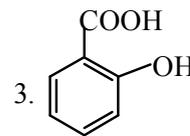
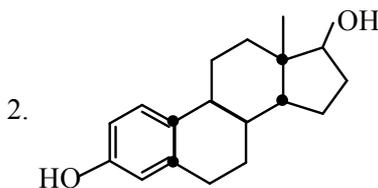
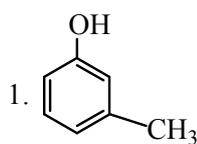
5. Какой структурный фрагмент содержат органические соединения, растворяющие гидроксид меди (II)?

6. Какие из указанных соединений будут давать реакцию серебряного зеркала: 1) формальдегид; 2) ацетофенон; 3) хлоруксусный альдегид; 4) глюкоза; 5) мальтоза; 6) сахароза.

7. Приведите качественные реакции, доказывающие наличие функциональных групп в тестостероне:



8. Какие из указанных соединений будут давать фиолетовую окраску с раствором FeCl_3 :



9. Будет ли гликоген образовывать хелатные комплексы при добавлении реактива Фелинга?

10. Какие из указанных соединений будут образовывать хелатный комплекс синего цвета с гидроксидом меди (II): 1) глицерин; 2) пропандиол-1,3; 3) глюкоза; 4) пропандиол-1,2; 5) сахароза.

11. Почему реакция бромирования служит качественной для обнаружения фенолов?

12. Приведите реакцию получения 2,4-динитрофенилгидразона уксусного альдегида. Какие визуальные изменения будут наблюдаться при протекании реакции?

13. Напишите реакцию лактозы с аммиачным раствором оксида серебра. Будет ли *O*-метил- β ,D-глюкопиранозид восстанавливать медь в реактиве Фелинга?

14. Какие продукты образуются при нагревании молочной кислоты в присутствии концентрированной серной кислоты? Напишите схемы реакций, лежащих в основе обнаружения продуктов расщепления молочной кислоты.

15. Напишите схему разложения лимонной кислоты в присутствии концентрированной серной. Какое карбонильное соединение получается при расщеплении лимонной кислоты? Напишите схему реакции, лежащей в основе экспериментального доказательства этого карбонильного соединения.

16. В пробирках находятся: 1) этанол; 2) уксусная кислота; 3) этилацетат; 4) пентаацетат глюкозы; 5) ацетон; 6) метилсалицилат. В каких пробирках будет наблюдаться появление окрашивания после добавления гидроксилamina и затем раствора FeCl_3 ?

17. Какой реагент является универсальным для обнаружения карбонильных соединений? Приведите пример реакции.

18. При добавлении к раствору исследуемого соединения эпихлоргидрина и хлоранила наблюдалось изумрудно-зелёное окрашивание. Хлороводородная соль какого из аминов присутствовала в растворе: 1) метиламин; 2) диметиламин; 3) анилин; 4) диметилэтиламин; 5) аммиак.

19. Какие структурные фрагменты молекулы обуславливают положительную йодоформную пробу? Напишите схему реакции образования йодоформа из ацетона.

20. Напишите схему получения салицилата натрия. Обоснуйте выбор неорганического реагента для проведения реакции.

21. Какие из указанных соединений будут давать положительную йодоформную пробу: 1) ацетофенон; 2) бензофенон; 3) бензальдегид; 4) диэтилкетон; 5) метилэтилкетон; 6) фруктоза.

22. Какие из указанных соединений будут взаимодействовать с карбонатом натрия с выделением газа: 1) уксусная кислота; 2) этилацетат;

3) ацетилсалициловая кислота; 4) фенилсалицилат; 5) холевая кислота; 6) амид масляной кислоты. Приведите пример реакции.

23. Какие из указанных соединений будут взаимодействовать с 2,4-динитрофенилгидразином: 1) ацетон; 2) ацетофенон; 3) диэтиловый эфир; 4) этаналь; 5) этанол; 6) фруктоза. Какие визуальные изменения будут наблюдаться при взаимодействии? Напишите схемы протекающих реакций.

24. Что наблюдается при действии металлического натрия на раствор уксусной кислоты? Напишите схему данной реакции.

25. Напишите схемы реакций, протекающих при действии на рибозу $\text{Cu}(\text{OH})_2$ а) при нагревании; б) без нагревания.

26. Почему глюкоза, этиленгликоль и винная кислота проявляют общность при взаимодействии с гидроксидом меди (II)?

27. Какую функциональную группу можно обнаружить реакцией диазотирования с последующим азосочетанием. Приведите схемы реакций, используя анилин, фенол и необходимые неорганические реагенты.

28. Какой качественной реакцией можно отличить анестезин (этиловый эфир *пара*-аминобензойной кислоты) и парацетамол (*пара*-N-ацетиламинофенол).

29. Можно ли при помощи реакции образования красителя различить: 1) фенетидин (этиловый эфир *n*-аминофенола) и фенацетин (этиловый эфир *n*-N-ацетиламинофенола); 2) анестезин (этиловый эфир *n*-аминобензойной кислоты) и новокаин (2-диэтиламиноэтиловый эфир *n*-аминобензойной кислоты).

30. Что доказывает появление фиолетовой окраски при добавлении сульфата меди (II) и гидроксида натрия к раствору белка?

31. Какие из указанных соединений будут образовывать комплексы красного цвета при взаимодействии с хлоридом железа(III): 1) глицин; 2) ацетон; 3) глюкоза; 4) 2-аминопропановая кислота; 5) серин.

32. Является ли биуретовая реакция универсальной реакцией на белки? Какой реактив используют при проведении этой реакции? Какие изменения наблюдают?

33. Перечислите аминокислоты, входящие в состав белка, которые можно обнаружить с помощью ксантопротеиновой реакции. Чем обусловлено появление жёлтых пятен на коже при попадании на неё концентрированной азотной кислоты?

34. Какие реактивы можно использовать для обнаружения алкалоидов? Какие визуальные изменения наблюдаются при добавлении реактивов?

35. Какие из указанных соединений дают положительную мурексидную реакцию: 1) мочева кислота; 2) аденин; 3) пиррол; 4) ацетон; 5) гуанин; 6) этанол.

36. Каким методом можно определить наличие витамина А? Приведите качественные реакции, доказывающие, что витамин А является спиртом и непредельным соединением.

37. Какие реагенты используют в методе Хаммарстена для обнаружения желчных кислот? Какие изменения наблюдаются?

38. Приведите качественные реакции, доказывающие наличие функциональных групп в хелевой кислоте.

ОБРАЗЕЦ БИЛЕТА ДЛЯ ЗАЩИТЫ ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЫ

ГБОУ ВПО СибГМУ Минздравсоцразвития России,
фармацевтический факультет
органическая химия

Билет № 0

ДЛЯ ЗАЩИТЫ ЛАБОРАТОРНОЙ РАБОТЫ «КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ»

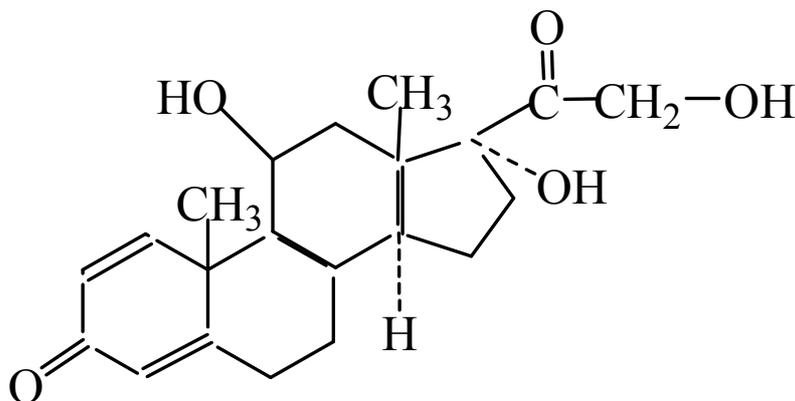
I. Приведите реакции синтеза дипептида фенилаланилсерин, используя операции защиты, активации, снятия защиты. Покажите пептидную связь, определите рН среды. Предложите качественные реакции на полученный дипептид, приведите объяснение.

II. Предложите реакции, с помощью которых можно различить следующие соединения:

- а) лактоза и сахароза;
- б) бутин-1 и бутин-2;
- в) пропанол-1, пропанол-2 и 2-метилпропанол-2.

Всем соединениям дайте названия.

III. Приведите название и медико-биологическое значение представленного соединения. К какому классу оно относится? Назовите все функциональные группы данного вещества и на каждую из них напишите качественные или специфические реакции.



5 3)

Лабораторная работа № 6

1 1), 4)

2 3)

3 2)

4 3)

5 4)

Лабораторная работа № 7

1 1), 4)

2 3), 4)

3 3)

4 1), 3)

5 4)

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

ОСНОВНАЯ

1. Органическая химия: Учебник для вузов: В 2 кн. / В.Л. Белобородов, С.Э. Зурабян, А.П. Лузин, Н.А. Тюкавкина; под ред. Н.А. Тюкавкиной. – 4-е изд., стереотип. – М.: Дрофа, 2008. – Кн. 1: Основной курс. – 638 с.

2. Органическая химия: Учебник для вузов: В 2 кн. / Н.А. Тюкавкина, С.Э. Зурабян, В.Л. Белобородов, А.П. Лузин; под ред. Н.А. Тюкавкиной. – 2-е изд., стереотип. – М.: Дрофа, 2009. – Кн. 2: Специальный курс. – 592 с.

3. Руководство к лабораторным занятиям по органической химии: Учебное пособие для вузов / Артемьева Н.Н., Белобородов В.Л., Зурабян С.Э. и др.; Под. ред. Н.А. Тюкавкиной. – 4-е изд., стереотип. – М.: Дрофа, 2008. – 383 с.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ

4. Филимонова И.Л., Жолобова Г.А., Галактионова А.С., Юсубов М.С. Химия биологически активных соединений. Учебное пособие. – Томск: СибГМУ, 2011. – 162 с.

5. Филимонова, И.Л. Тестируемые задания по органической и биорганической химии: учебное пособие / И.Л. Филимонова, А.С. Галактионова. – Томск: СибГМУ, 2009. – 138 с.

ДЛЯ ЗАМЕТОК

Учебное издание

Авторы:

кандидат фармацевтических наук, доцент
ЗЫКОВА МАРИЯ ВЛАДИМИРОВНА

старший преподаватель
ПРИЩЕПОВА ОЛЬГА ФЁДОРОВНА

кандидат химических наук, доцент
ЕРОФЕЕВА ОЛЬГА АНАТОЛЬЕВНА

доктор химических наук, профессор
ЮСУБОВ МЕХМАН СУЛЕЙМАНОВИЧ

ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

Отпечатано в авторской редакции