

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТОМСКИЙ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

АНАЛИЗ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Учебно-методическое пособие
по курсу «Органический анализ»
для студентов химического факультета
направлений подготовки 04.03.01 – Химия
и специальности 04.05.01 –
Фундаментальная и прикладная химия

Томск
2025

РАССМОТРЕНО И УТВЕРЖДЕНО методической комиссией
химического факультета

Протокол № 4 от «23» января 2025 г.

Председатель МК ХФ В.В. Шелковников

Учебно-методическое пособие предназначено для проведения практических занятий и самостоятельной работы студентов. Пособие составлено в соответствии с тематикой практических занятий и программой курса «Органический анализ» для студентов химического факультета направлений подготовки 04.03.01 – Химия и специальности 04.05.01 – Фундаментальная и прикладная химия.

Пособие включает задачи по основным методам концентрирования, разделения органических соединений, их качественному и количественному анализу на элементном и функциональном уровне.

Развитию представлений о современных подходах в органическом анализе способствуют комбинированные задачи по установлению структуры органических соединений на основании спектральных характеристик и данных химического анализа.

Особое внимание уделено использованию методов химического анализа в изучении природных органических соединений, растительного сырья, биологически-активных соединений и лекарственных препаратов.

Пособие предназначено для преподавателей, студентов химического факультета университета, специализирующихся по органической химии.

СОСТАВИТЕЛИ: Т.Н. Матвеева

Введение. Методические рекомендации по использованию пособия

Химический анализ органических соединений продолжает играть значимую роль в идентификации и количественном анализе органических соединений, несмотря на широкое применение современных физико-химических методов анализа.

Курс «Органический анализ» призван обобщить и систематизировать знания студентов по строению, реакционной способности основных классов органических соединений; получить представление об основных методах концентрирования, разделения, химических, физико-химических методах элементного и функционального анализа.

Задача данного методического пособия – закрепить теоретические представления, полученные на лекциях, способствовать развитию навыков использования теоретических знаний для практического использования при анализе реальных объектов. Учебно-методическое пособие предназначено для использования на практических занятиях, а также для проведения текущего контроля самостоятельной работы студентов. Выполнение представленных в пособии заданий в ходе практических занятий и самостоятельной работы студентов способствует приобретению и развитию умения строить схемы пробоподготовки и анализа органических соединений, практически их осуществлять, а также обобщать и оценивать результаты аналитического исследования.

Объем дисциплины «Органический анализ»

Общая трудоемкость дисциплины составляет 5 з.е., 180 часов, из которых:

- лекции: 32 ч.;
- практические занятия: 32 ч.;
- лабораторные работы: 32 ч.

Содержание дисциплины

Тема 1. Введение. Исторический экскурс

Возникновение и развитие методов анализа органических соединений. Особенности, цели и задачи методов концентрирования, разделения и анализа органических веществ. Тенденции развития анализа органических соединений.

Тема 2. Методы разделения и концентрирования органических соединений.

Отбор и подготовка пробы к анализу. Виды проб. Требования, предъявляемые к отбору и хранению проб. Отбор проб органических соединений из различных объектов.

Значение методов разделения и концентрирования в анализе органических соединений. Классификация методов. Сочетание методов разделения и концентрирования с методами детектирования. Количественные характеристики разделения и концентрирования. Экстракция. Общая характеристика экстракции как метода концентрирования органических веществ. Количественные характеристики экстракции.

Виды экстракции и условия их проведения. Подбор экстрагента. Современные способы повышения эффективности метода. Аппаратурное оформление метода. Автоматизация экстракционных процессов.

Сорбционные методы концентрирования. Общая характеристика сорбции как метода концентрирования органических веществ. Количественные характеристики сорбции. Типы сорбентов, общие требования к ним. Аппаратурное оформление и техника сорбционного концентрирования. Сочетание сорбции с методами последующего определения органических соединений.

Другие методы концентрирования. Отгонка, ректификация, молекулярная дистилляция. Сублимация. Осаждение. Кристаллизационные методы. Особенности методов, техника выполнения. Современные способы повышения эффективности методов. Примеры использования для концентрирования органических соединений.

Методы хроматографии. Применение для разделения и идентификации органических соединений.

Тема 3. Методы качественного элементного и функционального анализа органических соединений.

Схема анализа неизвестного органического вещества. Основные этапы анализа и их последовательность. Предварительные испытания.

Способы минерализации органической пробы: “сухой” и “мокрый”. Факторы, влияющие на скорость разложения. Интенсификация процессов разложения (воздействие агрессивных сред, температуры, давления, ультразвука, излучений и пр.) Полнота разложения. Основные неорганические формы для определения элементов.

Качественный элементный анализ. Обзор методов качественного определения углерода, водорода, кислорода, азота, серы, фосфора, мышьяка, галогенов.

Качественный функциональный анализ. Методы обнаружения углеводов предельных, непредельных, ароматических. Идентификация кислородсодержащих соединений: спиртов, альдегидов, кетонов, карбоновых кислот и их производных. Качественный анализ азотсодержащих соединений.

Тема 4. Методы количественного анализа органических соединений.

Количественный элементный анализ. Обзор методов количественного определения углерода, водорода, кислорода, азота, серы, фосфора, мышьяка, галогенов. Количественное определение нескольких элементов из одной навески.

Количественный функциональный анализ. Методы количественного определения углеводов предельных, непредельных, ароматических; Количественный анализ кислородсодержащих соединений: спиртов, альдегидов, кетонов, карбоновых кислот и их производных; азотсодержащих соединений.

Тема 5. Инструментальные методы анализа органических соединений.

Установление структуры органических соединений на основании данных физико-химических (спектральных, хроматографических и др.) методов исследования.

Тема 6. Анализ некоторых важных групп органических соединений.

Анализ природных органических соединений. Анализ растительного сырья. Анализ биологически-активных соединений и лекарственных препаратов.

Анализ органических соединений в пищевой промышленности.

Анализ органических соединений в химической, нефтехимической промышленности.

Распределение задач по темам практических занятий

| | Тема | Количество часов | Номера задач |
|---|--|------------------|------------------------|
| 1 | Введение. Исторический экскурс | 2 | 1.1 |
| 2 | Методы разделения и концентрирования органических соединений. | 4 | 2.1/2.2/2.3 |
| 3 | Методы качественного элементного и функционального анализа органических соединений | 8 | 3.1/3.2/3.3/3.4 3.5 |
| 4 | Методы количественного анализа органических соединений. | 8 | 4.1/4.2 |
| 5 | Инструментальные методы анализа органических соединений | 4 | 5.1/5.2 |
| 6 | Анализ некоторых важных групп органических соединений | 6 | 6.1/6.2/6.3 |
| | Всего | 32 | 16 |

I. Исторический экскурс

1.1. Возникновение и развитие химических методов анализа органических соединений

1.1.1. Основные предпосылки появления химических методов анализа органических соединений.

1.1.2. Объёмные методы Гей-Люссака и Тенара для определения углерода и водорода.

1.1.3. Весовые методы определения углерода и водорода. Методы Берцелиуса и Либиха.

1.1.4. Становление основных подходов к определению азота. Методы Дюма и Кьельдаля.

1.1.5. Возникновение и развитие методов определения серы, фосфора, галогенов. Гравиметрический метод Кариуса.

1.1.6. Эволюция методов органического анализа от макро- до микрохимических.

1.1.7. Вклад разработок Ф. Прегля в становление и развитие микрохимического анализа.

1.1.8. Методы совместного определения углерода, водорода и некоторых гетероэлементов.

1.1.9. Усовершенствование методов разложения органических соединений.

1.1.10. Основные современные подходы к анализу органических соединений.

1.1.11. Изменение требований к пробоподготовке в процессе эволюции методов химического анализа органических соединений и развития инструментальных методов анализа.

1.1.12. Тенденции развития методов органического анализа. Инструментальные методы анализа, автоматизация аналитических процессов.

1.1.13. Место и роль химических методов анализа органических соединений в современной научно-исследовательской деятельности и химико-аналитической системе промышленных предприятий.

1.1.14. Причины невозможности отказа от химических методов анализа

1.1.15. Цели и задачи качественного и количественного органического анализа.

II. Отбор и подготовка пробы к анализу. Методы маскирования, концентрирование и разделение органических соединений

2.1. Отбор и подготовка пробы к анализу

2.1.1. Какие требования предъявляются к генеральной пробе анализируемого вещества? Приведите примеры нормативных документов, регламентирующих размер генеральной пробы.

2.1.2. Приведите примеры размера генеральной пробы для конкретных анализируемых объектов (лекарственные вещества, пищевые продукты, напитки, нефтепродукты и т.п.), укажите ссылки на нормативные документы или другую литературу.

2.1.3. На конкретном примере опишите методику отбора жидкой гомогенной пробы, перечислите необходимую посуду и оборудование, укажите ссылки на нормативные документы или другую литературу.

2.1.4. На конкретном примере опишите методику отбора жидкой гетерогенной пробы, перечислите необходимую посуду и оборудование, укажите ссылки на нормативные документы или другую литературу.

2.1.5. Опишите методику отбора газовой пробы в замкнутом пространстве, перечислите необходимую посуду и оборудование, укажите ссылки на нормативные документы или другую литературу.

2.1.6. Опишите методику отбора газовой пробы в открытом пространстве, перечислите необходимую посуду и оборудование, укажите ссылки на нормативные документы или другую литературу.

2.1.7. На конкретных примерах покажите способы гомогенизации и усреднения пробы анализируемого жидкого

объекта, укажите ссылки на нормативные документы или другую литературу.

2.1.8. Приведите примеры способов отбора пробы в потоке жидкости и газа, перечислите необходимую посуду и оборудование, укажите ссылки на нормативные документы или другую литературу.

2.1.9. Каковы особенности отбора пробы твёрдых веществ. Приведите примеры, укажите ссылки на нормативные документы или другую литературу.

2.1.10. На конкретных примерах покажите способы гомогенизации и усреднения пробы анализируемого твёрдого объекта, укажите ссылки на нормативные документы или другую литературу.

2.1.11. Укажите источники погрешностей при отборе пробы анализируемого вещества. Приведите конкретные примеры.

2.1.12. Каким образом можно учесть содержание воды в анализируемой пробе (неводной). Приведите примеры, укажите ссылки на нормативные документы или другую литературу.

2.1.13. Охарактеризуйте допустимый промежуток времени между отбором и анализом пробы. Приведите примеры конкретных объектов исследования, укажите ссылки на нормативные документы или другую литературу.

2.1.14. На конкретных примерах опишите способы консервации отобранной пробы, перечислите необходимую посуду и оборудование, укажите ссылки на нормативные документы или другую литературу.

2.1.15. На конкретном примере опишите возможные потери и загрязнения отобранной пробы и способы их устранения, укажите ссылки на нормативные документы или другую литературу.

2.2. Методы маскирования, концентрирования, разделения

2.2.1. Что такое экстракция? Классификация методов экстракции.

2.2.2. Опишите аппаратное оформление различных вариантов экстракции.

2.2.3. Что такое константа распределения вещества? От каких параметров зависит её значение?

2.2.4. Что такое коэффициент распределения вещества? От каких параметров зависит его значение?

2.2.5. При каких значениях коэффициентов разделения и коэффициентов распределения достигается количественное разделение веществ?

2.2.6. Может ли быть достигнуто количественное разделение веществ А и В, если их коэффициенты распределения равны $D_A=10^3$ и $D_B=10^{-1}$?

2.2.7. Охарактеризуйте величину степени извлечения. От каких параметров зависит её значение?

2.2.8. Какова связь между степенью извлечения компонента и его коэффициентом распределения?

2.2.9. Какие органические растворители наиболее часто используются в методе экстракции? Какие требования предъявляются к экстрагенту?

2.2.10. Как можно повысить степень извлечения вещества экстракционным методом?

2.2.11. Какие условия необходимо создать для перехода вещества из водной фазы в органическую?

2.2.12. Что такое сверхкритический флюид? Какие сверхкритические флюиды чаще всего используют в методе сверхкритической флюидной экстракции?

2.2.13. Для какого типа частиц константа и коэффициент распределения обычно равны?

2.2.14. Какие виды взаимодействия существуют между веществом и сорбентом?

2.2.15. Сформулируйте критерии, по которым выбирают сорбенты для сорбционного концентрирования органических соединений. Приведите примеры таких сорбентов.

2.3. Предложите ход разделения смесей органических соединений, используя физические и химические методы

2.3.1. н-бутанол и уксусная кислота;

2.3.2. этанол и метилэтилкетон;

2.3.3. н-амиламин и пиридин;

2.3.4. анилин и бензиламин;

2.3.5. этанол и этилацетат;

2.3.6. стирол и м-ксилол;

2.3.7. нитрометан и н-пропиловый эфир;

2.3.8. фенол и бензойная кислота;

2.3.9. бензолсульфохлорид и бензолсульфокислота;

2.3.10. бензальдегид и бензиловый спирт;

2.3.11. н-бутилмеркаптан и н-пропанол;

2.3.12. аргинин и аспарагиновая кислота;

2.3.13. метилсалицилат и этилбензоат;

2.3.14. бензоилхлорид и бензилиденхлорид;

2.3.15. монометиловый эфир гидрохинона и диметиловый эфир гидрохинона.

III. Качественный элементный и функциональный анализ

3.1. Качественные реакции органических соединений

3.1.1. Какие функциональные группы вступают в реакцию с бромом и перманганатом калия?

3.1.2. Для каких соединений можно использовать в качестве реагента концентрированную серную кислоту?

3.1.3. Можно ли в качестве реагента для идентификации веществ использовать металлический натрий? Что наблюдается при действии металлического натрия на фенол, бензойную кислоту, оксимы, нитрометан, бензолсульфамид? Какое влияние оказывает присутствие влаги на результат реакции?

3.1.4. Объясните различия в поведении аллилового спирта и протанола-1; бензинового спирта и пентанола-1 при действии на них реактива Лукаса.

3.1.5. Укажите изомерные амиловые спирты, которые не дают пробу Лукаса.

3.1.6. Почему для реакции карбонильных соединений используют спиртовой раствор бисульфита натрия? Что произойдёт, если использовать водный раствор?

3.1.7. Чем объяснить отсутствие взаимодействия пинаколина с бисульфитом натрия?

3.1.8. Объясните различия в реакции циклогексанона и диэтилкетона с бисульфитом натрия.

3.1.9. Объясните поведение коричневого альдегида в реакции с бисульфитом натрия.

3.1.10. Как скажется наличие в молекуле альдегида активного атома галогена на проведении реакции Толленса?

3.1.11. Как проявляют себя следующие амины в реакции с азотистой кислотой: п-толуидин; N,N-диэтиланилин; н-пропиламин; N-метиланилин; метилбензиламин?

3.1.12. Как проявляют себя следующие амины при обработке избытком щёлочи в условиях реакции Хинсберга: п-толуидин; N,N-диэтиланилин; н-пропиламин; N-метиланилин; метилбензиламин?

3.1.13. Предложите химические реакции для идентификации коричной кислоты.

3.1.14. Какова роль пиридина в реактиве Фишера? Опишите суть метода.

3.1.15. Приведите механизм реакции α -аланина с нингидрином.

3.2. Приведите реакции, с помощью которых можно различить следующие соединения

3.2.1. $(\text{CH}_3)_3\text{CNH}_2$ и $(\text{CH}_3)_2\text{NC}_2\text{H}_5$;

3.2.2. $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$ и CH_3CONH_2 ;

3.2.3. $\text{C}_2\text{H}_5\text{C}\equiv\text{N}$ и $\text{HC}\equiv\text{CCCH}_2\text{NH}_2$;

3.2.4. $\text{C}_2\text{H}_5\text{NHCl}$ и $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3\text{Cl}$;

3.2.5. $\text{CH}_3\text{NHCOCH}_3$ и $\text{CH}_3\text{NHCO}_2\text{CH}_3$;

- 3.2.6. $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ и $\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$;
- 3.2.7. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CONH}_2$ и $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$;
- 3.2.8. HCO_2H и $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$;
- 3.2.9. $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ и $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CO}_2\text{H}$;
- 3.2.10. $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{H}$ и $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$;
- 3.2.11. CH_3COBr и $\text{BrCH}_2\text{CO}_2\text{H}$;
- 3.2.12. $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CO}_2\text{CH}_3$ и $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{CH}_3$;
- 3.2.13. $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{NH}_4$ и CH_3CONH_2 ;
- 3.2.14. $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ и $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCO}_2\text{H}$;
- 3.2.15. $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ и $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$.
- 3.2.16. хлорбензол и хлористый бензил;
- 3.2.17. п- и α-хлорацетофенолы;
- 3.2.18. п-этилбензолсульфохлорид и этиловый эфир п-хлорбензолсульфокислоты;
- 3.2.19. гидроклорид п-броманилина и гидробромид п-хлоранилина;
- 3.2.20. м-нитротолуол и фенилнитрометан;
- 3.2.21. п-нитротолуол и бензамид;
- 3.2.22. гидразобензол и бензидин;
- 3.2.23. п-меток시아зобензол и п-метилязоксibenзол;
- 3.2.24. анилин и циклогексиламин;
- 3.2.25. N-метиланилин и п-толуидин;
- 3.2.26. N-нитрозо-N-метиланилин и п-нитрозо-N-метиланилин;
- 3.2.27. фенол и циклогексанол;
- 3.2.28. метил-п-оксibenзоат и п-метоксибензойная кислота;
- 3.2.29. гидрохинон и резорцин;
- 3.2.30. анилин и ацетанилид.

3.3. Предложите и обоснуйте структурные формулы любых органических соединений, которые удовлетворяют следующим условиям

3.3.1. Нерастворимое в воде и растворимое в кислоте азотсодержащее соединение, не выделяющее азот при действии азотистой кислоты.

3.3.2. Соединение, которое при нагревании до 200°C выделяет воду.

3.3.3. Оптически активный сложный эфир, при гидролизе образует только оптически неактивное соединение.

3.3.4. Нерастворимое в кислоте азотсодержащее соединение, которое при действии азотистой кислоты выделяет газообразный азот.

3.3.5. Ароматическое галогенсодержащее соединение, реагирующее с водным раствором нитрата серебра.

3.3.6. Органическое фторсодержащее соединение, более реакционноспособное к реакциям замещения, чем соответствующее йодпроизводное.

3.3.7. Ароматический амин, являющийся более сильным основанием, чем анилин.

3.3.8. Замещённый фенол, не вступающий в реакцию азосочетания с хлоридом фенилдиазония в кислой, щелочной, нейтральных средах.

3.3.9. Замещённый фенол, являющийся более сильной кислотой, чем фенол.

3.3.10. Изомер дихлорфенола, обладающий наиболее кислыми свойствами.

3.3.11. Соединение C_4H_8 , медленно реагирующее с бромом и серной кислотой, но не реагирующее с раствором перманганата калия.

3.3.12. Соединение $C_5H_{10}O$, обесцвечивающее щелочной раствор перманганата калия, но не реагирующее с бромом в четыреххлористом углеороде.

3.3.13. Соединение C_6H_{12} после озонолиза прекращается в два продукта, один из них даёт йодоформную реакцию и не даёт реакцию серебряного зеркала, а другой – наоборот.

3.3.14. Соединение C_6H_{10} оптически активно, реагирует с аммиаком серебра. При гидрировании образует оптически неактивное соединение.

3.3.15. Соединение $C_{12}H_{11}N$ медленно растворяется в соляной кислоте, с азотистой кислотой реагирует без выделения газа, образуя окрашенное вещество.

3.4. Установите структурную формулу органического вещества, напишите уравнения указанных реакций

3.4.1. Предложите конфигурацию углеводорода C_5H_{10} , который обесцвечивает реактив Вагнера, присоединяет 1 моль водорода, при озонолизе образует уксусный и метилуксусный альдегиды, а при взаимодействии с бромом образует рацематическую смесь энантиомеров *трео*-ряда.

3.4.2. C_6H_{10} реагирует с аммиаком серебра; оптически активно; при гидрировании образует C_6H_{14} – оптически не активное соединение.

3.4.3. $C_{13}H_{12}O$ реагирует с гидроксидом натрия; метилируется диметилсульфатом; если продукт метилирования окислить перманганатом калия, образуется 4'-метокси-4-бифенилкарбоновая кислота.

3.4.4. Два изомерных вещества $C_{10}H_{12}O$ выделены из листьев лавра, нерастворимы в воде, разбавленных кислотах и щелочах, дают положительные пробы с разбавленным раствором $KMnO_4$ Br_2/CCl_4 ; при энергичном окислении оба вещества дают анисовую кислоту.

3.4.5. Кетон $C_8H_{16}O$ реагирует с C_2H_5MgBr с образованием спирта, дегидратация которого даёт алкен. Озонолиз последнего приводит к пентанону-3.

3.4.6. C_8H_8O образует оксим, оксинитрил и бисульфитное производное. При действии йода в щелочной среде выделяет йодоформ.

3.4.7. $C_{13}H_{10}OBr$ окисляется в соединение $C_{13}H_9OBr$, образующее производное с гидросиламином, которое под действием серной кислоты перегруппировывается по Бекману в фениламид п-бромбензойной кислоты.

3.4.8. $C_6H_8O_4$ обесцвечивает раствор брома, при озонлизе даёт только пировиноградную кислоту, а при нагревании выделяет воду и превращается в циклическое соединение $C_6H_6O_3$.

3.4.9. $C_7H_7NO_2$ при окислении даёт вещество кислого характера; при восстановлении, последующем диазотировании и нагревании с однохлористой медью образуется о-хлортолуол.

3.4.10. $C_5H_{11}NO$, вещество нейтрального характера, в результате обработки гипохлоридом натрия превращается в соединение $C_4H_{11}N$, обладающее свойствами основания и после исчерпывающего метилирования и разложения по Гофману образующее бутен-1 и триметиламин.

3.4.11. $C_{12}H_{11}N$, медленно растворяется в HCl , с азотистой кислотой реагирует без выделения газа, образуя окрашенное соединение состава $C_{12}H_{10}N_2O$.

3.4.12. $C_7H_{12}O_3$ образует красный раствор с $FeCl_3$, при нагревании с HCl образует метанол, CO_2 и $C_5H_{10}O_5$; последнее вещество при гидрировании превращается в пентанол-2.

3.4.13. $C_8H_9ClO_3S$ при обработке перегретым паром превращается в о-хлорэтилбензол. При окислении даёт кислоту, при щелочном плавлении которой образуется резорцин.

3.4.14. Соединение C_7H_8O горит коптящим пламенем, растворяется в водном растворе гидроксида натрия, даёт окрашивание с хлорным железом, а при реакции с бромной водой быстро превращается в соединение $C_7H_5OBr_3$.

3.4.15. Соединение $C_4H_6Cl_2$ существует в виде энантиомеров, при кипячении с водой легко превращается в C_4H_7ClO , а при гидрировании образует 1,2-дихлорбутан.

3.5. Идентифицируйте соединение по результатам физико-химических исследований

3.5.1. Бесцветные кристаллы с $T_{пл.}$ 117-118 °С. Вещество растворимо в воде. Имеет эквивалент нейтрализации 151 ± 1 .

Элементный анализ на присутствие галогенов, азота и серы отрицательный.

Реакции для классификации: фенилгидразин – отрицательная; ацетилхлорид – положительная; перманганат калия – положительная; йодная кислота – положительная; бром в четыреххлористом углероде – отрицательная.

Производное: п-нитробензиловый эфир, $T_{пл.}$ 123 °С.

3.5.2. Бесцветная жидкость с $T_{кип.}$ 259-261 °С. Вещество не растворяется в воде, растворах гидроксида натрия и соляной кислоты, растворяется в растворе серной кислоты. Число омыления - 229 ± 2 .

Элементный анализ на бром – положительный, на хлор, йод, азот и серу – отрицательный.

Реакции для классификации: реакции с солянокислым гидроксиламином, перманганатом калия, ацетилхлоридом, бромом в четыреххлористом углероде, азотнокислым серебром, йодидом натрия - отрицательные. При обработке горячим раствором гидроксида натрия получается прозрачный раствор, из которого при подкислении выпадают бесцветные кристаллы, содержащие бром с $T_{пл.}$ 250 °С.

Производные: с гидразином образует бесцветные кристаллы, $T_{пл.}$ 164 °С. При обработке 3,5-динитробензойной кислотой и серной кислотой образуются бледно-жёлтые кристаллы, $T_{пл.}$ 92 °С.

3.5.3. Жидкость с $T_{кип.}$ 198-200 °С. Вещество не растворяется в воде, растворах соляной кислоты и бикарбоната натрия, растворяется в растворе гидроксида натрия.

Элементный анализ на галогены, азот и серу – отрицательный.

Реакции для классификации: взаимодействует с ацетилхлоридом, даёт осадок с бромной водой, фиолетовую окраску с хлоридом железа (III), не взаимодействует с фенолгидразином.

Производные: при обработке хлоруксусной кислотой образуется бесцветное кристаллическое вещество с $T_{пл.}$ 102-103 °С.

3.5.4. Бесцветная жидкость с $T_{кип.}$ 194-195 °С. Плотность d_4^{20} – 0,8963, показатель преломления n_D^{20} – 1,4811.

Элементный анализ на галогены, азот и серу – отрицательный.

Реакции для классификации: при действии хлорида алюминия с хлороформом образуется бледно-желтая окраска.

Производных нет.

3.5.5. Бесцветное кристаллическое вещество с $T_{пл.}$ 187-188 °С, растворимо в воде, раствор кислый по лакмусу.

Элементный анализ на галогены, азот и серу – отрицательный.

Реакции для классификации: не взаимодействует с перманганатом калия, бромом в четырёххлористом углеводе, фенолгидразином.

3.5.6. Жидкость с $T_{кип.}$ 193-195 °С. Растворяется в растворе кислоты, не растворяется в воде.

Элементный анализ на галогены и серу – отрицательный. Содержит азот.

Реакции для классификации: не взаимодействует с ацетилхлоридом и бензолсульфохлоридом.

Производные: при обработке солянокислого раствора нитритом натрия с последующей нейтрализацией образуется вещество с $T_{пл.}$ 83-84 °С, которое не растворяется в щелочах, но растворяется в кипящем концентрированном растворе гидроксида натрия с выделением газа, который поглощается водой.

3.5.7. Бесцветное вещество с $T_{кип.}$ 94-96 °С. Растворяется в воде и эфире.

Элементный анализ на галогены, азот и серу – отрицательный.

Реакции для классификации: взаимодействует с раствором перманганата калия, бромом в четырёххлористом углеороде, ацетилхлоридом и выделяет водород при действии металлического натрия. При обработке гипойодидом натрия йодоформ не образуется. Не реагирует с фенилгидразином.

Производные: при взаимодействии с 3,5-динитробонзоилхлоридом получается соединение с $T_{пл.}$ 47-48 °С.

3.5.8. Желтое кристаллическое вещество с $T_{пл.}$ 113-114 °С. Не растворяется в воде и щелочах, но растворяется в разбавленных кислотах.

Элементный анализ на присутствие галогена, серы и металлов отрицательный. Содержит азот.

Производное: при обработке кислого раствора на холоде нитритом натрия с последующим нагреванием образуется твердое вещество с $T_{пл.}$ 95-96 °С, содержащее в своём составе азот, не растворяющееся в кислотах и растворе бикарбоната натрия, но растворяющееся в растворе гидроксида натрия.

3.5.9. Соединение с $T_{пл.}$ 68 °С. Не растворяется в воде и разбавленных кислотах и щелочах, но растворяется в концентрированной серной кислоте.

Элементный анализ на присутствие галогенов и серы отрицательный. Содержит азот.

Производное: при обработке оловом и соляной кислотой превращается в вещество, которое реагирует с бензолсульфохлоридом с образованием производного, растворимого в щёлочи. При обработке исходного соединения цинком и горячим раствором гидроксида натрия образуется соединение с $T_{пл.}$ 130 °С.

3.5.10. Соединение с $T_{кип.}$ 166-169 °С. Не растворяется в воде и разбавленных кислотах, но растворяется в растворе гидроксида натрия.

Элементный анализ на присутствие галогенов и азота отрицательный. Содержит серу.

Производное: при взаимодействии натрий-производного с 2,4-динитрохлорбензолом образуется соединение с $T_{пл.}$ 118-119

°С. При хранении на воздухе исходное вещество медленно окисляется в производное с $T_{пл.}$ 60-61 °С.

3.5.11. Бесцветное вещество с $T_{кип.}$ 188-192 °С. Не растворяется в воде, разбавленных кислотах и щелочах, но растворяется в холодной концентрированной серной кислоте.

Элементный анализ: содержит углерод, водород и кислород.

Реакции для классификации: не обесцвечивает раствор брома, не взаимодействует с фенилгидразином и ацетилхлоридом.

Производные: медленно растворяется в кипящих щелочах. При перегонке полученной смеси с водяным паром в дистилляте содержится соединение с $T_{кип.}$ 129-130 °С, реагирующее с нафтилизотиоцианатом с образованием производного с $T_{пл.}$ 65-66 °С.

3.5.12. Бесцветная жидкость с $T_{кип.}$ 205,8 °С. Умеренно растворяется в воде и хорошо в органических растворителях.

Элементный анализ на присутствие галогенов, азота, серы отрицательный.

Реакции для классификации: не обесцвечивает раствор брома, не взаимодействует с фенилгидразином, выделяет водород при действии металлического натрия.

Производные: при дегидрировании образуется соединение, которое реагирует с реактивом Фелинга и при хранении на воздухе превращается в кристаллический продукт с $T_{пл.}$ 122-123 °С.

3.5.13. Бесцветное кристаллическое вещество с $T_{пл.}$ 50-51,5 °С. Растворимо в органических растворителях, практически не растворимо в воде. Растворяется в водном растворе щёлочи.

Элементный анализ на присутствие галогенов, азота, серы отрицательный.

Реакции для классификации: даёт окрашивание с раствором хлорида железа (III).

Производные: при метилировании диметилсульфатом в щелочной среде образуется продукт, который при окислении даёт 2-метокси-1,4-бензолдикарбоновую кислоту.

3.5.14. Кристаллическое вещество жёлтого цвета с $T_{пл}$ 94-96 °С. Растворимо в этаноле, диэтиловом эфире, не растворимо в воде.

Элементный анализ на присутствие галогенов, азота, серы отрицательный.

Реакции для классификации: с избытком гидроксилamina даёт диоксим.

Производные: при окислении в качестве единственного продукта образуется бензойная кислота.

3.5.15. Вещество с $T_{пл}$ 24-25 °С имеет молекулярную массу 151 г/моль. Растворимо в органических растворителях, практически не растворимо в воде.

Элементный анализ на присутствие галогенов, серы отрицательный, азота - положительный.

Реакции для классификации: реагирует с соляной кислотой с образованием соли, диазотируется, при бромировании бромной водой превращается в дибромпроизводное.

Производные: при гидролизе образует два соединения, одно из которых способно к образованию внутримолекулярной водородной связи.

IV. Количественный элементный и функциональный анализ

4.1. Титриметрические методы в анализе органических соединений

4.1.1. Рассчитайте эквивалент нейтрализации бензойной и фталевой кислот.

4.1.2. Изменится ли эквивалент нейтрализации, если кислота плохо высушена?

4.1.3. Будет ли сказываться на величине эквивалента нейтрализации присутствие ароматической аминогруппы? Будет ли оказывать такое же влияние алифатическая аминогруппа?

4.1.4. Фенолы каких типов можно титровать количественно?

4.1.5. Как изменится число омыления, если гидролиз этилового эфира циануксусной кислоты пройдёт не полностью?

4.1.6. В каких случаях при определении кислотности продукта результаты выражают кислотным числом?

4.1.7. Рассчитайте теоретические кислотные числа для уксусной и щавелевой кислот.

4.1.8. Вычислите титр реактива Фишера по воде, если на титрование 0,0384 г дистиллированной воды затрачено 13,60 мл реактива Фишера.

4.1.9. Определите число омыления этилового эфира ацетуксусной кислоты, *n*-бутилпропионата, кислого этилового эфира фталевой кислоты.

4.1.10. Кислота имеет эквивалент нейтрализации 97, с трудом бромится даже в присутствии трибромида фосфора. При энергичном окислении превращается в новую кислоту с эквивалентом нейтрализации 83.

4.1.11. Соединение имеет эквивалент нейтрализации 66, не взаимодействует с раствором брома в четырёххлористом углероде. При нагревании превращается в кислоту с эквивалентом нейтрализации 88.

4.1.12. Кислота, эквивалент нейтрализации которой 166, не взаимодействует с раствором брома и не даёт положительной йодоформной реакции.

4.1.13. Содержание каких веществ характеризует число омыления и эфирное число? Вычислите теоретическое эфирное число для диэтилового эфира щавелевой кислоты.

4.1.14. Вычислите процентное содержание щавелевой кислоты в диметилосалате, если его кислотное число 6,8.

4.1.15. Наличие каких веществ характеризуют бромное и йодное числа? Вычислите бромное и йодное числа кротоновой кислоты.

4.1.16. Навеску 3,2544 г бутилового спирта испытывали на содержание воды с реактивом Фишера, при этом на титрование навески было затрачено 17,50 мл 0,0417 н. раствора реактива. Вычислите процентное содержание воды в бутиловом спирте.

4.1.17. Исследуемый продукт содержит около 2,5% влаги. Концентрация реактива Фишера на йоду 23,8400 г/л. Сколько граммов испытуемого продукта вступит в реакцию с 25 мл реактива Фишера указанной концентрации?

4.1.18. Для определения титра реактива Фишера взята навеска дистиллированной воды 0,6480 г и разбавлена в мерной колбе ёмкостью 100 мл до метки безводным метанолом. На титрование 10,00 мл полученного раствора затрачено соответственно 18,20; 18,17 и 18,23 мл реактива Фишера. Вычислите титр определяемого реактива по воде.

4.1.19. На титрование навески масла 2,7860 г после растворения в спирте израсходовано 8,60 мл 0,1120 н. КОН. Определите кислотное число масла.

4.1.20. Навеску смолы 4,6500 г испытывали на содержание кислот. На титрование её после растворения в эфирно-спиртовой смеси затрачено 12,10 мл 0,0918 н. NaOH. Вычислите кислотное число смолы.

4.1.21. Кислотное число в испытуемом эфире составляет 8,25. На титрование избытка КОН после омыления навески эфира 1,5462 г израсходовано 11,35 мл 1 н. HCl; на титрование КОН в холостом опыте затрачено 28,65 мл той же кислоты. Вычислите число омыления и эфирное число исследуемой пробы.

4.1.22. К навеске 0,9624 г исследуемого вещества добавлено 50,00 мл 0,5 н. КОН. На титрование избытка щелочи после омыления затрачено 9,65 мл 0,9250 н. HCl. На титрование холостого опыта в тех же условиях израсходовано 29,25 мл того же раствора соляной кислоты. Рассчитайте число омыления исследуемого вещества.

4.1.23. Диметиловый эфир щавелевой кислоты содержит около 80% основного вещества. Вычислите навеску, необходимую для определения диметилосалата методом омыления, если в реакцию должно вступить около 20 мл 1 н. NaOH.

4.1.24. Для определения основного вещества в диметиловом эфире щавелевой кислоты взята навеска 1,0184 г. На омыление

ее израсходовано 34,22 мл 0,5011 н. КОН. Кислотное число эфира равно 3. Вычислите процентное содержание диметилового эфира щавелевой кислоты в пробе.

4.1.25. Какую навеску бензилового эфира уксусной кислоты, содержащего около 97 % основного вещества, необходимо взять для определения процентного содержания эфира методом омыления, чтобы в реакцию вступило примерно 3,0 мл 0,1 н. КОН?

4.1.26. Для определения йодного числа к навеске масла 2,8046 г добавлена 20,00 мл 0,2 н. I_2 . На титрование избытка йода израсходовано 12,60 мл 0,1184 н. $Na_2S_2O_3$. На титрование холостого опыта - 31,20 мл того же раствора $Na_2S_2O_3$. Рассчитайте йодное число для данного образца.

4.1.27. Для определения бромного числа к навеске масла 3,1252 г добавлено 25,00 мл 0,1 н. Br_2 и KI. На титрование выделившегося йода израсходовано 7,40 мл 0,0962 н. $Na_2S_2O_3$, а на титрование йода в холостом опыте - 23,50 мл $Na_2S_2O_3$. Вычислите бромное число для анализируемого образца.

4.1.28. Йодное число стеариновой кислоты ~ 4 . Какую навеску кислоты следует взять для определения йодного числа, если в реакцию должно вступить около 5 мл 0,05 н. I_2 ? На что расходуется йод при определении йодного числа в стеариновой кислоте?

4.1.29. К навеске стеариновой кислоты 1,3322 г добавлено 10,00 мл 0,0506 н. спиртового раствора йода. На титрование избытка раствора йода израсходовано 4,40 мл 0,05 н. $Na_2S_2O_3$ ($K = 1,0012$). Вычислите йодное число анализируемой стеариновой кислоты.

4.1.30. При определении йодного числа масла к навеске 0,9512 г после растворения добавлено 10,00 мл 0,05 н. I_2 ($K = 1,0025$). На титрование избытка йода израсходовано 4,80 мл 0,05 н. $Na_2S_2O_3$ ($K = 1,1840$). Вычислите йодное число масла.

4.2. Количественный элементный анализ

4.2.1. При определении углерода и водорода в органическом веществе массой 0,3485 г методом сжигания получены следующие данные: масса поглотителя для углерода до анализа 8,1248 г, масса этого же поглотителя после поглощения CO_2 8,2536 г. Масса поглотителя для воды до анализа 11,2546 г, масса этого же поглотителя после поглощения H_2O 11,5682 г. Вычислите процентное содержание углерода и водорода в исследуемом веществе.

4.2.2. В навеске нафталина массой 0,2370 г определяли содержание углерода и водорода методом сжигания. При этом масса поглотителя для углерода до анализа составляла 12,7080 г, после поглощения CO_2 - 13,5190 г. Масса поглотителя для воды до анализа 11,2790 г, после поглощения H_2O 11,4122 г. Вычислите процентное содержание углерода и водорода в исследуемом образце нафталина и сравните с теоретически вычисленным процентным содержанием.

4.2.3. Для определения углерода и водорода в глюкозе взята навеска 0,3200 г. В результате анализа получены данные: количество воды 0,1872 г, количество CO_2 0,4708 г. Вычислите процентное содержание углерода и водорода в образце и сравните с теоретически вычисленным содержанием.

4.2.4. В навеске органического вещества 0,6230 г определяли фосфор методом сжигания. После соответствующей обработки получили 0,2226 г высушенного осадка $(\text{NH}_4)_3\text{H}_4[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$. Вычислите процентное содержание фосфора в исследуемом образце органического вещества.

4.2.5. При определении фосфора в органическом веществе навеска 0,3804 г после сжигания переведена в мерную колбу емкостью 200 мл. Из 20,00 мл полученного раствора после осаждения получили 0,2180 г высушенного $(\text{NH}_4)_3\text{H}_4[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]$. Вычислите процентное содержание фосфора в исследуемом веществе.

4.2.6. Вычислите теоретическое процентное содержание хлора в хлористом бензиле и определите, какой из образцов

отвечает 100% -ному содержанию хлористого бензила, если содержание хлора в одном образце 25,32%, а в другом - 28,06%.

4.2.7. Определите содержание в образце хлорацетальдегида, если содержание хлора в нем составляет 44,52 %. Оцените качество образца, если согласно стандарту продукт должен содержать не менее 97% хлорацетальдегида.

4.2.8. Хлорацетофенон $C_6H_5COCH_2Cl$ испытывали на содержание хлора методом сжигания в токе кислорода. К навеске массой 0,0814 г после разложения добавлено 10,00 мл 0,1 н. $AgNO_3$ ($K = 1,0644$), на титрование избытка раствора $AgNO_3$ затрачено 5,55 мл 0,1 н. NH_4SCN ($K=1,0022$). Вычислите процентное содержание хлора в исследуемом образце. Сколько процентов составляет полученный результат от теоретически рассчитанного?

4.2.9. Для определения хлора в п-хлорфеноле к навеске 0,0954 г после разложения добавлено 10,00 мл 0,1180 н. $AgNO_3$. На титрование избытка $AgNO_3$ затрачено 4,60 мл 0,0956 н. NH_4SCN . Вычислить процентное содержание хлора в образце п-хлорфенола. Соответствует ли полученный результат теоретически рассчитанному?

4.2.10. Для определения основного вещества в этиленхлоргидрине навеску 1,6270 г перевели в мерную колбу емкостью 200 мл. К 20,00 мл полученного раствора добавили 25,00 мл 0,1086 н. $AgNO_3$. На титрование избытка $AgNO_3$ израсходовали 7,80 мл 0,1 н. NH_4SCN ($K = 0,9420$). Вычислите процентное содержание $HO-CH_2-CH_2-Cl$ в исследуемом образце.

4.2.11. Сколько миллилитров 0,2 н. H_2SO_4 потребуется для поглощения аммиака при определении азота в п-нитрофеноле массой 0,6520 г методом сжигания по Кьельдалю?

4.2.12. Содержание сернокислого диметил-п-фенилендиамина в продукте составляет около 75 %. Какую навеску его следует взять для анализа методом сжигания по Кьельдалю, чтобы в реакцию с аммиаком вступило примерно 30 мл 0,1 н. H_2SO_4 ?

4.2.13. При испытании навески 0,7425 г сернокислого п-фенилендиамина по методу Кьельдаля для поглощения аммиака взято 50,00 мл 0,2106 н. H_2SO_4 . На титрование избытка H_2SO_4 израсходовано 24,25 мл 0,1816 н. NaOH . Вычислите процентное содержание сернокислого п-фенилендиамина в исследуемом образце.

4.2.14. Исследуемый продукт содержит около 80% бензанилида $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHCOC}_6\text{H}_5$ и 20% бензойной кислоты. Рассчитайте навеску продукта для определения азота методом сжигания по Кьельдалю, чтобы на поглощение выделяющегося аммиака затрачивалось около 20 мл 0,5 н. H_2SO_4 . Вычислите теоретическое процентное содержание азота в бензанилиде.

4.2.15. Навеску 2,5-динитрофенола 0,9236 г испытывали на содержание $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{NO}_2)_2$ по азоту методом сжигания по Кьельдалю. Для поглощения выделяющегося при разложении NH_3 взято 40,00 мл 0,5 н. H_2SO_4 ($K = 1,0802$). На титрование избытка H_2SO_4 затрачено 21,25 мл 0,5 н. NaOH ($K = 0,9562$). Вычислите процентное содержание 2,5-динитрофенола в исследуемом образце.

V. Инструментальные методы анализа органических соединений

5.1. Установите структуру вещества по данным спектрального и химического анализа

5.1.1. *o*-Нитрохлорбензол был нагрет с метилатом натрия в спирте. Образовавшееся соединение прокипятили с железными стружками в кислом водном растворе. Продукт последней реакции имеет состав $\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}$. Его спектр ПМР содержит два синглета (δ , м.д.): 3,73 (2H), 3,85 (3H) и мультиплет при 6,8 (4H). Установите строение соединения $\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}$. Запишите реакции, которые привели к его образованию.

5.1.2. Из *o*-нитротолуола, в ИК-спектре которого имеются полосы поглощения 2960, 2870, 1520, 1465, 1380, 1330, 850 и 750 см^{-1} , были получены соединения А и Б:

а) ИК-спектр соединения А не имеет полос при 1520, 1330, 850 и 750 см^{-1} , но содержат новые полосы при 3420, 3340, 1644 и широкую полосу при 680 см^{-1} .

б) в ИК-спектре Б исчезли полосы при 2960, 2870, 1465, 1380 см^{-1} и появилась широкая полоса 2600-2700 см^{-1} и интенсивная – при 1680 см^{-1} .

Установите строение соединений А и Б и приведите реакции их получения из *о*-нитротолуола.

5.1.3. Какое строение имеет соединение состава $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$, которое прозрачно в УФ-области, в его ИК-спектре имеется широкая полоса в области 3500-3200 см^{-1} , а в спектре ПМР – следующие сигналы: дублет при δ 1,2 м.д. и мультиплет при 4,0 м.д. с соотношением интенсивностей 6:1:1?

5.1.4. Соединение $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$ образует оксим и фенилгидразон, а также растворяется в водных растворах щелочей. В его ИК-спектре имеется широкая полоса при 3120 см^{-1} и узкая интенсивная - при 1695 см^{-1} . Спектр ПМР содержит три резонансных сигнала (δ , м.д.): синглет (3H) - 3,8; мультиплет (4H) – 6,8-7,5; синглет (1H) \sim 10,5. Определите строение соединения $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$.

5.1.5. Соединение состава $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2$ устойчиво к действию щелочей, но гидролизуется концентрированной серной кислотой, образуя вещества $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ и $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, которые имеют следующие спектральные характеристики:

а) $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$: УФ-спектр (гексан) - λ_{max} 293 нм (ϵ 12); ИК-спектр - 1740, 2840, 2720 см^{-1} ; ПМР – два синглета (δ , м.д.): синглет при 2,3 и синглет при 9,0.

б) $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$: в УФ-области прозрачно; ИК - широкая полоса в области 3400-3200 см^{-1} ; ПМР – триплет при 1 м.д. и квадруплет при 2,4 м.д.

Установите строение соединений $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_2$, $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$ и $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$.

5.1.6. Нейтральное соединение жёлтого цвета даёт производное с *о*-фенилендиамином. В ИК-спектре исходного соединения имеется полоса поглощения при 1710 см^{-1} .

5.1.7. Нейтральное соединение содержит углерод, водород и кислород, димеризуется в спиртовом растворе цианида натрия. В ИК-спектре исходного соединения имеются полосы поглощения около 2800 и 2700 см^{-1} .

5.1.8. Соединение обладает основными свойствами, не реагирует с бензолсульфохлоридом, но даёт производное с азотистой кислотой. В ИК-спектре имеется поглощение в области 3333 см^{-1} , а в ИК-спектре продукта взаимодействия с азотистой кислотой – полоса поглощения при 1550 см^{-1} .

5.1.9. Соединение с $T_{\text{кип.}}$ 159-161 $^{\circ}\text{C}$ содержит хлор, но не содержит азота и серы, не растворяется в воде, разбавленных кислотах и щелочах, холодной концентрированной серной кислоте, не растворяется в дымящей серной кислоте. При взаимодействии с горячим спиртовым раствором нитрата серебра осадок не образуется, а при действии горячего раствора перманганата калия вещество медленно растворяется, после подкисления серной кислотой выпадает осадок с $T_{\text{пл.}}$ 138-139 $^{\circ}\text{C}$ и эквивалентом нейтрализации 157 ± 1 . В ИК-спектре исходного соединения имеются полосы поглощения: 3333-2381, 1678, 1587-1389, 1316, 1053, 1042, 913, 742 см^{-1} .

5.1.10. Вещество даёт осадок с 2,4-динитрофенилгидразином, при нагревании которого с 25%-м водным раствором гидроксида натрия и последующей отгонкой получается соединение, реагирующее с натрием и дающее положительную йодоформную реакцию. Проба Лукаса отрицательная. В ИК-спектре исходного соединения имеются полосы поглощения: 3000, 2933, 1715, 1634, 1408, 1364, 1316, 1250, 1149, 1042 см^{-1} .

5.1.11. Низкоплавкое твёрдое вещество, содержащее углерод, водород, кислород, даёт окраску с хлоридом железа (III). Полосы поглощения в УФ-спектре интенсивны при 220 и 275 нм, а в ИК-спектре присутствуют полосы поглощения: 3570, 3060-3010, 2840, 1605, 1505, 1260, 1220, 740 см^{-1} .

5.1.12. Твёрдое вещество жёлтого цвета, содержащее углерод, водород, кислород и азот, рас творяется в горячей воде, в растворе гидроксида натрия, даёт цветное окрашивание с

хлоридом железа (III). В ИК-спектре соединения присутствуют полосы поглощения: 3550, 1570, 1370, 845, 830 см^{-1} .

5.1.13. Соединение, содержащее углерод, водород, кислород и азот, растворяется в щелочном растворе, а при нагревании в водном растворе с кислотами превращается в оксосоединение. В ИК-спектре соединения присутствуют полосы поглощения: 2960, 1560, 1470, 1390, 1355, 848 см^{-1} . В УФ-спектре присутствуют две полосы: 200 и 270 нм.

5.1.14. Твёрдое вещество розового цвета после обработки активированным углём теряет окраску и имеет $T_{\text{пл.}}$ 112-114 °С. Сгорает коптящим пламенем без остатка. Вещество, кроме основных элементов, содержит азот, но не содержит серу и галогены, не растворяется в воде и разбавленных щелочах, растворяется в эфире и разбавленных кислотах. Образует производные с бензоилсульфохлоридом и хлористым ацетилом. В ИК-спектре исходного вещества имеются полосы поглощения: 3400, 3350, 3200, 3050, 1640, 1610, 1520, 1480, 1400, 1290, 1280, 1230, 1190 см^{-1} .

5.1.15. Соединение $\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3$ имеет в ИК-спектре широкую полосу при 3300-3000 см^{-1} и интенсивную полосу при 1715 см^{-1} ; в УФ-спектре – низкоинтенсивную полосу при 262 нм; в ПМР - спектре – синглет при 11,0 м.д., интенсивный синглет (3H) при 2,12 м.д. и размытый триплет (4H) при 2,6 м.д. Установите структурную формулу соединения.

5.2. Различите вещества, используя спектральные методы

5.2.1. HCO_2H и $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$;

5.2.2. $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ и $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CO}_2\text{H}$;

5.2.3. $\text{CH}_2=\text{CHCO}_2\text{H}$ и $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$;

5.2.4. CH_3COBr и $\text{BrCH}_2\text{CO}_2\text{H}$;

5.2.5. $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{CH}_3$ и $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHBrCO}_2\text{CH}_3$;

5.2.6. $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}^{\text{I}}=\text{O})_2\text{O}$ и $(\text{O}=\text{CCH}_2\text{CH}_2\text{C}^{\text{I}}=\text{O})\text{O}$;

5.2.7. *цис*- $\text{HO}_2\text{CCH}=\text{CHCO}_2\text{H}$ и *транс*- $\text{HO}_2\text{CCH}=\text{CHCO}_2\text{H}$;

5.2.8. $\text{HC}\equiv\text{CCO}_2\text{CH}_3$ и $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCO}_2\text{CH}_3$;

- 5.2.9.** $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{NH}_4$ и CH_3CONH_2 ;
5.2.10. $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ и $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCO}_2\text{H}$;
5.2.11. $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ и $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$;
5.2.12. $\text{H}_3\text{CC}_6\text{H}_4\text{CONH}_2$ и $\text{C}_6\text{H}_5\text{CONHCH}_3$;
5.2.13. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NO}_2$ и $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{ONO}$;
5.2.14. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$ и $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{CHO}$;
5.2.15. $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{S})(\text{OCH}_3)$ и $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2\text{P}(\text{O})(\text{SCH}_3)$.

VI. Анализ некоторых важных групп органических соединений

6.1. Анализ природных органических соединений, растительного сырья, биологически-активных соединений и лекарственных препаратов

Основываясь на приведённом ниже плане, опишите методы выделения и анализа указанных соединений.

- Определение, какие соединения относят к данной группе, их классификация.
- Особенности физико-химических свойств.
- Методы выделения и очистки.
- Спектральные характеристики.
- Качественные реакции.
- Методы количественного анализа.

- 6.1.1.** витамины;
6.1.2. гликозиды;
6.1.3. флавоноиды;
6.1.4. сапонины;
6.1.5. кумарины;
6.1.6. алкалоиды;
6.1.7. танины;
6.1.8. терпены;
6.1.9. полипренолы и долихолы;
6.1.10. стерины;
6.1.11. ксантоны;

- 6.1.12.** липиды;
- 6.1.13.** биогенные амины;
- 6.1.14.** аминокислоты;
- 6.1.15.** стероиды.

6.2. Анализ органических соединений в пищевой промышленности

Опишите методы выделения, качественного и количественного анализа указанных органических соединений – нутриентов и ксенобиотиков – в сырье и готовой пищевой продукции.

- 6.2.1.** белки, определение биологической ценности белков;
- 6.2.2.** жиры, полиненасыщенные кислоты, *транс*-изомеры жирных кислот;
- 6.2.3.** углеводы;
- 6.2.4.** органические кислоты (винная, хинная, янтарная, яблочная, фумаровая, лимонная, молочная, уксусная, пропионовая);
- 6.2.5.** гистамин;
- 6.2.6.** аллергены (глютен, орехи, молочный белок, рыба, соевый белок, яйцо);
- 6.2.7.** микотоксины;
- 6.2.8.** консерванты (бензойная, сорбиновая, пропионовая кислоты и их соли, парабены);
- 6.2.9.** красители (E110, E102, E123, E124, E122, E129);
- 6.2.10.** пестициды;
- 6.2.11.** полихлорированные бифенилы;
- 6.2.12.** антибиотики;
- 6.2.13.** гормоны и другие стимуляторы роста;
- 6.2.14.** полициклические ароматические углеводороды;
- 6.2.15.** нитрозоамины.

6.3. Анализ органических соединений в химической, нефтехимической промышленности

6.3.1. Опишите способы определения кислотности нефти и нефтепродуктов.

6.3.2. Опишите способы определения воды в маслах.

6.3.3. Опишите способы определения содержания общей серы в нефти и нефтепродуктах.

6.3.4. Опишите методы определения смолисто-асфальтеновых веществ.

6.3.5. Опишите методы определения содержания парафина в нефти и нефтепродуктах.

6.3.6. Опишите методы определения содержания непредельных и ароматических углеводородов в светлых нефтепродуктах

6.3.7. Опишите методы определения тетраэтилсвинца в бензинах.

6.3.8. Опишите способы определения стабильности масел против окисления.

6.3.9. Опишите методы анализа этилового спирта на содержание изопропанола, альдегидов.

6.3.10. Опишите способы определения кислотного и эфирного числа синтетических жирных кислот.

6.3.11. Опишите методы определения содержания сульфируемых веществ в ароматических продуктах нефтепереработки.

6.3.12. Опишите методы определения массовой доли формальдегида и метилового спирта в формалине.

6.3.13. Каковы технические требования к качеству карбамида и методы определения в нём массовой доли азота?

6.3.14. Каковы технические требования к качеству стирола и методы определения массовой доли стирола и наличия полимера.

6.3.15. Опишите методы определения свободного фенола в фенолформальдегидных смолах и изделиях на их основе.

Литература

1. Основы аналитической химии. В 2 кн. Кн. 1. Общие вопросы. Методы разделения. Под ред. Ю.А. Золотова. – М.: Высш. шк., 2004. 351 с.
2. Основы аналитической химии. В 2 кн. Кн. 2. Методы химического анализа. Под ред. Ю.А. Золотова. – М.: Высш. шк., 2004. 503 с.
3. Матасова С.А. Органический анализ : учеб.-метод. пособие / С. А. Матасова. – Томск: ЛМА ТГУ, 1987. 16 с.
4. Белянин Б.В., Эрих В.Н. Технический анализ нефтепродуктов и газа. Л.: Химия, 1975. 336 с.
5. Годовская К.И., Живова Е.И. Сборник задач по техническому анализу. М.: Высш. школа, 1976. 208 с.
6. Химический анализ лекарственных растений. Под ред. Гринкевич Н.И., Сафронич Л.Н. М.: Высш. школа, 1983. – 176 с.
7. Анализ пищевых продуктов: [учеб. пособие] / Н. В. Лакиза, Л. К. Неудачина. Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2015. 188 с.
8. Сборник ситуационных задач по фармацевтической химии: учебное пособие / Е.Ю. Авдеева [и др.]. Томск: Изд-во СибГМУ, 2021. 76 с.
9. Щербина А.Э., Матусевич Л.Г., Сенько И.В. Органическая химия. Задачи и упражнения: учеб. пособие. Минск: Новое знание, 2007. 304 с.

Содержание

| | |
|---|----|
| Введение. Методические рекомендации по использованию пособия..... | 3 |
| I. Исторический экскурс..... | 7 |
| II. Отбор и подготовка пробы к анализу. Методы маскирования, концентрирование и разделение органических соединений..... | 8 |
| III. Качественный элементный и функциональный анализ..... | 11 |
| IV. Количественный элементный и функциональный анализ..... | 21 |
| V. Инструментальные методы анализа органических соединений..... | 27 |
| VI. Анализ некоторых важных групп органических соединений..... | 31 |
| Литература..... | 34 |

Издание подготовлено в авторской редакции.

Подписано в печать 25.02.2025 г.

Отпечатано на оборудовании Издательства Томского государственного университета,
634050, г. Томск, пр. Ленина, 36, тел. (3822) 529-849. E-mail: rio.tsu@mail.ru
Заказ 6220. Тираж 30 экз.