

Документ подписан простой электронной подписью
Информация о владельце:
ФИО: Смирнов Сергей Николаевич
Должность: врио ректора
Дата подписания: 11.05.2025
Уникальный программный ключ:
69e375c64f7e975d4e8830e7b40c2a90b05709

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации

ФГБОУ ВО «Тверской Государственный университет»

Утверждаю:

Руководитель ООП

Ворончихина Л.И.

14 мая 2025



Рабочая программа дисциплины (с аннотацией)

**Анализ основных функциональных групп
органических соединений**

Направление подготовки

04.04.01 Химия

Направленность (профиль)

Органическая химия

Для студентов 1 курса очной формы обучения

Составитель: к.х.н., доцент Темникова С.А.

Тверь 2025

I. Аннотация

1. Цель и задачи дисциплины

Знание основ функционального анализа органических соединений необходимо для грамотного решения проблем, связанных с синтезом, выделением, очисткой, анализом и идентификацией органических соединений.

Целью освоения дисциплины является формирование у обучающихся компетенций, способствующих правильному использованию теоретических представлений для предсказания и объяснения реакционной способности органических соединений, применению химических, физических и физико-химических методов анализа для установления структуры органического вещества.

Задачи освоения дисциплины:

- продолжить формирование представлений о химических, физических и физико-химических методах анализа;
- практически отработать наиболее распространённые химические тесты на важнейшие функциональные группы, методы получения производных для идентификации, некоторые количественные методы определения органических соединений различных классов;
- формировать практические навыки планирования и осуществления синтеза органических соединений;
- продолжить формирование у обучающихся основ профессионального мышления и безопасной работы при синтезе и анализе органических соединений.

Лекционному курсу сопутствуют лабораторные занятия с целью закрепления соответствующих разделов теоретического материала и приобретения практических навыков при решении проблем, связанных с изучением механизмов реакций и реакционной способности органических соединений, анализа и идентификации органических соединений.

2. Место дисциплины в структуре ООП

Дисциплина «Анализ основных функциональных групп органических соединений» входит в Элективные дисциплины 4 обязательной части Блока 1. «Дисциплины» учебного плана.

В процессе освоения дисциплины обобщаются и систематизируются знания обучающихся по строению и реакционной способности основных классов органических соединений; формируются представления о химических, физических и физико-химических методах функционального анализа; практически отрабатываются наиболее распространенные химические тесты на важнейшие функциональные группы.

В процессе лабораторных занятий магистранты овладевают способами самостоятельного планирования, осуществления синтеза и анализа органических соединений различных классов.

Освоение данной дисциплины будет способствовать успешному усвоению материала последующих дисциплин, предусмотренных программой, и закладывает основы для выполнения магистерской диссертации.

3. Объем дисциплины 4 зачетных единиц, 144 академических часа,

в том числе:

контактная аудиторная работа: лекции - 15 часов, лабораторные работы - 45 часов, в т. ч. лабораторная практическая подготовка – 45 часов;

самостоятельная работа: 57, контроль - 27.

4. Планируемые результаты обучения по дисциплине, соотнесенные с планируемыми результатами освоения образовательной программы

Планируемые результаты освоения образовательной программы (формируемые компетенции)	Планируемые результаты обучения по дисциплине
ОПК-1 Способен выполнять комплексные экспериментальные и расчетно-теоретические исследования в избранной области химии или смежных наук с	ОПК-1.1 Использует существующие и разрабатывает новые методики получения и характеристики веществ и материалов для решения задач в избранной области химии или смежных наук.

использованием современных приборов, программного обеспечения и баз данных профессионального назначения.	ОПК-1.2 Использует современное оборудование, программное обеспечение и профессиональные базы данных для решения задач в избранной области химии или смежных наук.
ОПК-2 Способен анализировать, интерпретировать и обобщать результаты экспериментальных и расчетно-теоретических работ в избранной области химии или смежных наук.	ОПК-2.1 Проводит критический анализ результатов собственных экспериментальных и расчетно-теоретических работ, корректно интерпретирует их. ОПК-2.2 Формулирует заключения и выводы по результатам анализа литературных данных, собственных экспериментальных и расчетно-теоретических работ в избранной области химии или смежных наук.

5. Форма промежуточной аттестации

экзамен во 2-м семестре.

6. Язык преподавания русский.

II. Содержание дисциплины, структурированное по темам (разделам) с указанием отведенного на них количества академических часов и видов учебных занятий

Учебная программа – наименование разделов и тем	Всего (час.)	Контактная работа (час.)			Самост. работа, в том числе контроль (час.)
		Лекции	Лаб. работы	Контроль самост. раб.	
Введение. Цель и задачи курса. Методы анализа органических соединений: химические и инструментальные.	2	2	-	-	-
Тема 1. Гидроксилсодержащие соединения Общие качественные реакции обнаружения гидроксильной группы. Окислительно-восстановительные реакции спиртов с дихроматом калия в кислой среде, с перманганатом калия в кислой среде.	28	2	6	15	5

Методы различения первичных, вторичных и третичных спиртов. Проба Лукаса, проба Джонсона, проба Дениже. Производные для идентификации спиртов: эфиры бензойной, <i>n</i>-нитробензойной и 3,5-динитробензойной кислот; фенил- и α-нафтилуретаны. Методы количественного определения гидроксильных групп.					
Тема 2. Карбонильные соединения Общие качественные реакции обнаружения карбонильной группы. Различия в реакционной способности альдегидов и кетонов. Реакции окисления. Цветные реакции. Реактив Толленса, реактив Фелинга, реакция с фуксинсернистой кислотой, йодоформная проба. Проба Троммера, проба Легала и их применение в медицине. Производные для идентификации: оксимы, гидразоны, фенилгидразоны, семикарбазоны. Методы количественного определения карбонильных соединений.	41	4	16	15	6
Тема 3. Карбоновые кислоты и их производные Использование индикаторов, реакция с раствором гидрокарбоната натрия. Эквиваленты нейтрализации. Производные для идентификации карбоновых кислот: амиды и замещенные амиды, фенациловые и <i>n</i>-бромфенациловые эфиры. Методы количественного определения карбоновых кислот. Омыление сложных жиров. Число омыления. Гидролиз производных карбоновых кислот и идентификация продуктов гидролиза. Восстановление нитрилов и идентификация первичных аминов. Методы количественного определения производных карбоновых кислот.	36	4	14	10	8
Тема 4. Азотсодержащие органические соединения Установление характера амина действием азотистой кислоты. Характеристики образующихся соединений. Проба Гинзберга — различение аминов и разделение смеси первичных, вторичных и третичных аминов.	37	3	9	17	8

Качественные реакции первичных алифатических аминов: изонитрильная проба, реакция с нингидрином. Качественные реакции третичных аминов: реакция с лимонной кислотой, реакция с гексацианоферратом (II) калия. Получение производных для идентификации первичных и вторичных аминов: ацетамиды, бензамиды, бензолсульфамиды и <i>n</i>-толуол-сульфамиды. Получение четвертичных аммониевых солей взаимодействием с йодистым метилом, метил-<i>n</i>-толилсульфонатом или пикриновой кислотой для идентификации третичных аминов. Методы количественного определения аминов.					
ИТОГО	144	15	45	27	57

III. Образовательные технологии

Учебная программа – наименование разделов и тем	Вид занятия	Образовательные технологии
Введение. Цель и задачи курса. Методы анализа органических соединений: химические и инструментальные.	Лекция	Традиционные (фронтальная лекция)
Тема 1. Гидроксилсодержащие соединения Общие качественные реакции обнаружения гидроксильной группы. Окислительно-восстановительные реакции спиртов с дихроматом калия в кислой среде, с перманганатом калия в кислой среде. Методы различения первичных, вторичных и третичных спиртов. Проба Лукаса, проба Джонсона, проба Дениже. Производные для идентификации спиртов: эфиры бензойной, <i>n</i>-нитробензойной и 3,5-динитробензойной кислот; фенил- и α-нафтилуретаны.	Лекция Лабораторные работы	Традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений и задач) Технология проблемного обучения Групповая работа

Методы количественного определения гидроксильных групп.		
Тема 2. Карбонильные соединения Общие качественные реакции обнаружения карбонильной группы. Различия в реакционной способности альдегидов и кетонов. Реакции окисления. Цветные реакции. Реактив Толленса, реактив Фелинга, реакция с фуксинсернистой кислотой, йодоформная проба. Проба Троммера, проба Легала и их применение в медицине. Производные для идентификации: оксимы, гидразоны, фенилгидразоны, семикарбазоны. Методы количественного определения карбонильных соединений.	Лекция Лабораторные работы	Традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений и задач) Технология проблемного обучения Групповая работа
Тема 3. Карбоновые кислоты и их производные Использование индикаторов, реакция с раствором гидрокарбоната натрия. Эквиваленты нейтрализации. Производные для идентификации карбоновых кислот: амиды и замещенные амиды, фенолиловые и <i>n</i> -бромфенолиловые эфиры. Методы количественного определения карбоновых кислот. Омыление сложных жиров. Число омыления. Гидролиз производных карбоновых кислот и идентификация продуктов гидролиза. Восстановление нитрилов и идентификация первичных аминов. Методы количественного определения производных карбоновых кислот.	Лекция Лабораторные работы	Традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений и задач) Технология проблемного обучения Групповая работа
Тема 4. Азотсодержащие органические соединения Установление характера амина действием азотистой кислоты. Характеристики образующихся соединений.	Лекция	Традиционные (фронтальная лекция, решение упражнений и задач)

Проба Гинзберга — различение аминов и разделение смеси первичных, вторичных и третичных аминов. Качественные реакции первичных алифатических аминов: изонитрильная проба, реакция с нингидрином. Качественные реакции третичных аминов: реакция с лимонной кислотой, реакция с гексацианоферратом (II) калия. Получение производных для идентификации первичных и вторичных аминов: ацетамиды, бензамиды, бензолсульфамиды и <i>n</i>-толуол-сульфамиды. Получение четвертичных аммониевых солей взаимодействием с йодистым метилом, метил-<i>n</i>-толилсульфонатом или пикриновой кислотой для идентификации третичных аминов. Методы количественного определения аминов.	Лабораторные работы	Технология проблемного обучения Групповая работа
---	---------------------	---

IV. Оценочные материалы для проведения текущей и промежуточной аттестации

Результат (индикатор)	Типовые контрольные задания для оценки знаний, умений, навыков	Показатели и критерии оценивания компетенции, шкала оценивания
ОПК-1.2	I. Для синтеза 4-<i>N</i>-метиламино-4'-цианоазобензола необходимо использовать: 1. <i>N</i>-метиланилин и хлорид <i>n</i>-цианофенилдиазония, pH=5; 2. <i>N</i>-метиланилин и хлорид <i>n</i>-цианофенилдиазония, pH=9; 3. цианобензол и хлорид <i>N</i>-метиламинофенилдиазония, pH=5; 4. цианобензол и хлорид <i>N</i>-метиламинофенилдиазония, pH=9. II. Выберите ряд, в котором соединения расположены в порядке увеличения карбонильной активности: 1. HCHO, CH₃CH₂CHO, CH₃COCH₃, CH₃CH₂COCH₃; 2. CH₃COCH₃, CH₃CH₂CHO, CH₃CH₂COCH₃, HCHO; 3. CH₃CH₂COCH₃, CH₃COCH₃, CH₃CH₂CHO, HCHO;	Три тестовых задания с выбором одного правильного решения. Три правильных ответа – 3 балла, два правильных ответа – 2 балла, один правильный ответ – 1 балл. 1 балл – «3» 3 балла – «4» 4 балла – «5»

	4. CH_3COCH_3, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}_3$, HCHO, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$. III. Согласованная ориентация заместителей проявляется в соединении 4-нитробензойная кислота; 1-амино-3-цианобензол; 2-нитрофенол; 3-бромбензальдегид.	
ОПК-2.1	I. Установите соответствие между взаимодействующими веществами и типом возникающей в процессе реакции промежуточной частицы. Каждой цифре из первого столбца поставьте в соответствие букву из второго столбца. Вещества: - ацетон и этилат калия; - пропен и сероводород в присутствии H_2O_2; - толуол и этанол, H_2SO_4; - бромид фенилдиазония и анилин. Тип промежуточной частицы: - свободный радикал; - карбокатион; - карбоанион; - интермедиат не образуется, т.к. это синхронный механизм. II. В порядке уменьшения скорости электрофильного замещения расположены соединения в ряду - толуол, нитробензол, бензойная кислота; - нитробензол, толуол, бензойная кислота; - толуол, бензойная кислота, нитробензол; - бензойная кислота, нитробензол, толуол. III. Установите соответствие между парой соединений и реагентом, необходимым для их различения. Каждой цифре из первого столбца поставьте в соответствие букву из второго столбца. Соединения: - фенол и бензиловый спирт; - муравьиная кислота и уксусная кислота; - этанол и этиленгликоль; - пропен и пропин. Реагент: $\text{Cu}(\text{OH})_2$; $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_3]\text{OH}$; FeCl_3; Na_2CO_3; Br_2; KMnO_4.	Имеется полное верное решение, включающее правильный ответ – 4 балла; три правильных ответа – 3 балла, два правильных ответа – 1 балл, допущено три ошибки – 0 баллов. 1 балл – «3» 3 балла – «4» 4 балла – «5» Задание с выбором одного правильного ответа. Верный ответ – 1 балл. Имеется полное верное решение, включающее правильный ответ – 4 балла; три правильных ответа – 3 балла, два правильных ответа – 1 балл, допущено три ошибки – 0 баллов. 1 балл – «3» 3 балла – «4» 4 балла – «5»
ОПК-2.2	I. Через образование карбокатионов протекает взаимодействие между следующими веществами.	Правильно выбраны три ответа – 3 балла, два

	Выберите три правильных ответа. А. бромбензол и бромид этилмагния; Б. бромбензол и нитрующая смесь; В. пропилен и бромоводород; Г. пропилен и вода, HgSO_4; Д. пропилен и этилат калия в этаноле; Е. бромэтан и аммиак в среде ацетона. II. Выберите три утверждения, характеризующие карбанионы. А. образуются в результате гетеролитического разрыва связей; Б. образуются в результате гомолитического разрыва связей; В. источником их образования являются C–H-кислоты; Г. электроноакцепторные заместители стабилизируют карбанионы; Д. электронодонорные заместители стабилизируют карбанионы; Е. являются электрофильными реагентами. III. Для обнаружения фенольного гидроксидов необходимо использовать следующий реагент: А. $\text{Cu}(\text{OH})_2$; Б. Br_2, водный раствор; В. FeCl_3, водный раствор; Г. KMnO_4, водный раствор; Д. нитропруссид калия, щелочной раствор; Е. щелочной металл.	правильных ответа – 2 балла, один правильный ответ – 1 балл. 1 балл – «3» 3 балла – «4» 4 балла – «5» Правильно выбраны три ответа – 3 балла, два правильных ответа – 2 балла, один правильный ответ – 1 балл. 1 балл – «3» 3 балла – «4» 4 балла – «5» Задание с выбором одного правильного ответа. Верный ответ – 1 балл.
--	---	--

ОПК-1.1.	I. Установите соответствие между химическим процессом и необходимым оборудованием. Каждой цифре из первого столбца поставьте в соответствие букву из второго столбца. Процесс: 1. экстракция; 2. перегонка в вакууме; 3. перегонка при атмосферном давлении; 4. высушивание. Оборудование: А. эксикатор; Б. прибор Сокслета; В. колба Кляйзена; Г. колба Вюрца; Д. ареометр; Е. колба Эрленмейера. II. Роторный испаритель используют для: 1. фракционной перегонки; 2. экстракции; 3. охлаждения; 4. упаривания жидкости в вакууме.	Имеется полное верное решение, включающее правильный ответ – 4 балла; три правильных ответа – 3 балла, два правильных ответа – 1 балл, допущено три ошибки – 0 баллов. 1 балл – «3» 3 балла – «4» 4 балла – «5» Задание с выбором одного правильного ответа. Верный ответ – 2 балла.
-----------------	--	---

	Выберите один правильный ответ.	
ОПК-2.1	I. Установите соответствие между реагентами и механизмом реакции. Каждой цифре из первого столбца поставьте в соответствие букву из второго столбца. Реагенты: 1. уксусный альдегид и цианид калия; 2. 2-бром -2-метилпропан и водный раствор щелочи; 3. толуол и хлорметан в присутствии хлорида алюминия; 4. 2,4-динитрохлорбензол и аммиак. Механизм реакции: A. нуклеофильное замещение; B. нуклеофильное присоединение; B. электрофильное замещение; Г. электрофильное рписоединение; Д. свободнорадикальное замещение; E. элиминирование. III. Реакция азосочетания это: 1. реакция электрофильного замещения активированного ароматического соединения с катионом арилдиазония; 2. реакция электрофильного замещения дезактивированного ароматического соединения с катионом арилдиазония; 3. реакция нуклеофильного замещения активированного ароматического соединения с катионом арилдиазония; 4. реакция нуклеофильного замещения дезактивированного ароматического соединения с катионом арилдиазония.	Имеется полное верное решение, включающее правильный ответ – 4 балла; три правильных ответа – 3 балла, два правильных ответа – 1 балл, допущено три ошибки – 0 баллов. 1 балл – «3» 3 балла – «4» 4 балла – «5» Задание с выбором одного правильного ответа. Верный ответ – 2 балла.
ОПК-1.2	I. Легковоспламеняющимися жидкостями являются все соединения ряда: 1. ацетон, глицерин, диэтиловый эфир; 2. гексан, петролейный эфир, уксусная кислота; 3. этилацетат, ацетон, диэтиловый эфир; 4. глицерин, диоксан, тетрахлорметан. Выберите один правильный ответ. II. Наименее токсичным веществом является: 1. ацетонитрил; 2. анилин; 3. бензол; 4. этилацетат. Выберите один правильный ответ. III. Колба Кляйзена используется при проведении процесса: 1. экстракция; 2. фильтрование;	Три тестовых задания с выбором одного правильного решения. Три правильных ответа – 3 балла, два правильных ответа – 2 балла, один правильный ответ – 1 балл. 1 балл – «3» 2 балла – «4» 3 балла – «5»

	3. перегонка при атмосферном давлении; 4. перегонка в вакууме. Выберите один правильный ответ.	
--	--	--

V. Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины

1. Рекомендуемая литература

A. Основная литература

1. Реутов О.А. Органическая химия: учебник для студентов вузов, обучающихся по направлению и специальности "Химия": в 4 ч. / О. А. Реутов, А. Л. Курц, К. П. Бутин ; Моск. гос. ун-т им. М. В. Ломоносова. - 2-е изд., испр. - Москва : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2011. – 722с., <http://82.179.130.21//Texts/1002354оно.pdf>

Б. Дополнительная литература

1. Смит В.А., Дильман А.Д. Основы современного органического синтеза. М.: Бином, 2009.
2. Терней А. Современная органическая химия: В 2 т.: М.: Мир, 1981.
3. Моррисон Р., Бойд Р. Органическая химия. М.: Мир, 1974.
4. Шрайнер Р. и др. Идентификация органических соединений. М.: Мир, 1983.
5. Критчфилд Ф. Анализ основных функциональных групп в органических соединениях. М.: Мир, 1965.
6. Черонис Н.Д., Ма Т.С. Микро- и полумикрометоды органического функционального анализа. М.: Химия, 1973.
7. Полюдек-Фабини Р., Бейрих Т. Органический анализ. Л.: Химия, 1981.
8. Практикум по органической химии. Синтез и идентификация органических соединений. М.: Высш. шк., 1989.
9. Основной практикум по органической химии. М.: Мир, 1973.
10. Органикум. В 2-х т. М.: Мир, 1991.

2) Программное обеспечение

- а) Лицензионное программное обеспечение
- б) Свободно распространяемое программное обеспечение

3) Современные профессиональные базы данных и информационные справочные системы

4) Перечень ресурсов информационно-телекоммуникационной сети «Интернет», необходимых для освоения дисциплины

1. <http://www.xumuk.ru/>
2. <http://nehudlit.ru/books/subcat283.html>
3. http://www.krugosvet.ru/enc/nauka_i_tehnika/himiya/BIOHIMIYA.html
4. <http://elibrary.ru/>
5. <http://www.medbook.net.ru/23.shtml>
6. <http://www.chem.msu.su/rus/teaching/kolman/index.htm>

VI. Методические материалы для обучающихся по освоению дисциплины

ПРИМЕРЫ ЗАДАНИЙ ДЛЯ РУБЕЖНОГО КОНТРОЛЯ

1. Предложите схему распознавания следующих соединений:

- а. пропаналь
- б. акролеин
- в. пропанол-1

Используйте химические тесты и ИК-спектроскопию. Напишите уравнения необходимых реакций, дайте объяснения.

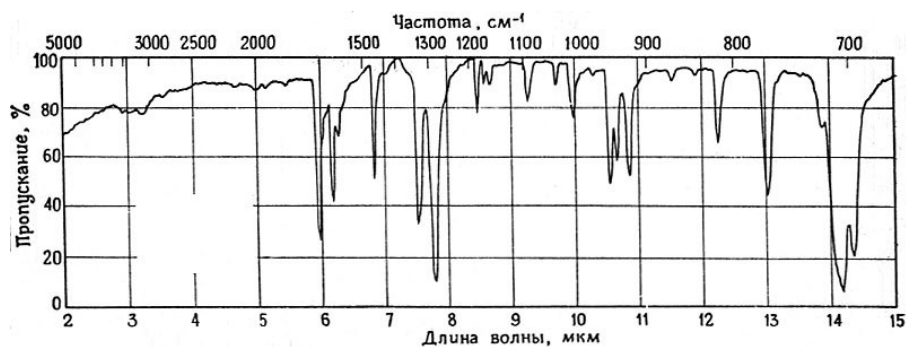
2. Проведите химическую идентификацию следующих соединений:

- а. бутанон
- б. *трет*-бутанол

3. При исследовании неизвестного соединения было установлено, что в своем составе оно содержит только углерод, водород и кислород. Температура плавления исследуемого соединения 46–48°C. Неизвестное вещество не обесцвечивало бромную воду в растворе четыреххлористого углерода и нейтральный холодный раствор перманганат калия. При взаимодействии неизвестного соединения с хлороформом в присутствии хлорида алюминия появлялось оранжевое окрашивание реакционной смеси. При действии на исследуемое вещество гидроксиламина было получено твердое соединения с температурой плавления 141°C.

ИК-спектр исследуемого соединения представлен на рисунке.

Установите структуру данного неизвестного соединения. Произведите отнесение полос поглощения.



МЕТОДИЧЕСКИЕ РЕКОМЕНДАЦИИ ПО ВЫПОЛНЕНИЮ ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

Важнейшие качественные реакции органических соединений УГЛЕВОДОРОДЫ

1. Реакция с бромом

Углеводороды, содержащие двойные и тройные связи, легко присоединяют бром.

К 2-3 каплям исследуемого вещества приливают 1-2 мл тетрахлорида углерода и по каплям при встряхивании добавляют 5%-ный раствор брома в тетрахлориде углерода. Наблюдают исчезновение окраски брома. Соединения, имеющие подвижный атом водорода, также могут обесцвечивать раствор брома (фенолы, ароматические амины, третичные углеводороды), но при этом, в отличие от предыдущей реакции, происходит выделение бромоводорода. Нерастворимого в тетрахлориде углерода, который легко обнаружить при помощи влажной индикаторной бумаги (синий лакмус, конго или универсальный индикатор).

2. Проба Байера-Вагнера

Качественной реакцией непредельных углеводородов является их взаимодействие с раствором перманганата калия. При этом наблюдается обесцвечивание раствора и образование бурого хлопьевидного осадка оксида марганца (IV). Однако перманганат калия также окисляет вещества, относящиеся к другим классам органических соединений (первичные и вторичные спирты, альдегиды, ароматические амины и фенолы, тиоспирты и многоатомные спирты), но при этом окисление идет намного медленнее.

К нескольким каплям исследуемого вещества приливают 1 мл ацетона, а затем 1 мл 5%-ного раствора карбоната натрия. По каплям при перемешивании добавляют 1%-ный раствор перманганата калия. Розово-фиолетовая окраска раствора исчезает, и появляется бурый осадок.

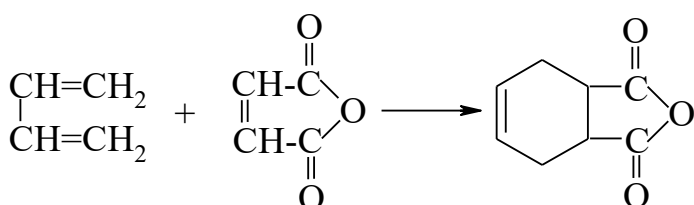
3. Реакция с флороглюцином и соляной кислотой

Эта реакция характерна для аллильной группы ($-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$), и ни изомерные пропенильные ($-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$), ни винильные ($-\text{CH}=\text{CH}_2$) группы не вступают в нее.

Реагент состоит из 1 мл 10%-ного раствора флороглюцина в этаноле и 9 мл концентрированной соляной кислоты; его хранят в темноте. Пробу проводят на кусочке фильтровальной бумаги, нанося одну каплю раствора анализируемого вещества и одну каплю раствора реагента, в результате чего появляется желтая или красная окраска.

4. Реакция Дильса-Альдера

Для обнаружения сопряженных диеновых углеводородов используют реакцию диенового синтеза с ангидридом малеиновой (или хлормалеиновой) кислоты при нагревании:



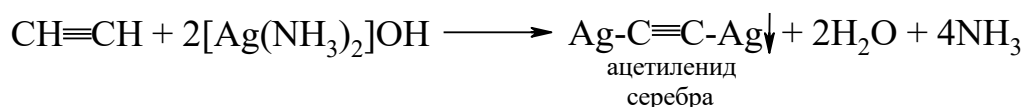
Если проба положительна, образуется кристаллический осадок.

5. Реакция получения ацетиленидов серебра и меди

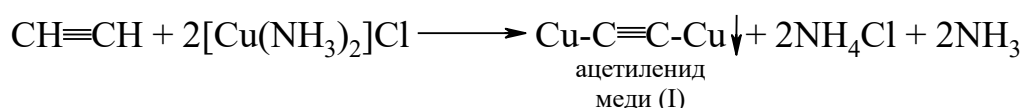
Атомы водорода у ацетилена, в отличие от этиленовых углеводородов, могут легко замещаться на металлы с образованием соответствующих солей. Подобные свойства характерны и для моноалкилзамещенных ацетиленового ряда.

Для получения ацетиленида серебра в пробирку наливают 2 мл 1%-ного раствора нитрата серебра и прибавляют по каплям 5%-ный раствор аммиака до полного растворения образующегося вначале осадка оксида серебра (I).

Через полученный раствор пропускают ацетилен и наблюдают выпадение желтовато-серого осадка ацетиленида серебра.



Для получения ацетиленида меди (I) в пробирку наливают 2-3 мл аммиачного раствора хлорида меди (I) и пропускают через него ацетилен. Бесцветный раствор сначала окрашивается в красный цвет, а затем выпадает красно-бурый осадок ацетиленида меди (I).



6. Реакция на ароматические углеводороды

Чтобы отличить ароматические углеводороды от алифатических, используют реакцию алкилирования аренов хлороформом в присутствии катализатора хлорида алюминия. При этом ароматические углеводороды образуют продукты, окрашенные в яркие цвета.

В пробирку с 2-3 мл хлороформа, высушенного над хлоридом кальция, вносят 2-3 капли бензола (или другого исследуемого вещества). Содержимое пробирки тщательно перемешивают и добавляют ~0,5 г (на кончике шпателя) хлорида алюминия, причем часть катализатора должна попасть на стенки пробирки, смоченные реагирующими веществами. Стенки пробирки и сам раствор окрасятся: в случае бензола и жидких алкилбензолов в желто-оранжевый цвет; в случае антрацена – в желтовато-зеленый цвет; в случае нафталина и дифенила – в голубовато-зеленый цвет; в случае фенантрена – в пурпурно-красный цвет.

ГИДРОКСИПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

Одноатомные спирты

1. Проба Джонса

В пробирку наливают 1-2 мл хромовой смеси и добавляют по каплям при встряхивании 0,5 мл спирта. Первичные и вторичные спирты реагируют с

хромовой смесью в течение нескольких секунд, при этом раствор мутнеет и из оранжевого становится голубовато-зеленым. Третичные спирты не окисляются хромовой смесью, поэтому не дают этой реакции.

2. Проба Дениже

При взаимодействии с реактивом Дениже третичные спирты дегидратируются в олефины, которые с солями ртути образуют окрашенные продукты присоединения.

Реактив Дениже готовят, растворяя в 100 мл воды 5 г оксида ртути (II) (или сульфата ртути (II) и 20 мл концентрированной серной кислоты. К 1-2 мл третичного спирта добавляют по каплям реактив Дениже, при этом образуется осадок желтого или красного цвета.

3. Проба Лукаса

Концентрированная соляная кислота при взаимодействии со спиртами способна замещать гидроксильную группу с образованием нерастворимых в воде хлористых алкилов. Однако в зависимости от строения спирта эта реакция протекает с различной скоростью. Третичные спирты быстро вступают в реакцию с концентрированной соляной кислотой даже при отсутствии катализатора (хлорида цинка). Вторичные спирты взаимодействуют с хлороводородом более медленно и в присутствии хлорида цинка. Первичные спирты взаимодействуют с реактивом Лукаса лишь при длительном кипячении или стоянии.

К 3 каплям анализируемого раствора добавляют 0,5 мл реактива Лукаса, смесь взбалтывают и оставляют стоять на 1-2 минуты. В случае третичного спирта образуется нерастворимый в воде хлористый алкил, который в виде масляных капель скапливается на дне. В случае с вторичным спиртом происходит помутнение раствора (выделение хлорпроизводного алкана происходит значительно позже – в виде капель). В случае с первичным спиртом раствор остается прозрачным.

4. Реакция с оксинатом ванадия

По образованию красных сольватов оксихинолината ванадия можно обнаружить растворимые в воде низшие и растворимые в бензоле высшие спирты.

В растворителях, не смешивающихся с водой, например, в бензоле, толуоле, трихлорэтилене, 8-оксихинолинат ванадия (V) окрашен в серо-зеленый цвет. При добавлении спирта зеленый цвет изменяется на красный.

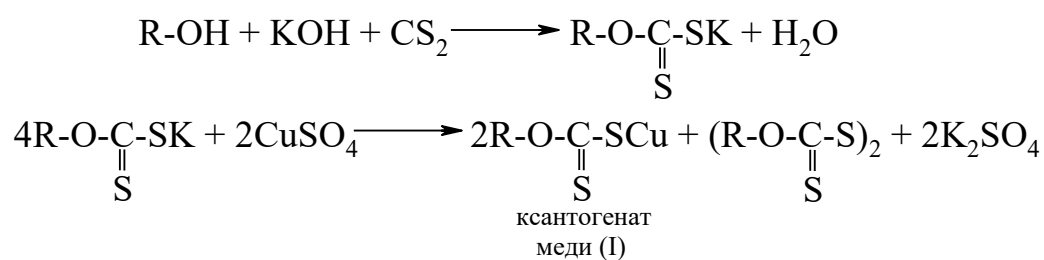
В этих условиях фенолы, кетоны, простые эфиры, тиоспирты и амины дают соответственно зеленовато-серое, зеленое и желтое окрашивание и не мешают обнаружению спиртов.

Реагент готовят, обрабатывая 1 мл водного раствора, содержащего 1 мг ванадата натрия, 1 мл 2,5%-ного раствора 8-оксихинолина в 6%-ной уксусной кислоте, затем полученную смесь встряхивают с 30 мл бензола. Бензольный раствор реагента устойчив в течение суток.

К капле анализируемого водного, бензольного или толуольного раствора добавляют 4 капли реагента. Смесь нагревают при периодическом встряхивании на водяной бане при 60°C; через 2-8 минут легко заметить изменение серо-зеленой окраски раствора на красную.

5. Ксантогеновая реакция

Спирт смешивают с сероуглеродом и вносят небольшой кусочек гидроксида калия. Смесь немного подогревают и добавляют раствор сульфата меди (II). Возникает коричневая окраска, которая обусловлена присутствием ксантогената меди (I). В случае отрицательной реакции на спирт образуется осадок гидроксида меди (II) голубого цвета.



7. Реакция с серой

Нелетучие вторичные спирты с температурой плавления 120-180°C при нагревании с серой дают сероводород, который обнаруживают по черному сульфиду свинца.

В пробирке смешивают спиртовой или эфирный раствор анализируемого вещества с каплей 2%-ного раствора серы в сероуглероде и испаряют смесь досуха при нагревании. Над отверстием пробирки помещают кусочек фильтровальной бумаги, смоченной раствором ацетата свинца. Пробирку нагревают на масляной бане при 150°C. Если реагентная бумага не почернеет через 1-2 мин, то температуру бани повышают до 180 °C.

7. Реакция с гексанитрат-церат (IV) аммонием

Реакцию с $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ дают первичные, вторичные и третичные спирты. При этом желтая окраска раствора комплекса церия при действии спирта изменяется на красную.

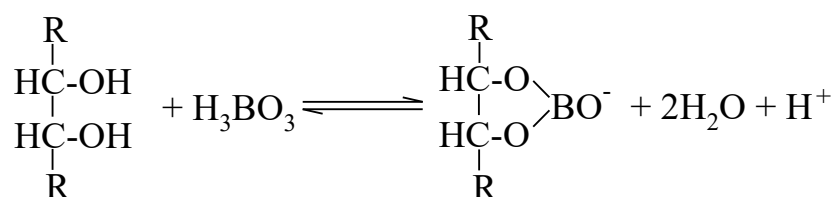
Реагент готовят растворением 40 г в 100 мл 2М азотной кислоты. Для водорастворимых спиртов реакцию проводят в воде, в противном случае следует использовать водно-ацетоновые растворы.

К 0,5 мл раствора реагента добавляют 1 мл воды или диоксана и 1-2 капли анализируемого раствора. В присутствии спирта желтая окраска раствора изменится на красную.

Многоатомные спирты

8. Реакция с борной кислотой

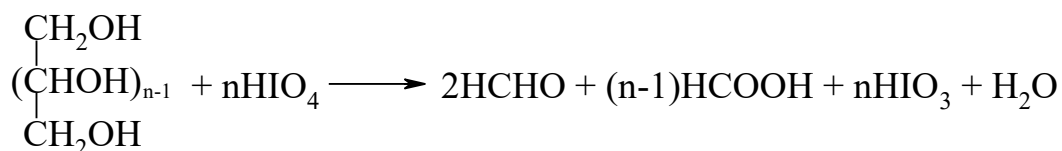
В первой пробирке в 2 мл воды растворяют 0,05 г анализируемого вещества, добавляют каплю 0,02Н раствора гидроксида натрия и каплю фенолфталеина. Во второй пробирке в 2 мл воды растворяют 0,5 г тетрабората натрия и добавляют каплю фенолфталеина. Оба раствора окрашиваются в розовый цвет, который исчезает при их смешивании.



9. Проба Малапрада

Многоатомные спирты, гидроксильные группы которых расположены у соседних атомов углерода (а также углеводы), окисляются на холоду иодной кислотой до формальдегида и муравьиной кислоты, которые могут быть обнаружены соответствующими качественными реакциями.

К 1-2 каплям раствора анализируемого вещества добавляют каплю 5%-ного раствора иодной кислоты (или периодата натрия) и каплю 10%-ного раствора серной кислоты. Реакционной смеси дают постоять 4-5 мин, поскольку окисление идет медленно. Избыток иодной кислоты восстанавливают добавлением 2-3 капель насыщенного раствора SO_2 , а затем добавляют 1 каплю раствора реагента Шиффа. Появляется розово-фиолетовая окраска, свидетельствующая о наличии в растворе альдегида.



10. Реакция с гидроксидом меди (II)

Свежеприготовленный гидроксид меди (II) при взаимодействии с многоатомными спиртами образует комплексные соли темно-синего цвета.

К нескольким каплям раствора сульфата меди приливают раствор гидроксида натрия и к выпавшему при этом голубому осадку добавляют несколько капель многоатомного спирта. Цвет раствора при этом меняется от голубого до темно-синего, что подтверждает наличие нескольких гидроксильных групп, расположенных у соседних атомов углерода.

Фенолы

11. Реакция с хлоридом железа (III)

Большинство фенолов и енолов с хлоридом железа (III) образуют интенсивно окрашенные комплексные соли. Обычно при этом раствор окрашивается в синий или фиолетовый цвет, но некоторые производные фенолов могут давать зеленое или красное окрашивание. Для фенолов эта реакция наиболее ярко проявляется в хлороформе, менее ярко в воде и слабо

– в спирте. Енолы дают наиболее яркую окраску в спирте или другом органическом растворителе, чем в воде.

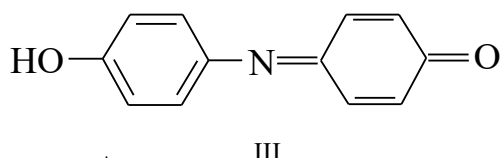
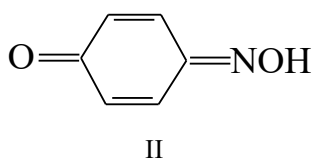
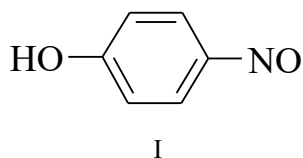
Несколько кристаллов фенола (или другого исследуемого производного фенола) растворяют в 2 мл воды или хлороформа, а затем добавляют 3-4 капли 2%-ного раствора хлорида железа (III). В зависимости от исследуемого вещества, полученные комплексные соли имеют следующую окраску (табл. 1).

Таблица 1. Обнаружение фенолов по реакции с хлоридом железа

<i>Окраска комплексного соединения</i>	<i>Исследуемое вещество</i>
Фиолетовая	фенол, резорцин, салициловая кислота, салициловый альдегид, <i>n</i> - и <i>o</i> -оксибензальдегид, α -нафтол
Синяя	<i>o</i> -, <i>m</i> - и <i>n</i> -крезол, 1,3-ксиленол, гидрохинон, флороглюцин, ди- и триоксибензойная кислота, оксинафтойная кислота
Зеленая	пирокатехин, гомопирокатехин, протокатеховый альдегид, β -нафтол
Сине-зеленая	оксигидрохинон, 3,4-диоксибензойная кислота
Красная	нитросалициловая кислота, <i>o</i> -окситиофталевая кислота и некоторые оксимы

12. Проба Либермана

Многие фенолы образуют с азотистой кислотой *n*-нитрозозамещенные (I), которые изомеризуются в *n*-хиноидоксимы (II) и затем, конденсируясь с избытком фенола в присутствии концентрированной серной кислоты, переходят в индофенолы (III):



n-Замещенные фенолы и нитрофенолы не взаимодействуют с азотистой кислотой.

В тигле выпаривают досуха каплю раствора анализируемого вещества, обрабатывают сухой остаток каплей свежеприготовленного реагента (1%-ный раствор нитрата натрия в концентрированной серной кислоте) и оставляют на несколько минут. Затем смесь осторожно разбавляют каплей воды, после чего

интенсивность окраски обычно усиливается. По охлаждении смесь подщелачивают 4М раствором гидроксида натрия, в результате чего часто происходит дальнейшее изменение окраски (табл.2).

Таблица 2. Обнаружение фенолов реакцией Либермана

<i>Фенол</i>	<i>Окраска в кислом и щелочном растворах</i>
Фенол	Синяя → красная → зеленая
Резорцин	Красная → синяя
Пирокатехин	Зеленая → красная → кроваво-красная
Гидрохинон	Зеленая → красная
Пирогаллол	Фиолетовая → бурая
Орсин	Желтая → красная → пурпурная
Флороглюцин	Кроваво-красная
Тимол	Зеленая → красная → синяя
Фенилсалицилат (салол)	Зеленая → красная → синяя
1-Нафтол	Зеленая
2-Нафтол	Темно-зеленая

13. Проба Миллона

Реакция основана на появлении красного или желтого осадка при взаимодействии фенолов с азотистой кислотой, содержащей нитрат ртути (II). При растворении осадка в азотной кислоте образуется красный раствор. В этой реакции вначале образуется нитросоединение, которое затем реагирует с избытком фенола. Реакция Миллона положительна также на анилин и простые эфиры фенолов и особенно чувствительна на *n*-замещенные фенолы, которые не реагируют с азотистой кислотой. Однако *o*- и *m*-замещенные фенолы и оксиантрахиноны дают отрицательную реакцию.

Реагент готовят растворением 2 г ртути в дымящей азотной кислоте (равные количества) с последующим разбавлением 4 мл воды. В фарфоровом тигле каплю анализируемого вещества, растворенного в воде, этаноле или диэтиловом эфире, смешивают с каплей реагента и выдерживают в течение нескольких минут. Если красная окраска не появляется, то смесь нагревают до кипения.

14. Реакция с бромной водой

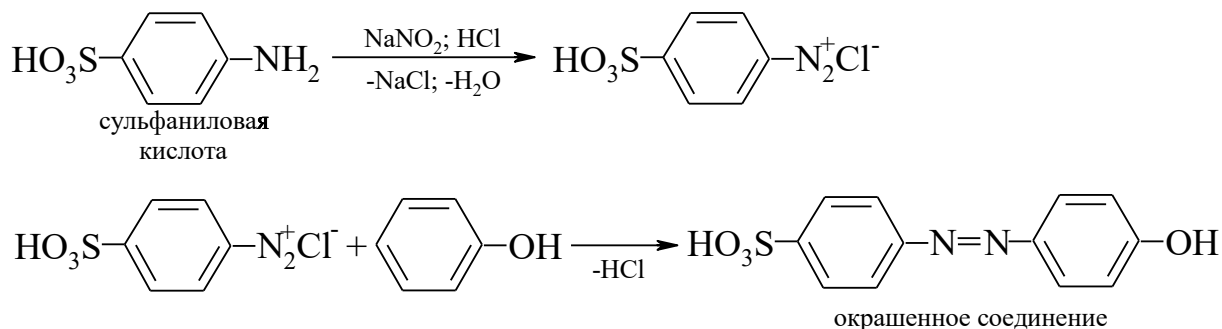
Фенолы со свободными орто- и пара-положениями обесцвечивают бромную воду и образуют продукты замещения, которые обычно выпадают в осадок.

В пробирку наливают 1 мл анализируемого вещества и постепенно по каплям приливают бромную воду. Наблюдают образование осадка.

15. Реакция с диазосоединениями

Фенолы вступают в реакции азосочетания с диазосоединениями с образованием окрашенных продуктов. Чаще для качественного определения фенолов используют диазотированную сульфаниловую кислоту.

В пробирке растворяют несколько кристаллов фенола в 1,5 мл воды. В другой пробирке растворяют 0,5 г сульфаниловой кислоты в 1,5 мл 2М раствора гидроксида натрия, добавляют раствор 0,2 г нитрита натрия в 2,5 мл воды и выливают содержимое в стакан с 2 мл холодного раствора 2М соляной кислоты с кусочком льда. К полученной соли диазония приливают при перемешивании раствор фенола из первой пробирки, а затем раствор гидроксида натрия до щелочной реакции (контроль по универсальной индикаторной бумаге):



16. Реакция со щелочью

фенолы растворяются в разбавленном растворе едкого натра вследствие образования растворимых в воде фенолятов. Спирты со щелочью не реагируют, поэтому нерастворимые в воде спирты не растворяются в щелочи.

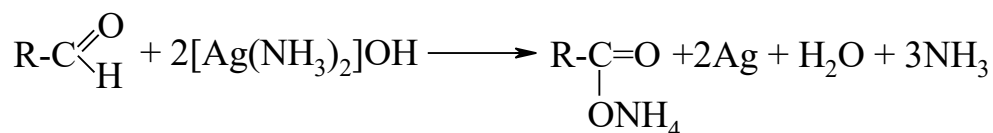
В пробирку помещают несколько кристалликов фенола и приливают постепенно при встряхивании 5%-ный раствор гидроксида натрия до полного их растворения.

КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Альдегиды

1. Проба Толленса

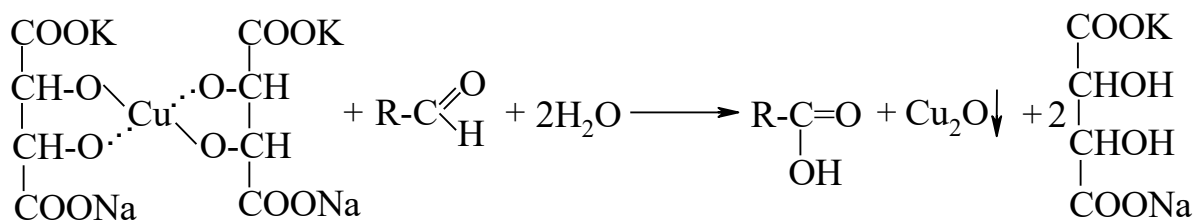
В чистой пробирке готовят аммиачный раствор гидроксида серебра. К 2-3 мл 1%-ного раствора нитрата серебра при встряхивании по каплям прибавляют 5%-ный раствор аммиака до тех пор, пока образующийся вначале осадок полностью не растворится. К прозрачному, бесцветному аммиачному раствору гидроксида серебра прибавляют несколько капель 5%-ного раствора формальдегида. Пробирку несколько минут нагревают на водяной бане при температуре 70-80°C или на газовой горелке до начала побурения раствора. Далее реакция идет без нагревания, и металлическое серебро выпадает в виде черного осадка или осаждается на стенках пробирки в виде блестящего серебряного налета.



2. Проба Фелинга

Альдегиды жирного ряда восстанавливают двухвалентную медь в одновалентную. В качестве реактива, содержащего ионы меди, применяют реактив Фелинга. Реактив Фелинга готовят перед употреблением, смешивая раствор сульфата меди и щелочной раствор сегнетовой соли (калиево-натриевая соль винной кислоты).

В пробирке готовят реактив Фелинга, сливая по 1 мл исходных растворов, и прибавляют несколько капель раствора исследуемого вещества. Верхнюю часть пробирки нагревают в пламени горелки до начала кипения и наблюдают появление желтого или красного осадка оксида меди (I).



3. Реакция Шиффа

Фуксинсернистую кислоту готовят, пропуская оксид серы (IV) через 0,1%-ный раствор фуксина до обесцвечивания.

К 1 мл прозрачного бесцветного раствора фуксинсернистой кислоты добавляют по каплям водный раствор исследуемого альдегида. Через некоторое время появляется фиолетовая окраска.

4. Реакция с малахитовым зеленым

Реакцию проводят на индикаторной бумаге, пропитанной малахитовым зеленым. Для этого взмучивают 0,8 г малахитового зеленого в 6 мл воды и переводят в раствор, добавляя 3 г сульфита натрия при нагревании. Затем добавляют еще 2 г сульфита натрия и раствор фильтруют. В холодный желтоватый фильтрат погружают полоски тонкой фильтровальной бумаги и высушивают их на воздухе.

Каплю нейтрального раствора альдегида помещают на индикаторную бумагу, пропитанную малахитовым зеленым, образуется зеленое пятно.

5. Реакция с *о*-дианизидином

Каплю анализируемого раствора смешивают с 3-4 каплями насыщенного раствора *о*-дианизидина в ледяной уксусной кислоте. Даже на холоду появляется легкое окрашивание, которое усиливается при нагревании (табл. 3).

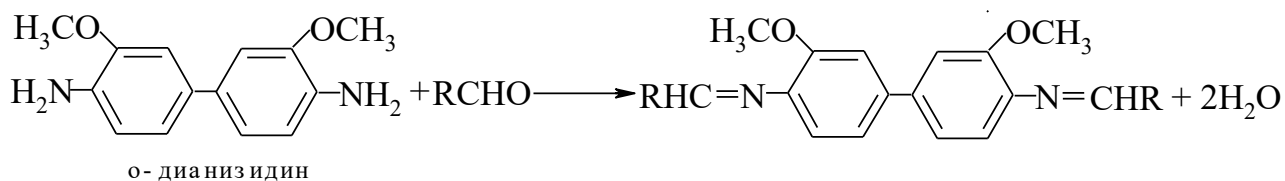


Таблица 3. Обнаружение альдегидов по реакции с *о*-дианизидином

Альдегид	Окраска	
	на холоду	при нагревании
Формальдегид	Бледно-желтая	Оранжево-бурая
Ацетальдегид	Оранжевая	Темно-бурая
Паральдегид	Оливково-зеленая	Красно-бурая
Акролеин	Красно-бурая	Фиолетово-бурая
Кротоновый	Темно-красная	Буро-красная
Пропионовый	Оливково-зеленая	Красная

Энантовый	Красно-бурая	Красная
Анисовый	Темно-оранжевая	Красная
Бензальдегид	Оранжевая	Красно-оранжевая
Салициловый	Оранжевая	Оранжевая
О-нитробензальдегид	Зелено-бурая	Красно-бурая
Фурфурол	Красно-фиолетовая	Сине-фиолетовая

6. Реакция с п-фенилендиамин

Пероксид водорода в кислой или нейтральной среде окисляет *n*-фенилендиамин в хиноидное соединение черного цвета, известное под названием основания Бандровского. Окисление значительно ускоряется в присутствии альдегидов.

В нейтральных растворах все альдегиды вызывают черное окрашивание или появление черного осадка, образованию которого предшествует ряд промежуточных окрасок.

Ароматические альдегиды менее активны. В кислом растворе алифатические альдегиды ведут себя так же, тогда как большинство ароматических альдегидов образует сохраняющиеся некоторое время желтые осадки или окраску. Эти особенности в поведении алифатических и ароматических альдегидов позволяют их различать.

Каплю свежеприготовленного 2%-ного этанольного раствора *n*-фенилендиамина, 2 капли 2М уксусной кислоты и 2 капли 3%-ного раствора пероксида водорода смешивают с каплей анализируемого раствора. В присутствии альдегида появляется окраска (табл. 4). Появление желтой окраски в кислом растворе указывает на присутствие ароматических альдегидов.

Рекомендуется ставить контрольный опыт без уксусной кислоты.

**Таблица 4. Обнаружение альдегидов по реакции окисления
n-фенилендиамина пероксидом водорода**

<i>Альдегид</i>	<i>Изменение окраски в растворе</i>	
	<i>кислом</i>	<i>нейтральном</i>
Формальдегид	Зеленая → черная	Черная

Ацетальдегид	Зеленая → черная	Черная
Пропионовый	Бурая → черная	Бурая → черная
Энантовый	Зеленая → черная	Фиолетовая → черная
глицериновый	Фиолетовая → черная	Зеленоватая → черная
Кротоновый	Светло-бурая → черная	Бурая → черная
Бензальдегид	Желтая	Желтая
фталевый	Желтая	Черная
Салициловый	Оранжевая → черная	Желтая → черная
Анисовый	Светло-желтая	Бурая
<i>o</i> -Нитробензальдегид	Фиолетовая	Фиолетовая → черная
Ванилин	Желтая	Бурая → черная
Коричный	Оранжевая	Фиолетовая → черная

Кетоны

7. Реакция с *o*-нитробензальдегидом

При действии в щелочном растворе *o*-нитробензальдегида на метилкетоны образуется индиго.

К капле исследуемого раствора добавляют каплю насыщенного раствора *o*-нитробензальдегида в 2М гидроксиде натрия, слегка нагревают в водяной бане и охлажденную смесь встряхивают с 2-3 мл хлороформа. Синяя окраска хлороформа указывает на присутствии метилкетона

Альдегиды и кетоны

8. Реакция с нитропруссидом натрия

В присутствии нитропруссиде натрия $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ альдегиды и кетоны (табл. 5) дают соединения, окрашенные в красно-фиолетовый цвет.

В пробирку наливают 1 мл воды и 2-3 капли исследуемого вещества, затем добавляют 1 мл 5%-ного водного раствора нитропруссиде натрия и несколько капель 30%-ного раствора гидроксида натрия. Через непродолжительное время, после возникновения легкого окрашивания,

добавляют 1-2 капли ледяной уксусной кислоты. Красная или синяя окраска указывает на присутствие метилкетона или альдегида.

Таблица 5. Обнаружение кетонов по реакции с нитропруссидом натрия

<i>Соединение</i>	<i>Окраска</i>
Ацетофенон	Синяя
Ацетон	Розовая
Метилэтилкетон	Розовая
Метолгептанон	Буро-фиолетовая
Метилстеарилкетон	Красная
Ацетилацетон	Пурпурная
Ацетоуксусный эфир	Оранжевая
Диацетил	Бледно-розовая
Пировиноградная кислота	В щелочной среде красная, в кислой – грязно-бурая
Ацетондикарбоновая кислота	Фиолетовая

9. Реакция с димедоном

2-3 капли исследуемого вещества помещают в пробирку, добавляют 0,5 мл воды и 1-2 капли 10%-ного спиртового раствора димедона, содержащего этилат натрия. Смесь слегка нагревают в течение 3-5 мин до образования молочной суспензии. Выпадение осадка является положительной реакцией на альдегиды и кетоны.

10. Реакция с гидросульфитом натрия

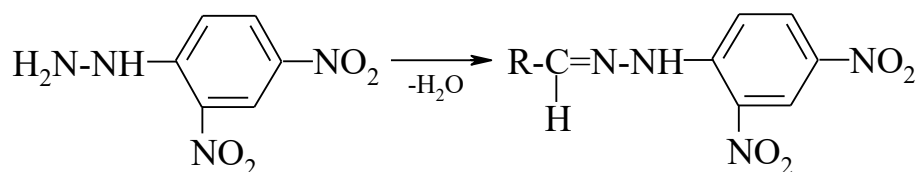
Альдегиды, метилкетоны при взаимодействии с гидросульфитом натрия образуют производные, которые хорошо кристаллизуются в водных растворах.

В пробирку помещают несколько капель исследуемого вещества, приливают 1 мл спирта и 1мл насыщенного раствора гидросульфита натрия. Смесь сильно взбалтывают. Выпадение осадка свидетельствует о наличии карбонильного соединения.

11. Реакция с 2,4-динитрофенилгидразином

Альдегиды и кетоны можно обнаружить по реакции с фенилгидразином и его производными.

К 1 мл гидрохлорида 2,4-динитрофенилгидразина добавляют 0,1 мл исследуемого вещества, растворенного в 1 мл этилового спирта. Реакционную смесь нагревают на водяной бане, а затем охлаждают на воздухе. При наличии карбонильного соединения выпадает осадок желтого или красного цвета.



КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

1. Определение pH среды

Водные или водно-спиртовые растворы карбоновых кислот дают отчетливую кислую реакцию на индикаторы (лакмус, конго). Однако следует иметь в виду, что кислую среду дают и другие соединения, не содержащие карбоксильной группы.

2. Реакция с гидрокарбонатом натрия

В пробирку наливают 1-2 мл насыщенного раствора гидрокарбоната натрия и добавляют 2-3 капли исследуемого вещества. Выделение пузырьков газа указывает на наличие кислоты.

3. Цветные реакции

К 2-3 мл исследуемой кислоты добавляют по каплям растворы хлорида железа (III), хлорида кобальта и сульфата меди (II). В результате растворы приобретают различную окраску (табл. 6)

**Таблица 6. Цветные реакции соединений,
содержащих карбоксильную группу**

<i>Органическое соединение</i>	<i>Раствор FeCl₃</i>	<i>Раствор CoCl₂</i>	<i>Раствор CuSO₄</i>
Ацетилсалициловая кислота	Розовый осадок	Розовый осадок	Зеленый осадок
Салициловая кислота	Фиолетовый раствор	Розовый раствор	Зеленый раствор
Уксусная кислота	Красно-оранжевый раствор	Розовый раствор	Голубой раствор

Бензойная кислота	Осадок телесного цвета	Розовый раствор	Голубой осадок
Лимонная кислота	Зеленовато-желтый раствор	Розовый раствор	Голубой раствор

4. Реакция образования нерастворимых солей

1-2 мл исследуемого раствора нейтрализуют несколькими каплями гидроксида натрия (контроль по индикатору). А затем добавляют по каплям концентрированный раствор нитрата свинца, нитрата серебра или хлорида бария. Образование осадка свидетельствует о наличии карбоновой кислоты в исследуемом растворе.

5. Реакция с гидрохлоридом гидроксиламина

Карбоновые кислоты и ангидриды кислот можно легко перевести в гидроксамовые кислоты. В слабокислых растворах все гидроксамовые кислоты взаимодействуют с ионами Fe^{3+} с образованием комплексных соединений, окрашенных в красный или фиолетовый цвет (табл. 7).

Каплю исследуемого раствора выпаривают в тигле досуха, и сухой остаток обрабатывают двумя каплями тионилхлорида. Смесь испаряют почти досуха, затем добавляют 2 капли насыщенного этанольного раствора гидрохлорида гидроксиламина и несколько капель 0,5М этанольного раствора гидроксида натрия до щелочной среды по лакмусу и снова нагревают. После охлаждения смесь подкисляют несколькими каплями 0,5М соляной кислотой и добавляют каплю 1%-ного водного раствора хлорида железа (III). Буро-красная окраска переходит в фиолетовую.

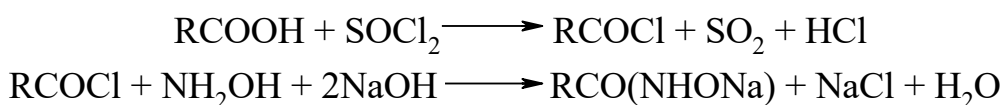


Таблица 7. Обнаружение карбоновых кислот переводом их в гидроксамовые

Кислота	Окраска комплекса с Fe^{3+}
Уксусная	Фиолетово-красная
Монохлоруксусная	Фиолетовая
Дихлоруксусная	Красно-фиолетовая
1-Аминоуксусная	Лиловая
Пальмитиновая	Буро-фиолетовая
Стеариновая	Буро-фиолетовая

Кротоновая	Фиолетовая
Олеиновая	Красно-фиолетовая
Янтарная	Фиолетовая
Лимонная	Фиолетово-красная
Фенилуксусная	Красно-фиолетовая
Коричная	Фиолетовая
Антраниловая	Темно-фиолетовая
Тиоуксусная	Фиолетово-красная

СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ

1. Реакция образования гидроксаматов железа

Сложные эфиры при взаимодействии с гидроксиламином дают гидроксамовые кислоты. Однако необходимо помнить, что подобную реакцию дают не только сложные эфиры, но и карбоновые кислоты, ангидриды.

В пробирке смешивают равные объемы исследуемой жидкости и насыщенного спиртового раствора солянокислого гидроксилamina в метаноле. Смесь нагревают, а затем добавляют несколько капель насыщенного спиртового раствора гидроксида калия и снова осторожно нагревают до начинающегося кипения. Содержимое пробирки охлаждают. Добавляют 1 мл 1М соляной кислоты и несколько капель 3%-ного раствора хлорида железа (III). В зависимости от природы сложного эфира возникает розовая, красная или фиолетовая окраска.

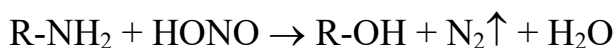
2. Реакция омыления сложных эфиров

1-2 мл спиртового раствора анализируемого вещества наливают в пробирку, добавляют несколько капель фенолфталеина и 0,1М раствора гидроксида натрия в метаноле до появления малиновой окраски. Пробирку нагревают до 40-50°C. Постепенно малиновая окраска индикатора исчезает, что свидетельствует о нейтрализации щелочи кислотой, которая образуется в результате гидролиза сложного эфира.

АМИНЫ

1. Реакция с азотистой кислотой

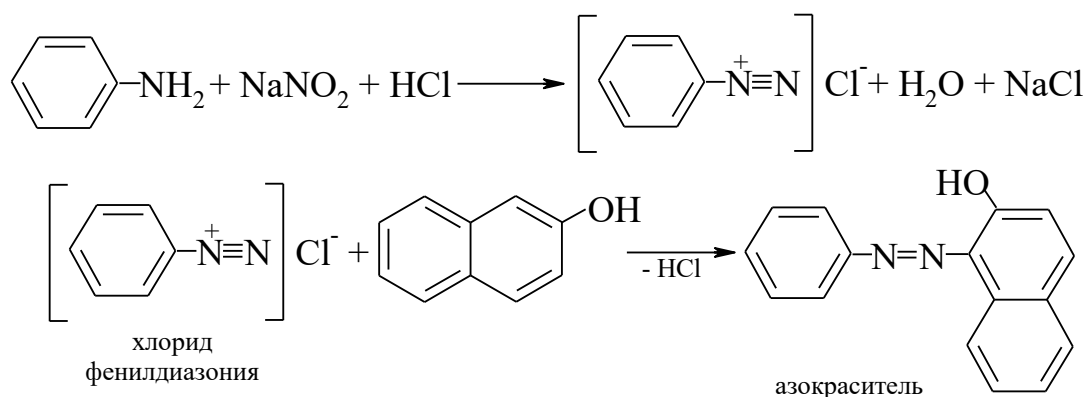
а) При взаимодействии первичных алифатических аминов с азотистой кислотой образуются соответствующие спирты и выделяется молекулярный азот.



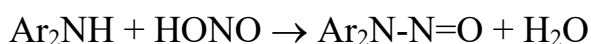
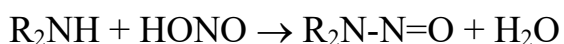
В пробирке растворяют 0,1 г исследуемого вещества в 1 мл воды и приливают 1 мл 10%-ного раствора нитрита натрия. После подкисления раствора ледяной уксусной кислотой начинают выделяться пузырьки молекулярного азота.

б) Первичные ароматические амины при взаимодействии с азотистой кислотой превращаются в диазосоединения, которые с фенолами и жирноароматическими аминами образуют яркоокрашенные азокрасители.

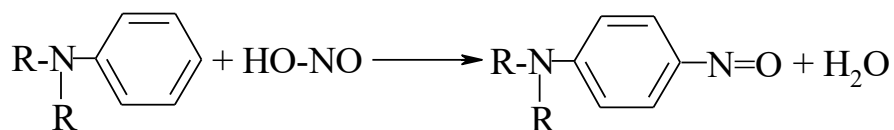
К охлажденному раствору, содержащему первичный ароматический амин и соляную кислоту, приливают раствор нитрита натрия. В другой пробирке при нагревании растворяют β-нафтол в 2 М растворе гидроксида натрия. Растворы сливают, при этом выпадает красно-оранжевый осадок, свидетельствующий о наличии первичного ароматического амина.



в) Вторичные алифатические и ароматические амины при взаимодействии с азотистой кислотой образуют N-нитрозамины:



г) Чисто алифатические и ароматические третичные амины с азотистой кислотой не взаимодействуют. Жирно-ароматические третичные амины при обработке азотистой кислотой образуют С-нитрозосоединения:



1-2 капли исследуемого вещества растворяют в пробирке в двойном объеме концентрированной соляной кислоты. Раствор охлаждают на льду и прибавляют 3-6 капель концентрированного раствора нитрита натрия. Смесь сильно встряхивают. Наблюдают ее окрашивание в желто-бурый цвет. В пробирку добавляют 5%-ный раствор карбоната натрия до появления зеленой окраски, а затем приливают 1 мл эфира и встряхивают. Эфирный слой окрашивается в изумрудно-зеленый цвет. Наличие зеленой окраски свидетельствует о присутствии в исследуемом растворе третичного жирно-ароматического амина.

2. Реакция с 2,4-динитрохлорбензолом

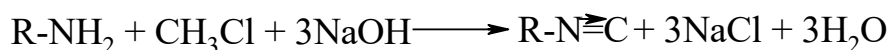
Первичные, вторичные или третичные алифатические и ароматические амины конденсируются с практически бесцветным 2,4-динитрохлорбензолом с образованием продуктов конденсации желтого цвета.

К капле анализируемого эфирного раствора на капельной пластинке прибавляют каплю 1%-ного эфирного раствора 2,4-динитрохлорбензола. Желтое или бурое окрашивание или кольцо, остающееся после испарения эфира, указывает на положительную реакцию.

Первичные амины

3. Изонитрильная проба

Первичные алифатические и ароматические амины при взаимодействии с хлороформом и щелочью образуют изонитрилы:



1-2 капли исследуемого вещества растворяют в спирте, добавляют 1 мл 15%-ного спиртового раствора гидроксида натрия и 2-3 капли хлороформа. Смесь нагревают до кипения. Появление сильного неприятного запаха изонитрила (*нюхать осторожно!*) указывает на наличие первичного амина.

4. Реакция с *p*-диметиламинобензальдегидом

Первичные амины конденсируются с *p*-диметиламинобензальдегидом с образованием оснований Шиффа.

Каплю насыщенного водного раствора *p*-диметиламинобензальдегида помещают на фильтровальную бумагу, затем наносят каплю эфирного раствора исследуемого амина или водного раствора его соли, буферированной ацетатом натрия. Фильтровальную бумагу выдерживают 3 мин в сушильном шкафу при 100°C. При положительной реакции появляется окрашенное пятно.

Вторичные амины

5. Реакция с нитропруссидом натрия

Вторичные алифатические амины при взаимодействии с уксусным альдегидом и нитропруссидом натрия дают соединения, окрашенные в сине-фиолетовый цвет.

2-3 капли исследуемого вещества смешивают с 2-3 каплями свежеприготовленного 1%-ного раствора нитропрussa натрия, содержащего 10% (по объему) уксусного альдегида. К смеси прибавляют 4-5 капель 5%-ного раствора карбоната натрия. Появление сине-фиолетовой окраски раствора свидетельствует о присутствии вторичного алифатического амина.

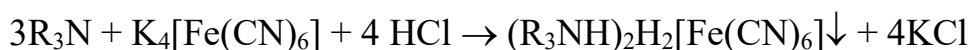
Третичные амины

6. Реакция с гексацианоферратом (II) калия

Для третичных аминов всех типов характерна реакция с гексацианоферратом (II) калия. Кислый гексацианоферрат (II) алкил- или ариламмония выпадает в осадок.

К 2 каплям исследуемого раствора приливают 2 капли воды и тщательно перемешивают. К смеси добавляют 1-2 мл концентрированного раствора

гексацианоферрата (II) калия и несколько капель соляной кислоты. Выпадает осадок, свидетельствующий о наличии третичного амина.



7. Проба Окума

Третичные амины различного строения можно обнаружить по появлению красной, синей или фиолетовой окраски при нагревании этих соединений с лимонной кислотой в уксусном ангидриде

Каплю этанольного раствора анализируемого вещества нагревают на водяной бане с реагентом (раствор 2 г лимонной кислоты в 100 мл уксусного ангидрида), в результате чего появляется красновато-фиолетовое окрашивание.

НИТРОСОЕДИНЕНИЯ

1. Восстановление нитросоединений

Несколько капель исследуемого раствора добавляют в 1-2 мл 30%-ного раствора гидроксида натрия, вносят кусочек цинка и нагревают (*тяга!*). Кусочек влажной красной лакмусовой бумажки подносят к отверстию пробирки. Посинение бумажки свидетельствует о наличии в исследуемом растворе нитросоединения, восстанавливающегося до амина, который вызывает посинение индикаторной бумаги.

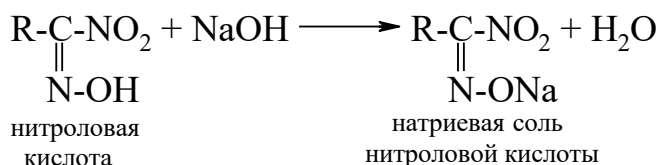
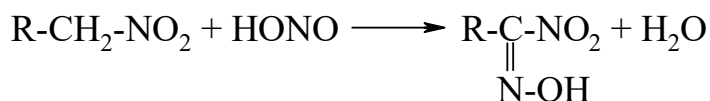
2. Реакция с азотистой кислотой

Эта реакция характерна для первичных и вторичных нитросоединений.

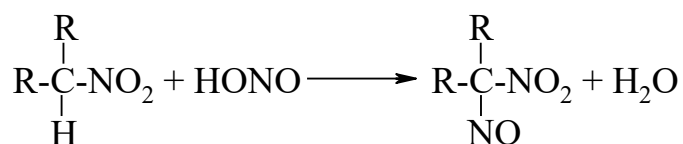
а) Первичные нитросоединения при взаимодействии с азотистой кислотой образуют нитроловые кислоты, соли щелочных металлов которых окрашены в оранжево-желтый цвет.

Несколько капель исследуемого вещества смешивают с 1,5 мл 1 М раствора гидроксида натрия. Жидкость охлаждают и прибавляют 1 мл 10%-ного раствора нитрита натрия. Затем по каплям приливают 5%-ный раствор серной кислоты до появления оранжево-красного окрашивания. Дальнейшее

прибавление кислоты вызывает обесцвечивание раствора. При добавлении щелочи вновь появляется окраска.



б) Вторичные нитросоединения с азотистой кислотой дают псевдонитролы, растворы которых в органических растворителях имеют бирюзовую окраску.



К 0,5 мл исследуемого вещества добавляют 3 мл 2,5%-ного водно-спиртового раствора гидроксида калия и 0,5 г нитрита натрия, затем осторожно приливают 20%-ный раствор серной кислоты до появления бирюзового окрашивания.

3. Реакция с дифениламином

При добавлении нитросоединений к дифениламину и нагревании при 100°C до образования плавов возникает оранжево-красное окрашивание.

В пробирку вносят каплю эфирного или бензольного раствора исследуемого вещества и каплю 5%-ного бензольного раствора дифениламина и погружают ее в кипящую водяную баню. После испарения растворителя на дне пробирки остается плав, окрашенный в желтый цвет.

4. Реакция с дифенилбензидином

На предметное стекло помещают 0,5 мл раствора реагента и в середину вносят 1-2 кристалла анализируемого вещества. Появляется голубое кольцо. Реагент готовят следующим образом: в пробирке 1 мг бензидаина смачивают несколькими каплями концентрированной серной кислоты и добавляют такое

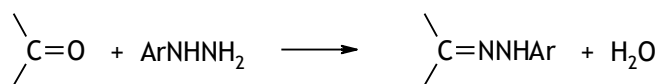
же количество воды. После растворения кристаллов содержимое пробирки смешивают с 10 мл концентрированной серной кислоты.

Лабораторная работа

«ПОЛУЧЕНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ»

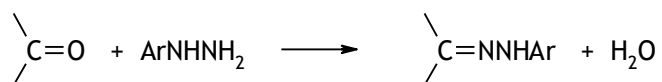
Химическая идентификация альдегидов и кетонов основана на получении производных: *n*-нитрофенилгидразонов, 2,4-динитрофенилгидразонов, оксимов, семикарбазонов.

Опыт №1. Получение *n*-нитрофенилгидразона.



Смесь 0,5 г *n*-нитрофенилгидразина, 0,5 г карбонильного соединения и 10–15 мл этанола нагревают до кипения и прибавляют 1 каплю ледяной уксусной кислоты. В течение нескольких минут смеси не дают остывать, а затем, если это необходимо, добавляют спирт до тех пор, пока раствор не станет прозрачным. Смесь охлаждают и выделившийся *n*-нитрофенилгидразон собирают на фильтре. Полученный продукт может быть перекристаллизован из небольшого количества этанола. Если производное не выделяется из раствора при охлаждении, то смесь нагревают до кипения, прибавляют воду до помутнения раствора и затем добавляют 1–2 капли спирта, чтобы раствор вновь стал прозрачным. Выпавший при охлаждении гидразон перекристаллизовывают из водного этанола.

Опыт №2. Получение 2,4-динитрофенилгидразонов.



Для приготовления раствора 2,4-динитрофенилгидразина в конической колбе емкостью 25 мл смешивают 0,4 г 2,4-динитрофенилгидразина и 2 мл концентрированной серной кислоты. Затем по каплям прибавляют около 3 мл

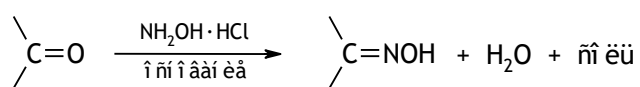
воды, вращая или встряхивая колбу, пока не закончится растворение. К еще теплomu раствору приливают 10 мл 95%-ного этанола.

Раствор карбонильного соединения в спирте готовят, растворяя 0,5 г вещества в 20 мл 95%-ного этанола. К этому раствору прибавляют свежеприготовленный раствор 2,4-динитрофенилгидразина и смесь оставляют стоять при комнатной температуре. Обычно уже через 5–10 мин начинают выпадать кристаллы 2,4-динитрофенилгидразона. Если осадок не образуется, то смесь оставляют стоять на ночь.

Перекристаллизацию проводят чаще всего следующим образом. Смесь 2,4-динитрофенилгидразона с 30 мл 95%-ного этанола нагревают на кипящей водяной бане. Если растворение произойдет сразу, то постепенно прибавляют воду, пока не появится муть или пока не будет добавлено 5 мл воды (не больше). Если динитрофенилгидразон не растворяется, то к горячей смеси медленно добавляют этилацетат до тех пор, пока не будет достигнуто полное растворение. Горячий раствор фильтруют через складчатый фильтр и оставляют стоять при комнатной температуре до тех пор, пока кристаллизация не закончится (около 12 ч).

Реакцию в диметиловом эфире диэтиленгликоля (диглиме) проводят с раствором 4 г 2,4-динитрофенилгидразина в 120 мл диглима при нагревании. Раствор оставляют при комнатной температуре на несколько дней. К 5 мл этого раствора прибавляют при комнатной температуре 0,1 г карбонильного соединения в 1 мл 95%-ного этанола или в 1 мл диметилового эфира диэтиленгликоля. После этого смесь подкисляют тремя каплями концентрированной соляной кислоты. Если гидразон не выпадает немедленно, то разбавляют раствор водой и оставляют стоять.

Опыт №3. Получение оксимов.



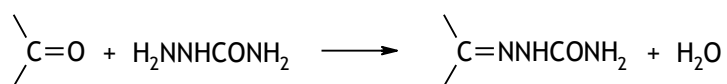
А. Пиридиновый метод. Смесь 1 г альдегида или кетона, 1 г гидрохлорида гидроксилamina, 5 мл пиридина и 5 мл абсолютного этанола нагревают 2 ч на

кипящей водяной бане с обратным холодильником. Растворитель удаляют выпариванием в токе воздуха под тягой. Остаток тщательно растирают с 5 мл холодной воды и фильтруют. Оксим перекристаллизовывают из метанола, этанола или из смеси этанола и воды.

Б. Около 0,5 г гидрохлорида гидроксиламина растворяют в 3 мл воды, к раствору прибавляют 2 мл 10%-ного раствора гидроксида натрия и 0,2 г альдегида или кетона. Если карбонильное соединение нерастворимо в воде, то в смесь добавляют такое количество этанола, чтобы раствор стал прозрачным. Смесь нагревают 10 мин на кипящей водяной бане и затем охлаждают льдом. Чтобы ускорить кристаллизацию, трут стенки колбы стеклянной палочкой. Иногда выделению оксима способствует прибавление нескольких миллилитров дистиллированной воды. Продукт может быть перекристаллизован из воды или из разбавленного этанола.

Некоторые циклические кетоны, например камфора, требуют применения избытка щелочи и более длительного нагревания. Если кетон не образует оксима ни по одному из описанных выше способов, то 1 г этого кетона следует обработать 1 г гидрохлорида гидроксиламина, 4 г гидроксида калия и 20 мл 95% -го этанола. Смесь кипятят с обратным холодильником 2 ч и выливают в 150 мл воды. Суспензию перемешивают и оставляют стоять до выделения не вошедшего в реакцию исходного кетона. Раствор фильтруют, подкисляют соляной кислотой и оставляют стоять до кристаллизации оксима. Продукт перекристаллизовывают из этанола или из смеси этанола с водой.

Опыт №4. Получение семикарбазонов.

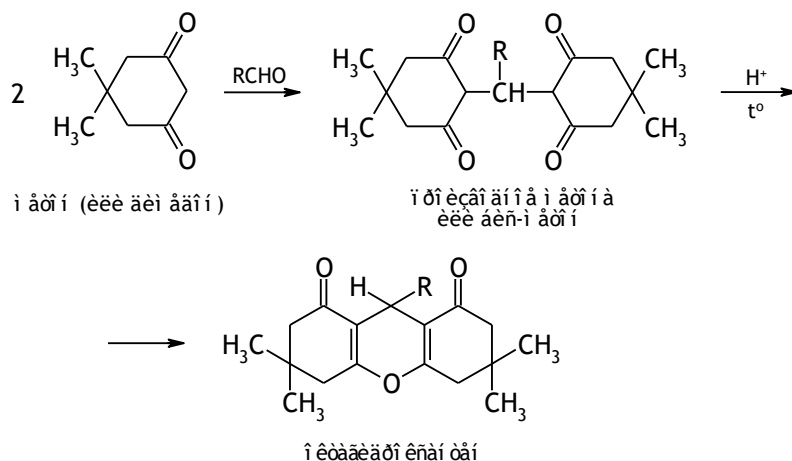


А. Для водорастворимых соединений. В пробирке растворяют 1 мл альдегида или кетона, 1 г гидрохлорида семикарбазида и 1,5 г ацетата натрия в 10 мл воды. Смесь сильно встряхивают, пробирку ставят в стакан с кипящей водой и дают остыть. Затем пробирку помещают в стакан со льдом и трут о стенки пробирки стеклянной палочкой. Кристаллы семикарбазона отделяют

фильтрованием и перекристаллизовывают из воды или 25–50%-ного водного раствора этанола.

Б. *Для нерастворимых в воде соединений.* В 10 мл этанола растворяют 1 мл альдегида или кетона и прибавляют воду до получения раствора. Муть устраняют, добавляя несколько капель спирта. После этого прибавляют 1 г гидрохлорида семикарбазида и 1,5 г ацетата натрия. Далее проводят опыт, как описано в пункте «А».

Опыт №5. Получение производных димедона и октагидроксантенов



А. *Продукты конденсации альдегидов с двумя молекулами димедона.* В случае алифатических альдегидов на 0,1 г альдегида в 50%-ном этаноле берут 0,4 г димедона (название «димедон» — сокращение от диметилциклогександион), если же альдегид ароматический, то достаточно 0,3 г димедона. Прибавляют одну каплю пиперидина и смесь осторожно кипятят в течение 5 мин. Если по истечении этого времени горячий раствор остается прозрачным, то прибавляют по каплям воду до помутнения раствора. Затем смесь быстро охлаждают, выпавшее производное отделяют фильтрованием, промывают его 2 мл холодного 50%-ного этанола и перекристаллизовывают из смеси метанола и воды.

Б. *Циклизация с образованием замещенных октагидроксантенов.* Если желательно получить другое димедоновое производное, кроме описанного выше, то полученный по способу «А» продукт можно превратить в замещенный октагидроксантен, для чего 0,1 г его кипятят в 3–6 мл 80%-ного этанола, к которому добавлена одна капля концентрированной соляной

кислоты. Циклизация заканчивается за 5 мин, после чего к раствору добавляют воду до помутнения. Смесь охлаждают и выпадающий замещенный ксантен отфильтровывают. Обычно он представляет собой достаточно чистый продукт, однако при необходимости его можно перекристаллизовать из водного метанола.

Таблица производных карбонильных соединений

Соединение	Т _{кип} , °С	Т _{пл} производных, °С				
		Оксим	Семикарбазон	Фенилгидразон	2,4-динитрофенил-гидразон	п-нитрофенил-гидразон
Формальдегид	-21	жидк.	169	жидк.	166	182
Ацетальдегид	21	47	162	63 99	147 168	129
Пропаналь	50	40	89 154	жидк.	154	124
Бутаналь	74	—	104	жидк.	122	92
3-метилбутаналь	92	48	107	жидк.	123	101
Пентаналь	103	52	—	—	106	—
Бензальдегид	179	35	222	158	237	—
Ацетон	56	59	187	42	126	152
Метилэтилкетон	80	—	146	—	117	129
Метилпропилкетон	102	58	110	—	144	117
Диэтилкетон	102	69	139	—	156	141
Диацетоновый спирт	164	57	—	—	159	—
Ацетонилацетон	188	137	220	120	255	—
Ацетофенон	200	59	198	105	250	—

Лабораторная работа «ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЭКВИВАЛЕНТА НЕЙТРАЛИЗАЦИИ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ»

Одной из наиболее полезных характеристик карбоновых кислот является *эквивалент нейтрализации (ЭН)*, который определяется количественным титрованием кислоты стандартным раствором щелочи. Молекулярная масса кислоты в пределах экспериментальных ошибок равна целому числу (обычно 1, 2, 3 и т.д.), умноженному на эквивалент нейтрализации.

Идентификация органических соединений)

Пробу исследуемой кислоты около 0,2 г взвешивают на аналитических весах с точностью до четвертого знака после запятой и затем растворяют в 20–30 мл воды или разбавленного водного раствора этанола. Нагревают, если это необходимо, до полного растворения кислоты. Полученный раствор титруют 0,1 н. раствором гидроксида натрия с фенолфталеином в качестве индикатора. Титр этого раствора (N) определяют заранее. Эквивалент нейтрализации кислоты рассчитывается по формуле

$$\text{ЭН} = \frac{\text{масса кислоты} \cdot 1000}{\text{объем раствора (мл)} \cdot N}$$

Обсуждение. Молекулярную массу кислоты (M) можно определить, умножая эквивалент нейтрализации на основность (n) кислоты:

$$M = n \cdot \text{ЭН}$$

Изменение характера среды, например переход от чистой воды к чистому этанолу, влияет на *pK* кислоты и индикатора. Поэтому наилучшие результаты получаются при титровании в воде или водном этаноле. При этом берут минимальное количество спирта, необходимое для растворения органической кислоты. В абсолютном или 95%-ном этаноле часто бывает трудно добиться четкого изменения цвета фенолфталеина. В этих случаях следует в качестве индикатора использовать бромтимоловый синий. Кислоты можно титровать и в смешанном растворителе — в смеси спирта с бензолом или толуолом.

Во всех случаях следует проводить холостой опыт с применяемым растворителем. При этом берут такое же количество фенолфталеина, как и при титровании исследуемой кислоты. При обычной технике выполнения работы эквивалент нейтрализации определяют с точностью $\pm 1\%$. Если использовать хорошо очищенные и высушенные образцы и очень тщательно проводить титрование, то ошибку определения можно уменьшить до $\pm 0,3\%$.

Для того чтобы получить точную величину эквивалента нейтрализации, титруемое вещество должно быть чистым и сухим. Если значение эквивалента нейтрализации заметно отличается от ожидаемого теоретического значения,

то вещество следует перекристаллизовать из подходящего растворителя и тщательно высушить.

Таким же способом можно титровать соли аминов и сильных кислот.

Опыт №2 (В.В. Некрасов. Руководство к малому практикуму по органической химии)

Материалы: *янтарная или винная кислота* (сухая, в порошке, либо другая кислота, см. ниже в пояснениях); *гидроксид натрия* (титрованный 0,1 н. раствор).

Отвешивают около 0,2 г исследуемой кислоты с точностью не менее чем 0,0001 г. Навеску переносят в стаканчик или в коническую колбочку емкостью 50–100 мл добавляют 15–30 мл воды или разбавленного водного раствора этанола, 1–2 капли раствора фенолфталеина и полученный раствор титруют раствором щелочи при встряхивании до появления не исчезающей розовой окраски.

Находят эквивалент исследуемой кислоты по формуле:

$$ЭН = \frac{m_{\text{кислоты}} \cdot 1000}{V_{\text{титранта}} \cdot N}$$

Для проверки повторяют титрование с новой навеской кислоты.

Фенолфталеин, интервал перехода окраски которого лежит в пределах $pH=8,2—10,0$, обычно более пригоден для титрования слабых органических кислот, чем лакмус или метиловый оранжевый. Кислоты, малорастворимые в воде, титруют в спиртовом или бензольно-спиртовом растворе.

Во всех случаях, особенно же при применении смешанных растворителей, желательно проводить *холостой опыт*, т.е. титрование раствором щелочи того же объема растворителя с тем же числом капель индикатора, но без кислоты, и вводить соответствующую поправку.

Пример расчета. Навеска 0,1150 г двухосновной кислоты растворена в смеси спирта и воды. На титрование с фенолфталеином израсходовано 19,5 мл 0,1 н. раствора NaOH.

$$ЭН = \frac{0,1150 \cdot 1000}{19,5 \cdot 0,1} = 59,0$$

Эквивалент кислоты ЭН , ее молекулярная масса M и основность n связаны простым соотношением $M=n \cdot \text{ЭН}$. В данном примере кислота двухосновная ($n=2$), следовательно, ее молекулярная масса равна $2 \times 59 = 118$ (янтарная кислота). Если известна молекулярная масса (например, определена криоскопически), то делением ее на числовое значение эквивалента находят основность кислоты, гидроксильные группы оксикислот в условиях опыта обычно не титруются.

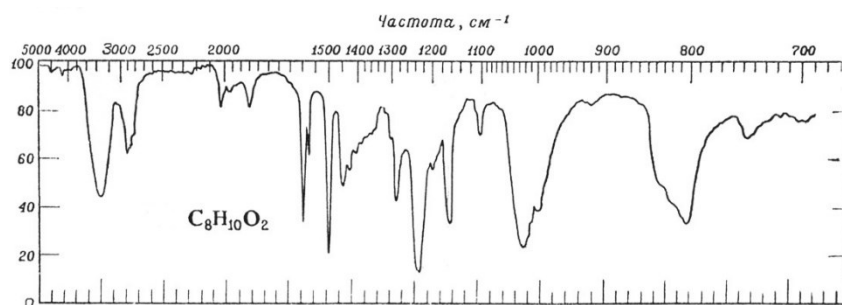
Контрольные вопросы:

1. Рассчитайте эквивалент нейтрализации бензойной и фталевой кислот.
2. Если кислота плохо высушена, то больше или меньше будет ее эквивалент нейтрализации?
3. Будет ли сказываться на величине эквивалента нейтрализации присутствие в молекуле ароматической аминогруппы? Будет ли оказывать такое же влияние алифатическая аминогруппа?
4. Какие типы фенолов можно титровать количественно?
5. Объясните с теоретической точки зрения, какой должна быть константа ионизации для того, чтобы кислоту можно было титровать с фенолфталеином?

ПРИМЕРЫ ЗАДАНИЙ И ВОПРОСОВ К ЭКЗАМЕНУ

1. Химические тесты на гидроксильную группу. Методы качественного распознавания спиртов и фенолов. Методы распознавания спиртов различной природы.
2. Определите структуру соединения состава $C_8H_{10}O_2$, ИК-спектр которого представлен на рисунке. Известно, что данное соединение растворяется в холодной концентрированной серной кислоте, взаимодействует с хлористым ацетилом, дает положительный результат с пробой Лукаса: быстро образуется масляный слой.

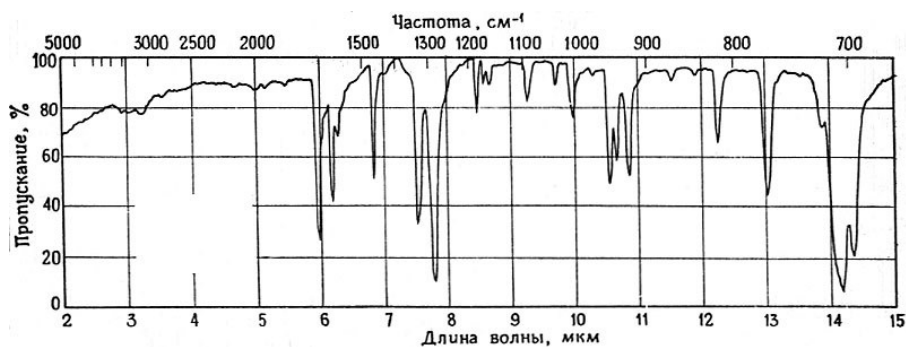
Напишите уравнения указанных превращений. Произведите отнесения полос поглощения ИК-спектре данного соединения.



3. При исследовании неизвестного соединения было установлено, что в своем составе оно содержит только углерод, водород и кислород. Температура плавления исследуемого соединения 46–48°C. Неизвестное вещество не обесцвечивало бромную воду в растворе четыреххлористого углерода и нейтральный холодный раствор перманганат калия. При взаимодействии неизвестного соединения с хлороформом в присутствии хлорида алюминия появлялось оранжевое окрашивание реакционной смеси. При действии на исследуемое вещество гидроксиламина было получено твердое соединения с температурой плавления 141°C.

ИК-спектр исследуемого соединения представлен на рисунке.

Установите структуру данного неизвестного соединения. Произведите отнесение полос поглощения.

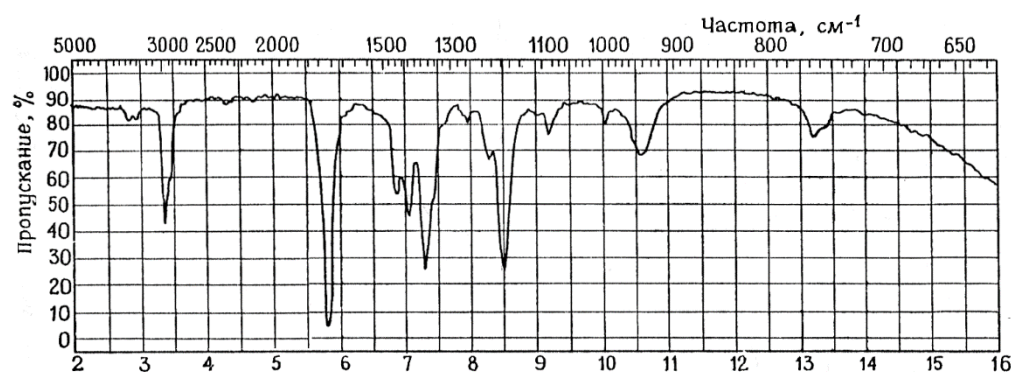


4. Химические тесты на карбонильную группу. Методы распознавания альдегидов и кетонов. Специфические реакции важнейших представителей класса.
5. Идентификация карбонильных соединений по производным.
6. Бесцветная жидкость имеет температуру кипения 79–80°C, показатель преломления $n_D^{20} = 1,3768$. Элементный анализ дал отрицательный результат на галогены, азот и серу.

Неизвестное вещество не взаимодействует с ацетилхлоридом, при реакции с фенилгидразином образуется кристаллический осадок.

Для идентификации соединения были получены производные: с 2,4-динитро-фенилгидразином было получено кристаллическое вещество с температурой плавления 117–118°C, с семикарбазидом — 144–146°C.

ИК-спектр исследуемого соединения представлен на рис. 11. Установите структуру соединения.



7. Качественные реакции карбоновых кислот и их производных.
8. Идентификация карбоновых кислот и их производных.
9. Жидкость А с температурой кипения 183–186°C не растворима в воде, не обесцвечивает холодный разбавленный раствор перманганата калия, не реагирует с ацетилхлоридом и фенилгидразином.

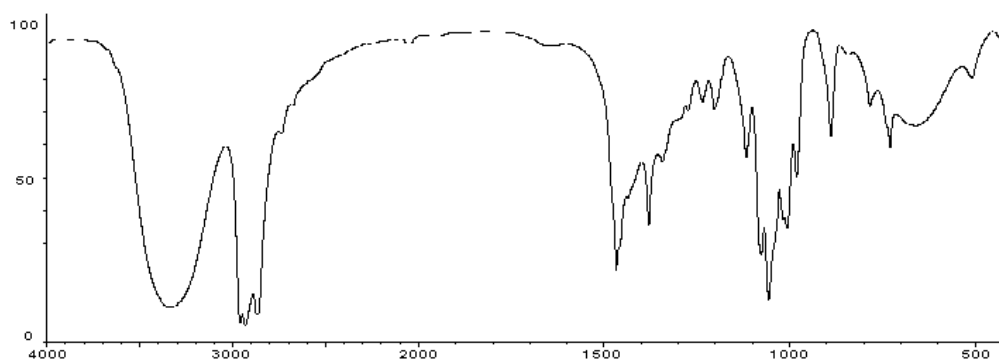
Вещество А растворяется в кипящих щелочах. Если полученную щелочную смесь перегнать с водяным паром, то дистиллят содержит соединение Б с температурой кипения 138–141°C, при взаимодействии которого с 3,5-динитро-бензоилхлоридом образуется кристаллическое вещество В с температурой плавления 45–47°C.

Если щелочной раствор, оставшийся после перегонки с паром, подкислить и снова перегнать с водяным паром, то соединение Г, содержащееся в дистилляте, образует *n*-бромфенациловый эфир, температура плавления которого 62–64°C.

При обработке исходного соединения А металлическим натрием в кипящем спирте образуются два соединения, одно из которых имеет ИК-спектр, идентичный ИК-спектру соединения Б, а второе образует α -нафтилуретан с температурой плавления 71–72°C.

Определите структуру соединений А, Б, В, Г. Напишите уравнения всех реакций.

ИК-спектр соединения Б представлен на рис. 14. Проведите отнесение характеристических полос поглощения.



10. Качественный анализ аминов. Распознавание аминов различных типов.
11. Нейтральное соединение $C_5H_{11}NO$ при действии брома в щелочной среде превращается в вещество $C_4H_{11}N$, обладающее основными свойствами. Если последнее соединение подвергнуть исчерпывающему метилированию и затем разложить четвертичное аммониевое основание по Гофману, то образуется триметиламин и бутен-1 (без примеси бутена-2).

Установите строение соединений $C_5H_{11}NO$ и $C_4H_{11}N$. Напишите схемы указанных превращений.

VII. Материально-техническое обеспечение

1. Доска, столы, стулья
2. Переносная мультимедийная установка.

VIII. Сведения об обновлении рабочей программы дисциплины

№п.п.	Обновленный раздел рабочей программы дисциплины	Описание внесенных изменений	Реквизиты документа, утвердившего изменения
1.	Раздел V. Учебно-методическое и информационное обеспечение дисциплины	Добавлены новые пособия в основной список литературы	Протокол №11 от 28.04.21г. заседания ученого совета химико-технологического факультета