

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ
Учреждение образования
«Витебский государственный технологический университет»

**Химия (раздел «Органическая химия и химия
высокомолекулярных соединений»)**

Лабораторный практикум для студентов специальностей
1-50 01 01 «Производство текстильных материалов»,
1-50 02 01 «Производство одежды, обуви и кожгалантерейных изделий»,
1-54 01 01 «Метрология, стандартизация и сертификация»,
направления специальности 1-54 01 01-04 «Метрология, стандартизация и
сертификация (лёгкая промышленность)»

Витебск
2020

УДК 677.027.(07)

Составители:

В. Ю. Сергеев, Н. Н. Ясинская

Рекомендовано к опубликованию редакционно-издательским советом УО «ВГТУ», протокол № 9 от 27.11.2019.

Химия (раздел «Органическая химия и химия высокомолекулярных соединений») : лабораторный практикум / сост. В. Ю. Сергеев, Н. Н. Ясинская. – Витебск : УО «ВГТУ», 2020. – 93 с.

В лабораторном практикуме представлены методические рекомендации для самоподготовки к занятиям, методические рекомендации, необходимые для выполнения лабораторных занятий для студентов специальностей: 1-50 01 01 «Производство текстильных материалов», 1-50 02 01 «Производство одежды, обуви и кожгалантерейных изделий», 1-54 01 01 «Метрология, стандартизация и сертификация», направления специальности 1-54 01 01-04 «Метрология, стандартизация и сертификация (лёгкая промышленность)».

УДК 677.027.(07)

© УО «ВГТУ», 2020

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ЗАНЯТИЕ 1. Строение органических соединений и их классификация. Электронное строение химической связи	6
ЗАНЯТИЕ 2. Алканы. (Предельные или насыщенные углеводороды, парафины)	15
Лабораторная работа 1. Получение и реакционная способность алканов	19
ЗАНЯТИЕ 3. Алкены. (Этиленовые углеводороды, олефины)	20
Лабораторная работа 2. Получение и реакционная способность алкенов	23
ЗАНЯТИЕ 4. Ацетиленовые углеводороды (алкины)	24
Лабораторная работа 3. Получение ацетилена и его реакционная способность	27
ЗАНЯТИЕ 5. Спирты (алкоголи)	28
Лабораторная работа 4. Реакционная способность спиртов	31
ЗАНЯТИЕ 6. Альдегиды и кетоны	33
Лабораторная работа 5. Реакционная способность альдегидов и кетонов	37
ЗАНЯТИЕ 7. Карбоновые кислоты и их производные	39
Лабораторная работа 6. Реакционная способность карбоновых кислот	43
ЗАНЯТИЕ 8. Гидроксикислоты (оксикислоты)	45
Лабораторная работа 7. Реакционная способность гидроксикислот	49
ЗАНЯТИЕ 9. Моносахариды	50
Лабораторная работа 8. Реакционная способность моносахаридов	53
ЗАНЯТИЕ 10. Азотсодержащие соединения жирного ряда	54
Лабораторная работа 9. Химические свойства мочевины и α -аминокислот	58
ЗАНЯТИЕ 11. Ароматические углеводороды и их галоген-, нитро- и сульфопроизводные	60
Лабораторная работа 10. Реакционная способность ароматических углеводородов	64
ЗАНЯТИЕ 12. Фенолы. Ароматические спирты, альдегиды и кетоны, кислоты	66
Лабораторная работа 11. Реакционная способность фенола. Качественная реакция на фенолы	71
ЗАНЯТИЕ 13. Ароматические амины	72
Лабораторная работа 12. Реакционная способность ароматических аминов	76
ЗАНЯТИЕ 14. Карбоцепные полимеры	77
Лабораторная работа 13. Предварительные испытания карбоцепных полимеров	78
ЗАНЯТИЕ 15. Гетероцепные полимеры	81

Лабораторная работа 14. Распознавание волокон путём проведения пробных опытов на образцах известного состава	83
ЗАНЯТИЕ 16. Цепная полимеризация	86
Лабораторная работа 15. Синтез полимеров методом полимеризации (полимеризация в массе или блоке)	88
ЗАНЯТИЕ 17. Растворы полимеров	90
Лабораторная работа 16. Влияние природы растворителя на скорость набухания полимера	91

Витебский государственный технологический университет

ВВЕДЕНИЕ

Изучение основ органической химии и химии высокомолекулярных соединений является важнейшим этапом в подготовке инженеров-технологов лёгкой промышленности. Это связано с тем, что практически все сырье: ткани, нити, кожа, мех, фурнитура и т. д. представляют собой натуральные или синтетические органические продукты. В технологических процессах используются различные органические соединения, позволяющие улучшить товарный вид и качество выпускаемых изделий. На основе ВМС перерабатываются в изделия различные волокна и ткани, прокладочные и нетканые материалы, искусственные и синтетические кожи. В технологических процессах используют ряд клеев-растворов, клеев-расплавов, клеевые плёнки, появился новый тип нанесения рисунка – переводная термопечать, радиационная обработка тканей и т. д. Для правильного понимания технологических процессов, связанных с увлажнением и сушкой, механическим растяжением и склеиванием, необходимы знания таких свойств полимеров, как адгезия, гидрофильность и гидрофобность, усадочность, теплопроводность, механическая прочность, эластичность, пластичность, термостойкость и др. Поэтому инженер лёгкой промышленности должен иметь хорошую подготовку в области органической химии и химии высокомолекулярных соединений.

Кроме того, знания органической химии необходимы при изучении таких дисциплин, как «Текстильное и обувное материаловедение», «Химизация технологических процессов».

Для лучшего сочетания теории и практики к лабораторному занятию необходима подготовка. Для этого студент обязан изучить теоретические основы соответствующего раздела химии, ответить на вопросы и выполнить предложенные задания. Это не только углубляет полученные знания, но и дает возможность студенту сделать самооценку своей подготовки.

Выполнение лабораторных работ позволяет закрепить теоретические знания, приобрести экспериментальные навыки, умения пользоваться приборами, соблюдать правила техники безопасности, составлять таблицы, строить графики и т. д.

Лабораторный практикум по курсу «Химия (раздел «Органическая химия и химия высокомолекулярных соединений»)» содержит методики доступных и легко воспроизводимых опытов в химической лаборатории, которые позволяют ознакомиться с важнейшими классами органических веществ и полимерами, способами их получения, свойствами и их применением. Целью курса является формирование системных знаний о закономерностях химического поведения важнейших классов органических соединений в зависимости от их строения и умение прогнозировать свойства отдельных представителей этих классов, необходимые для решения возникающих химических проблем в технологических процессах.

ЗАНЯТИЕ 1.

Строение органических соединений и их классификация. Электронное строение химической связи

Органическая химия – химия соединений углерода

Строение органических соединений изображают с помощью формул. Различают следующие виды формул: 1) *эмпирическая* – показывает низшее целочисленное соотношение различных атомов в молекуле, например: CH_3 (этан C_2H_6); CH_2O (уксусная кислота $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$); 2) *молекулярная (брутто-)* – показывает истинное число различных атомов в молекуле: C_2H_6 (этан); C_2H_4 (этилен); $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ (уксусная кислота); 3) *структурная* – отражает не только вид и число атомов в молекуле, но и порядок связи между атомами (строение).

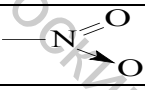
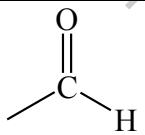
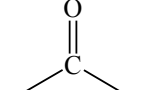
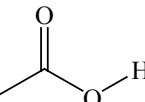
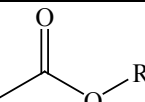
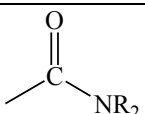
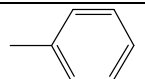
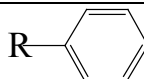


Рисунок 1.1 – Классификация органических соединений

Функциональная группа – атом или группа атомов, которые определяют принадлежность соединения к определенному классу и отвечают за его химические свойства.

В зависимости от природы функциональной группы производные углеводородов делят на классы, представленные в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Основные функциональные группы и соответствующие им классы органических соединений

Группа	Название группы (в префиксе)	Название класса	Общая формула
-F, -Cl, -Br, -I (-Hal)	Галоген-	Галоген-производные	R-Hal
-OH	Гидрокси-	Спирты Фенолы	R-OH Ar-OH
-SH	Меркапто-	Меркаптаны	R-SH
-OR	Алкокси-	Простые эфиры	R-O-R ¹
-N=O	Нитрозо-	Нитрозосоединения	R-N=O
	Нитро-	Нитросоединения	R-NO ₂
-NH ₂	Амино-	Амины(первичные)	R-NH ₂
	Формил-	Альдегиды	R-CH=O
	Оксо- (кето-)	Кетоны	R-C(O)-R ¹
	Карбокси-	Карбоновые кислоты	R-C(O)OH
	Алкоксикарбонил-	Сложные эфиры	R-C(O)OR ¹
	Карбомоил-	Амиды	R-C(O)NR ₂ ¹
-C≡N	Циано-	Нитрилы	R-C≡N
-CH=CH ₂	Винил-	Алкены	R ₁ R ₂ C=CR ₃ R ₄
-C≡CH	Этинил-	Алкины	R ₁ C≡CR ₂
	Фенил-	Ароматические углеводороды	R- 

Номенклатура органических соединений

Номенклатурой называют совокупность правил, по которым образуются названия соединений. Пользуясь этими правилами, можно построить название любого органического соединения. При этом должен соблюдаться важный принцип: *каждому названию должно соответствовать одно соединение*. В органической химии применяют несколько систем номенклатур, основные из них – *тривиальная, рациональная и систематическая*.

Тривиальная номенклатура

Представляет собой систему исторически сложившихся названий, применяемых до настоящего времени. Эти названия не отражают строение

молекул и зачастую связаны с источником выделения органического соединения (муравьиная кислота, яблочная кислота), окраской (метилоранж, малахитовый зеленый), способом получения (ацетон, фенолфталеин) и пр.

Для рассмотрения *научных номенклатур* – рациональной и номенклатуры ИЮПАК – следует усвоить некоторые базовые понятия и термины, используемые при составлении названий.

Гомологический ряд – ряд близких по строению и химическому поведению соединений, каждый последующий (высший) член которого отличается от предыдущего (низшего) на одну группу CH_2 . Ниже приведен гомологический ряд **алканов**:

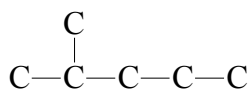
Формула	Название
CH_4	Метан
CH_3CH_3 (C_2H_6)	Этан
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ (C_3H_8)	Пропан
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ (C_4H_{10})	Бутан
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ (C_5H_{12})	Пентан
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ (C_6H_{14})	Гексан
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ (C_7H_{16})	Гептан
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$ (C_8H_{18})	Октан
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$ (C_9H_{20})	Нонан
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_3$ ($\text{C}_{10}\text{H}_{22}$)	Декан

Общая формула гомологического ряда – формула, которая отражает молекулярную формулу каждого члена гомологического ряда при определенном значении числа атомов углерода, которое выражается индексом n ($n=1,2,3$ и т. д.). Например, $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ – общая формула гомологического ряда алканов, при $n=1$, получаем CH_4 – метан.

Углеродный скелет (углеродная цепь) – последовательность связывания атомов углерода в молекуле.

Нормальный углеродный скелет – линейная цепочка связанных последовательно друг с другом атомов углерода: $\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}$.

Разветвленный углеродный скелет – цепочка связанных последовательно друг с другом атомов углерода, имеющая ответвления:



В углеводородной цепи атомы углерода, связанные с одним атомом углерода, называются первичными, с двумя – вторичными, с тремя – третичными, с четырьмя – четвертичными.

Алкильная группа (углеводородный радикал) – фрагмент, который остается после удаления атома водорода из молекулы алкана. В качестве общего символа для обозначения алкильной группы принята латинская буква **R** (табл. 1.2).

Таблица 1.2 – Названия некоторых алкильных групп

Структурная формула группы	Название и краткое обозначение
CH_3-	Метил
CH_3-CH_2-	Этил
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	Пропил
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Изопропил
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	Бутил
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Втор-Бутил
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Изобутил
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	Трет-Бутил
$\text{CH}_2=\text{CH}-$	Винил, этенил
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-$	Аллил
C_6H_5-	Фенил
$\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-$	Толил (о-, м-, п-)
$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-$	Бензил

Первичный углеводородный радикал – углеводородный радикал со свободной валентностью на первичном атоме углерода (этил-, пропил, бутил-, изобутил- и др.).

Вторичный углеводородный радикал – углеводородный радикал со свободной валентностью на вторичном атоме углерода (изопропил, вторбутил- и др.).

Третичный углеводородный радикал – углеводородный радикал со свободной валентностью на третичном атоме углерода (*трет-*бутил- и др.).

Рациональная номенклатура – это номенклатура, за основу названия в которой принимают название наиболее простого (чаще первого, реже второго) члена гомологического ряда. Все остальные соединения рассматривают как его производные, образованные замещением в нем атомов водорода алкильными группами, атомами или функциональными группами.

Чтобы назвать соединение по рациональной номенклатуре, необходимо:

- 1) определить класс называемого соединения;
- 2) выбрать *основу* названия;
- 3) перечислить окружающие *основу* заместители по степени их усложнения, при этом одноименные радикалы группировать с префиксами *ди-*, *три-* и *тетра-*;

- 4) составить название, начиная с названия заместителей от более простых к более сложным и заканчивая названием основы.

Умножающие префиксы – приставки ди-, три-, тетра- и т. д., применяемые для обозначения числа одинаковых заместителей (или кратных связей).

Пример:

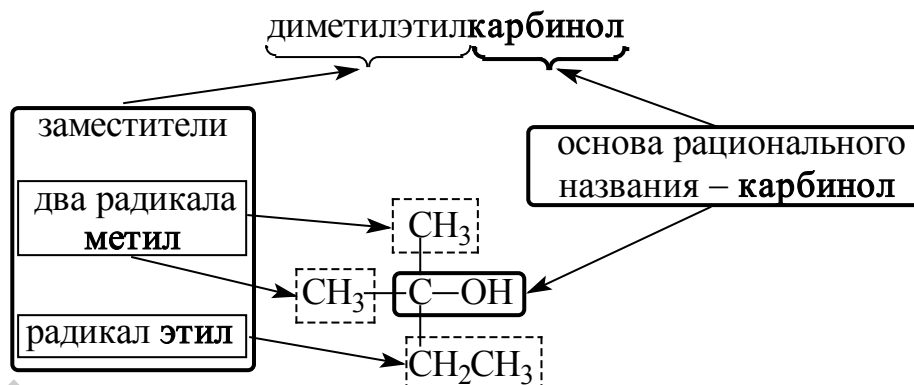


Таблица 1.3 – Основы рациональных названий и окончаний по систематической номенклатуре основных классов органических соединений

Класс соединений	Общая структурная формула	Основа рациональных названий	Название основы по рациональной номенклатуре	Суффикс функции по ИЮПАК
Алканы	$R-CH_2-CH_2-R^1$	$\begin{array}{c} \\ -C- \\ \end{array}$	Метан	-ан
Алкены	$\begin{array}{c} R^1 \quad R^2 \\ \diagdown \quad / \\ C=C \\ / \quad \diagdown \\ R^3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \diagdown \quad / \\ C=C \\ / \quad \diagdown \end{array}$	Этилен	-ен
Алкины	$R-C \equiv C-R^1$	$-C \equiv C-$	Ацетилен	-ин
Арены			Бензол	Бензол
Спирты	$R-OH$	$\begin{array}{c} \\ -C-OH \\ \end{array}$	Карбинол	+ ол
Альдегиды	$R-C \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow H \end{array}$	$\begin{array}{c} \\ -C-C \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow H \end{array} \\ \end{array}$	Уксусный альдегид	+ аль
Кетоны	$R-C \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow R^1 \end{array}$	$\begin{array}{c} \diagdown \quad / \\ C=O \end{array}$	Кетон	+ он
Кислоты	$R-C \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow OH \end{array}$	$\begin{array}{c} \\ -C-C \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow OH \end{array} \\ \end{array}$	Уксусная кислота	+ овая кислота
Амины	$R^1-N \begin{array}{c} R^2 \\ \\ R^3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \\ -N- \\ \end{array}$	Амин	амин

Систематическая номенклатура ИЮПАК – является наиболее общепризнанной и универсальной. Систематические названия составлены из слов, специально созданных или выбранных для описания структурных особенностей соединения.

Чтобы назвать соединение по номенклатуре ИЮПАК, нужно:

1) выбрать родоначальную структуру, которой может быть углеродная цепь или цикл, включающие старшую группу;

2) выявить все имеющиеся в соединении функциональные группы и среди них – старшую, название которой отражается суффиксом в конце названия соединения; все остальные группы называют в виде префиксов (приставок);

3) обозначить ненасыщенность соответствующим суффиксом (-ен или -ин), а также префиксом (дегидро-, тетрагидро- и др.);

4) пронумеровать главную цепь, придавая старшей группе наименьший из возможных номеров (локантов);

5) перечислить префиксы (приставки) в алфавитном порядке (при этом умножающие приставки ди-, три- и т. д. не учитываются);

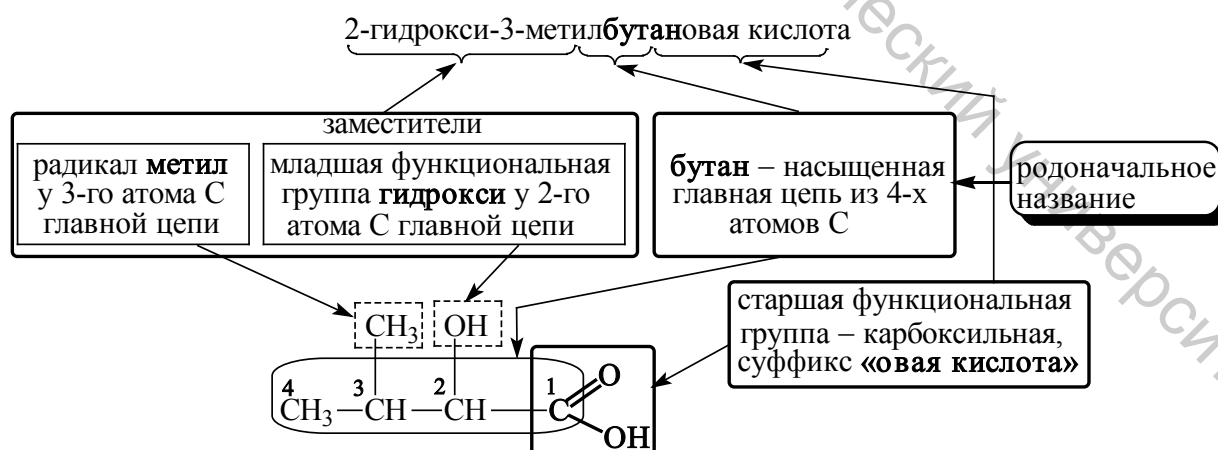
б) составить полное название соединения согласно схеме:



Ряд старшинства групп (в порядке уменьшения):

$-\text{COOH} > -\text{HSO}_3 > -\text{CHO} > \text{C}=\text{O} > -\text{OH} > -\text{NH}_2 > -\text{C}=\text{C}- > -\text{C}\equiv\text{C}- > \text{R, Br, I, Cl, F, N}=\text{O, NO}_2, -\text{N}=\text{N}-$. Среди последних групп старшинство определяют по алфавиту.

Пример:



Корни родоначальных названий в зависимости от длины цепи углеродных атомов представлены в таблице 1.4.

Таблица 1.4 – Корни родоначальных названий в зависимости от длины цепи углеродных атомов

Число атомов С	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Р-ан (-ен, -ин)	мет	эт	проп	бут	пент	гекс	гепт	окт	нон	дек*

* Для алкенов и алкинов трансформируется в «дец».

При записи названия вещества цифры от букв отделяют дефисами (-), а цифры от цифр – запятыми. Заместители в префиксе перечисляют в алфавитном порядке языка, на котором строят название, независимо от их старшинства.

В состав главной цепи в ациклических молекулах обязательно должна входить старшая функциональная группа. Главная цепь должна содержать наибольшее число заместителей, максимальное количество кратных связей и должна быть наиболее длинной и наиболее разветвленной.

Если в цепи имеются двойная и тройная связи, то при их одинаковой удаленности от начала цепи предпочтение при нумерации отдается двойной связи.

Следует подчеркнуть, что ненасыщенность (присутствие двойной или тройной углерод-углеродных связей) указывается заменой суффикса (-ан на -ен или -ин), а старшая функциональная группа – прибавлением соответствующего суффикса, обозначающего старшую группу.

Вопросы для самоподготовки

1. Определение органической химии и её роль в текстильной и лёгкой промышленности.

2. Теория строения органических соединений А.М. Бутлерова и её развитие на современном этапе. Понятия: первичный, вторичный, третичный и четвертичный атомы углерода.

3. Классификация органических соединений. Функциональная группа и строение углеродного скелета как классификационные признаки органических соединений. Основные классы органических соединений.

4. Номенклатура органических соединений: тривиальные или эмпирические названия; рациональная (радикально-функциональная) и заместительная (систематическая, международная, ИЮПАК) номенклатура.

5. Типы химических связей в органических соединениях: электровалентная, ковалентная, донорно-акцепторная, семиполярная и водородная связи. Понятие о гибридизации. Валентные состояния атома углерода.

6. Ковалентные σ - и π -связи. Строение одинарных (C-H, C-C, C-Cl), двойных (C=C, C=O, C=N) и тройных (C \equiv C, C \equiv N) связей, их основные характеристики (длина, энергия, полярность, поляризуемость, валентный угол).

7. Взаимное влияние атомов в молекулах органических соединений и способы его передачи. Индуктивный и мезомерный эффекты, условия их проявления, знаки эффектов функциональных групп. Электронодонорные и электроноакцепторные заместители.

8. Классификация органических реакций (присоединение, замещение, отщепление, перегруппировка). Понятие о механизмах реакций – ионные (электрофильные и нуклеофильные) и свободнорадикальные. Строение промежуточных активных частиц (карбокатионов, карбанионов, свободных радикалов).

Техника безопасности

При выполнении лабораторных опытов каждый студент **обязан соблюдать меры предосторожности при работе в химической лаборатории:**

1. Все лабораторные опыты проводить с малыми количествами химических веществ, строго соблюдая методику опыта, что снижает опасность работы.

2. Категорически запрещается пробовать любые химические вещества на вкус, брать их руками. Нюхать вещества нужно осторожно, направляя движением руки воздух от отверстия пробирки к носу.

3. Для опытов использовать только сухие чистые пробирки.

4. Нагревать пробирки следует постепенно, закрепив пробирку в держателе и держа её в наклонном положении. Не направлять отверстие пробирки на себя или в сторону соседа.

5. Все работы с концентрированными кислотами и щелочами проводить в вытяжном шкафу. Не допускать попадания их на кожу и слизистые оболочки во избежание ожога.

6. Опыты с легковоспламеняющимися и летучими жидкостями (эфир, бензол, высшие спирты, ацетон, этилацетат) проводить в вытяжном шкафу вдали от открытого огня и включенных электроплиток. Во избежание отравления не вдыхать пары летучих веществ.

7. Осторожно обращаться с токсичными веществами (бензол, толуол, фенол, анилин, бензальдегид, гидроксиламин). Не вдыхать их пары, избегать попадания на кожу.

8. Не выливать концентрированные кислоты, щелочи и реакционные смеси в раковину, собирать их в склянку для слива.

9. При несчастных случаях следует поставить в известность преподавателя, использовать аптечку первой помощи в лаборатории или обратиться к врачу.

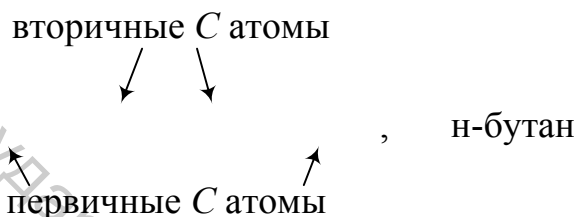
Контрольные вопросы

1. Какие органические соединения называются углеводородами (УВ) и их производными?

ЗАНЯТИЕ 2. Алканы. (Предельные или насыщенные углеводороды, парафины)

Алканы – ациклические углеводороды линейного или разветвленного строения, содержащие только простые связи и образующие гомологический ряд общей формулы C_nH_{2n+2} . В таблице 2.1 даны формулы и названия некоторых неразветвленных алканов: первые члены ряда (C_1 - C_4) имеют тривиальные названия. Названия остальных гомологов образованы от греческих и латинских числительных.

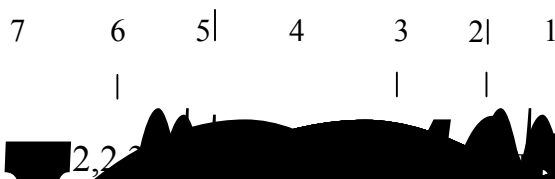
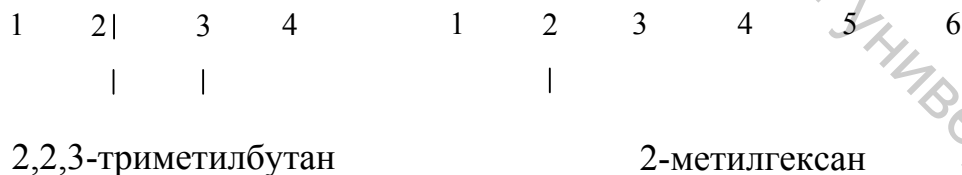
Углеводороды неразветвленного строения называются **нормальными**: в их молекулах имеются только **первичные** и **вторичные** атомы углерода.



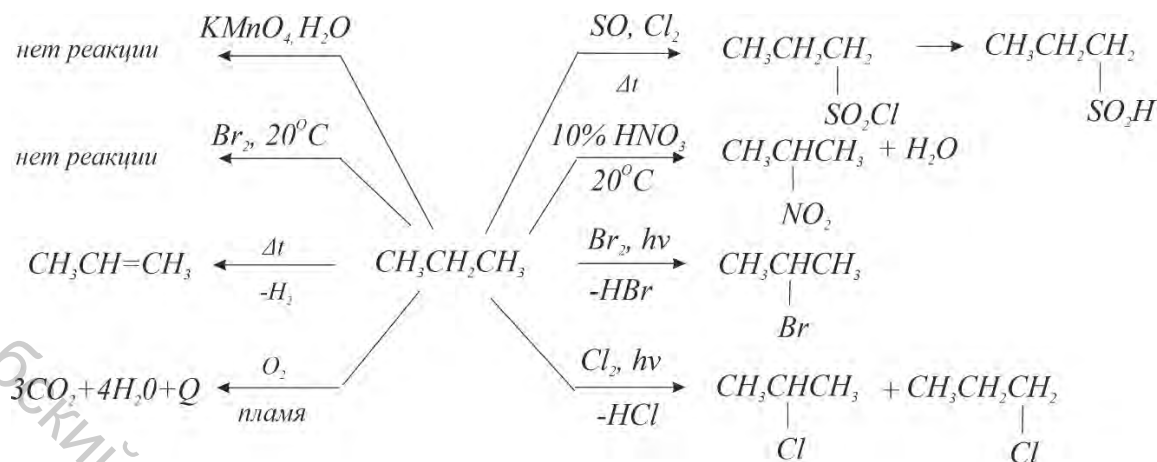
Изоалканы содержат, кроме первичных и вторичных, еще и **третичные** и (или) **четвертичные** атомы углерода.



Ниже даны примеры названий по систематической номенклатуре ряда разветвленных алканов.



Реакции алканов



Вопросы для самоподготовки

1. Предельные углеводороды, общая формула, гомологический ряд.
2. Изомерия. Понятие об алкильных радикалах.
3. Номенклатура: тривиальная (эмпирическая), рациональная и заместительная (систематическая, международная, ИЮПАК).
4. Способы получения алканов: переработка нефти и природного газа; гидрирование ненасыщенных углеводородов; восстановление галогеналкилов; синтез Вюрца; сплавление солей карбоновых кислот с гидроксидом натрия.
5. Физические свойства (переход количественных изменений в качественные).
6. Природа и характеристика связей в молекуле алкана.
7. Общие представления о химических свойствах алканов. Реакции замещения: галогенирование, нитрование по Коновалову, сульфирование и сульфохлорирование. Правило замещения. Механизм реакции замещения. Реакции отщепления: дегидрирование, крекинг нефти. Окисление алканов.

Индивидуальные задания для самоконтроля

Вариант 1

1. Напишите структурные формулы изомеров пентана и назовите их по рациональной и заместительной номенклатурам. Укажите первичные, вторичные и третичные атомы углерода.
2. Напишите структурные формулы углеводородов и назовите их по заместительной номенклатуре:
 - а) диметилэтилметан;
 - б) метилизопропилизобутилметан.
3. Напишите уравнения, укажите условия реакций получения 2-метилпентана:
 - а) из алкена;
 - б) восстановлением галогеналкила;
 - в) из соли карбоновой кислоты.

Вариант 4

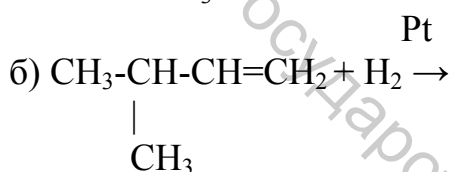
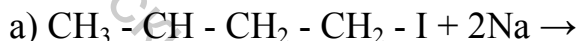
1. Напишите структурные формулы всех изомеров октана, содержащих два третичных и три третичных атома углерода. Назовите их по рациональной и заместительной номенклатурам.

2. Напишите структурные формулы соединений и назовите их по заместительной номенклатуре:

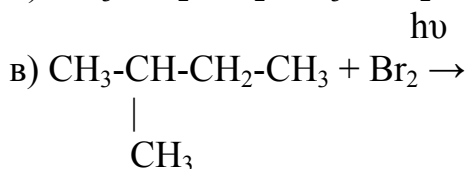
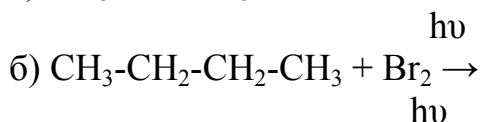
а) тетраметилметан,

б) диэтилизобутилметан

3. Назовите реакции и укажите условия их протекания и названия образующихся продуктов:



4. Напишите уравнения реакций, укажите, какой атом водорода замещается легче и почему? Назовите образующиеся продукты:



Вариант 5

1. Напишите структурные формулы, назовите их по рациональной номенклатуре и укажите, какие среди них будут гомологами:

а) 2,2,3-триметил-пентан; б) 2,3-диметилпентан; в) 3,3-диметилпентан.

2. Напишите структурные формулы, назовите их по заместительной номенклатуре и укажите в их составе число вторичных атомов:

а) триметил-изобутилметан; б) метилэтилвторбутилметан.

3. Напишите уравнения реакций и назовите исходные вещества, необходимые для получения тетраметилметана:

а) восстановлением галогеналкила; б) реакцией Вюрца; в) сплавлением соли карбоновой кислоты с NaOH.

4. Напишите уравнения реакций и укажите условия их протекания для 2,3,3-триметилпентана. Укажите, какой атом водорода будет легче подвергаться замещению и почему?

а) хлорирование; б) нитрование по Коновалову; в) сульфохлорирование.

Лабораторная работа 1. Получение и реакционная способность алканов

Опыт 1. Получение метана сплавлением ацетата натрия со щёлочью и изучение его свойств: горение, бромирование, окисление.

В сухую пробирку поместите на высоту 1 см приготовленную смесь ацетата натрия (CH_3COONa) и натронной извести ($\text{NaOH} + \text{Ca}(\text{OH})_2$). Закройте пробирку пробкой с газоотводной трубкой. В штативе подготовьте 2 пробирки: в одну налейте 1 мл 0,31 % раствора KMnO_4 , в другую – 1 мл 3,4 % раствора бромной воды ($\text{Br}_2(\text{H}_2\text{O})$).

Пробирку со смесью закрепите в пробиркодержателе в горизонтальном положении, прогрейте её на спиртовке, а затем нагревайте. Конец газоотводной трубки поместите поочерёдно в пробирку с раствором KMnO_4 , а затем – с раствором бромной воды. Наблюдается выделение пузырьков газа. При этом розовый раствор KMnO_4 и жёлтый раствор бромной воды не обесцвечиваются. Конец газоотводной трубки осушите фильтровальной бумагой и подожгите выделяющийся газ у отверстия газоотводной трубки. Обратите внимание, что метан горит несветящимся пламенем.

Техника безопасности

1. При нагревании пробирки не касайтесь фитиля спиртовки.
2. Прежде чем окончить нагревание смеси, необходимо вынуть конец газоотводной трубки из раствора, иначе засосёт раствор в пробирку с реакционной смесью, и пробирка треснет.

Вопросы

1. Напишите схему реакции получения метана нагреванием ацетата натрия с гидроксидом натрия.
2. Напишите уравнение горения метана. Сделайте вывод о реакционной способности метана.

Опыт 2. Бромирование и окисление гомологов метана.

В 1 пробирку налейте 0,5 мл раствора бромной воды, во 2 – столько же раствора KMnO_4 , затем в каждую пробирку прибавьте по 2–3 капли гексана и встряхните.

Вопросы

1. Исчезает ли окраска, обусловленная бромом и KMnO_4 .
2. Сделайте вывод о реакционной способности алканов.

ЗАНЯТИЕ 3. Алкены. (Этиленовые углеводороды, олефины)

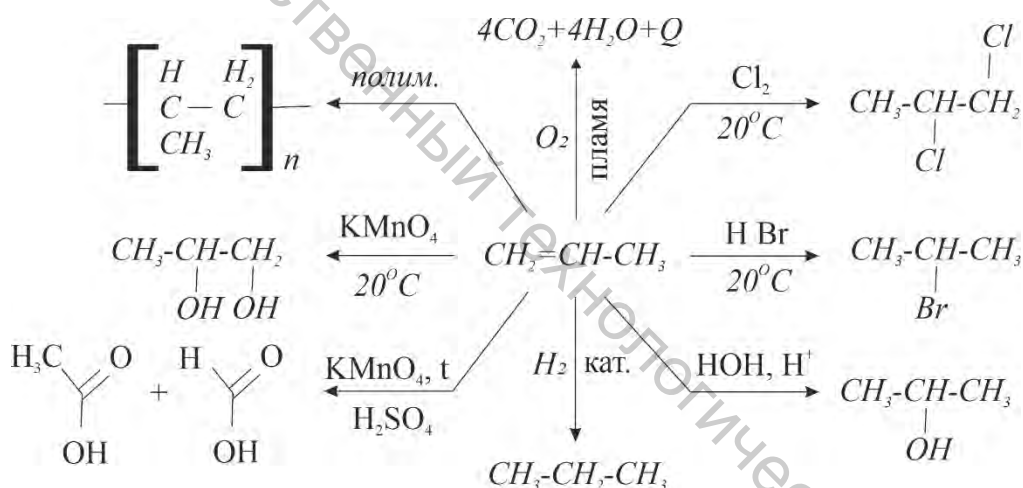
Алкены – ненасыщенные углеводороды, содержащие двойную связь и образующие гомологический ряд общей формулы C_nH_{2n} , родоначальником которого является этилен $\text{CH}_2=\text{CH}_2$. Поэтому их иногда называют этиленовыми. Тривиальное название алкенов – олефины.

По систематической номенклатуре название алкена образуется из названия соответствующего алкана заменой окончания **ан** на **ен**.

$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ бутен-2 (этилэтилен)

$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$ бутен-2 (симм. диметилэтилен)

Химические свойства алкенов



Правило Марковникова: при присоединении несимметричных реагентов (галогеноводорода, воды и т. д.) к несимметричному алкену протон реагента преимущественно присоединяется к более гидрированному (имеющему большее число атомов водорода) атому углерода.

Вопросы для самоподготовки

1. Этиленовые углеводороды (алкены). Общая формула. Гомологический ряд.
2. Изомерия: структурная (по строению углеродной цепи и положению двойной связи); пространственная (цис-транс-изомерия). Номенклатура: заместительная, рациональная и эмпирическая. Радикалы: винил, аллил.

3. Способы получения: дегидрирование алканов, дегидратация спиртов, дегидрогалогенирование галогеналкилов, крекинг нефти, неполное гидрирование алкинов.

4. Физические и химические свойства алкенов. Природа и характеристика π -связи, её реакционная способность. Реакции присоединения: водорода, галогенов, галогеноводородов, воды, хлорноватистой кислоты. Правило Марковникова. Электрофильный механизм присоединения. Окисление этиленовых углеводородов в мягких и жестких условиях, кислородом воздуха. Реакции полимеризации.

5. Применение этилена и продуктов полимеризации в народном хозяйстве.

Индивидуальные задания для самоконтроля

Вариант 1

1. Напишите структурные формулы, назовите их по рациональной номенклатуре и укажите, какие из них будут иметь пространственные изомеры:

а) 2-метилпентен-1; б) пентен-2; в) 4-метилгексен-2

2. Напишите уравнения реакций, объясните направление и механизм электрофильного присоединения:

а) $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_3 + \text{Br}_2 \rightarrow$

б) $\text{CH}_2 = \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3 + \text{HOCl} \rightarrow$

в) окисление бутен-1 кислородом воздуха в присутствии серебряного катализатора;

г) полимеризация пропена.

3. Осуществите превращения, назовите тип реакции, исходные, промежуточные и конечные продукты:



Вариант 2

1. Напишите уравнения реакций получения алкенов, укажите названия реакции и условия их проведения:

а) бутен-1 из моногалогеналкила; б) пропен из гексана; в) 2-метилбутен-2 из спирта.

2. Напишите уравнения реакций, объясните направление и механизм электрофильного присоединения:

а) пропен + $\text{Br}_2 \rightarrow$; б) 3-метилбутен-1 + $\text{HBr} \rightarrow$; в) полимеризация бутен-1.

3. Осуществите превращения, назовите тип реакции, условия их проведения:



Вариант 3

1. Дайте определения понятия «цис-, трансизомеры». Напишите структурные формулы цис-, трансизомеров для соединений:

а) $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_2\text{-CH}_3$ б) $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH-CH}_3$ в) $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_3$



2. Напишите уравнения реакций получения 2-метилбутен-2 из соответствующего:

а) алкана; б) вицинального дигалогеналкана; в) моногалогеналкила.

3. Осуществите превращение согласно схеме, укажите тип реакции и условия протекания:

→ 2,3-дибромбутан

октан → бутан → бутен-2 →

→ уксусная кислота.

Вариант 4

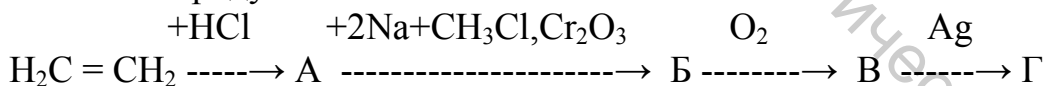
1. Напишите структурные формулы изомеров нормального гексена, отличающиеся положением двойной связи. Назовите их по рациональной и заместительной номенклатурам.

2. Напишите уравнения реакций, объясните направление и механизм электрофильного присоединения:

а) бромирование 2,3-диметилпентен-2; б) гидратация этена;

в) гидрохлорирование 3-метилбутен-1.

3. Осуществите превращения, назовите тип реакции, промежуточные и конечные продукты:



Вариант 5

1. Напишите уравнения реакций, их названия и условия получения:

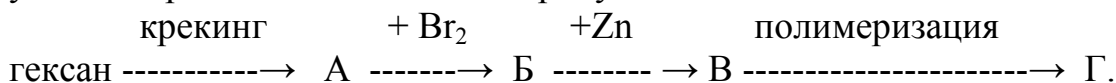
а) 2-метилпропена из спирта; б) бутен-1 из алкина; в) бутен-2 из 2-иод-бутана.

2. Напишите уравнения реакций, объясните направление и электрофильный механизм присоединения к бутен-1 следующих веществ:

а) H_2O в кислой б) HBr ; в) $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O}$.

среде;

3. Осуществите превращения согласно схеме, укажите тип реакции, условия протекания и названия продуктов:



Лабораторная работа 2. Получение и реакционная способность алкенов

Опыт 1. Получение этилена дегидратацией этилового спирта. Изучение свойств этилена: бромирование, окисление, горение.

В сухую пробирку налейте 3 мл серновинной кислоты, состоящей из равных количеств этилового спирта (C_2H_5OH) и серной кислоты (H_2SO_4). Бросьте 2–3 кипячительных камешка (для равномерного кипения реакционной смеси), закройте пробирку пробкой с газоотводной трубкой. В штативе подготовьте 2 пробирки: в одну налейте 1 мл 3,4 % раствора бромной воды, во вторую – 1 мл 0,31 % раствора $KMnO_4$ и 2 мл H_2O (разбавьте раствор). Пробирку с реакционной смесью закрепите в пробиркодержателе, прогрейте, а затем осторожно нагревайте.

Конец газоотводной трубки опустите в первую пробирку с бромной водой, а после обесцвечивания жёлтого раствора, опустите во вторую пробирку с раствором $KMnO_4$ и пропускайте этилен до изменения окраски раствора. Осушите конец газоотводной трубки фильтровальной бумагой и подожгите выделяющий газ.

Техника безопасности

1. Опыт проводите в вытяжном шкафу.
2. Нагревайте осторожно пробирку с реакционной смесью.
3. Отверстие пробирки с газоотводной трубкой при нагревании должно быть направлено от себя и от окружающих.

Вопросы

1. Напишите схему реакции внутримолекулярной дегидратации этилового спирта в присутствии концентрированной серной кислоты.
2. Напишите схему реакции бромирования этилена. Укажите тип реакции.
3. Почему реакция бромирования используется как качественная проба для обнаружения кратной связи между атомами углерода?
4. Напишите схему реакции окисления этилена раствором $KMnO_4$.
5. С учётом внешнего признака реакции окисления по Вагнеру (с раствором $KMnO_4$) в нейтральной среде укажите, как изменяется степень окисления марганца при восстановлении $KMnO_4$ до MnO_2 .
6. Напишите схему реакции горения этилена.

Опыт 2. Бромирование и окисление ненасыщенных соединений. Качественные реакции на кратную связь.

В первую пробирку налейте 1 мл 3,4 % раствора бромной воды, во вторую – 1 мл 0,31 % раствора $KMnO_4$ и 2 мл H_2O . Затем в каждую пробирку

добавьте 3–4 капли скипидара, встряхните содержимое пробирок. Скипидар содержит ненасыщенный углеводород $C_{10}H_{20}$ -пинен.

Вопросы

1. Напишите схемы реакций бромирования и окисления по Вагнеру (раствором $KMnO_4$) ненасыщенного соединения общей формулой $R-CH=CH_2$.
2. Какой структурный фрагмент в молекуле органического соединения можно обнаружить при обесцвечивании жёлтого раствора бромной воды и изменении цвета розового раствора $KMnO_4$ с выпадением бурого осадка MnO_2 ?
3. Укажите внешние признаки качественных реакций на кратную связь.

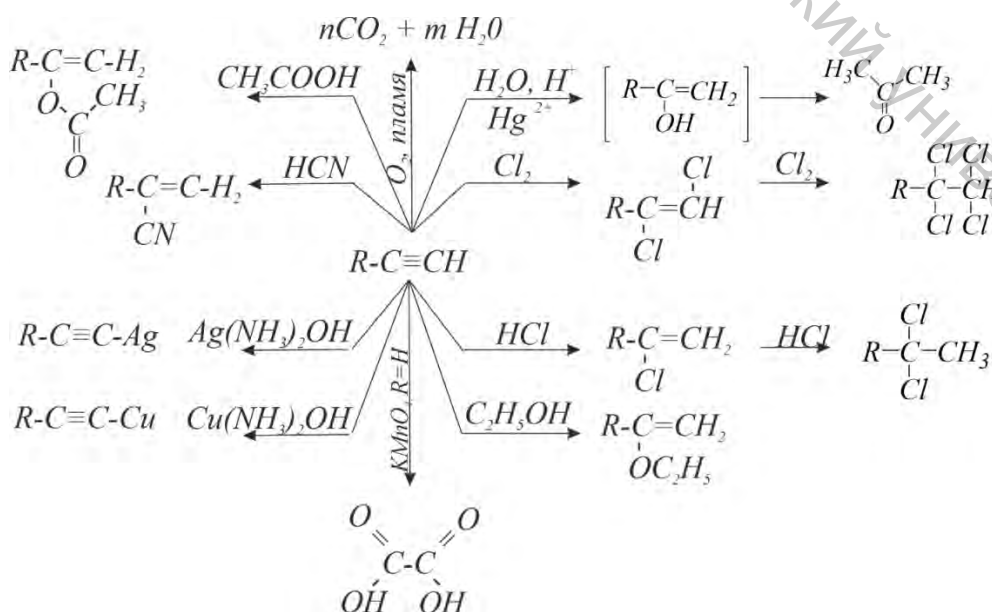
ЗАНЯТИЕ 4. Ацетиленовые углеводороды (алкины)

Алкины – ненасыщенные углеводороды, содержащие тройную связь $C \equiv C$ и образующие гомологический ряд общей формулы C_nH_{2n-2} .

По систематической номенклатуре названия алкинов образуются заменой окончания -ан на -ин в названиях соответствующих алканов. Ниже показаны примеры (тривиальные названия даны в скобках):



Химические свойства алкинов



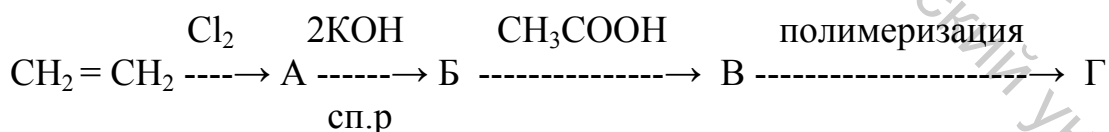
Вопросы для самоподготовки

1. Ацетиленовые углеводороды (алкины). Общая формула. Гомологический ряд.
2. Изомерия, номенклатура.
3. Способы получения ацетилена (из карбида кальция, из метана) и гомологов ацетилена (из дигалогеналканов и ацетиленидов).
4. Физические и химические свойства. Природа тройной связи и её реакционная способность. Реакции присоединения: водорода, галогенов, галогенводородов, воды (реакция Кучерова), синильной кислоты, спирта и карбоновых кислот. Реакции замещения атомов водорода при углероде с тройной связью (кислотные свойства). Окисление ацетилена и его гомологов.
5. Применение ацетилена и продуктов полимеризации его производных в промышленности.

Индивидуальные задания для самоконтроля

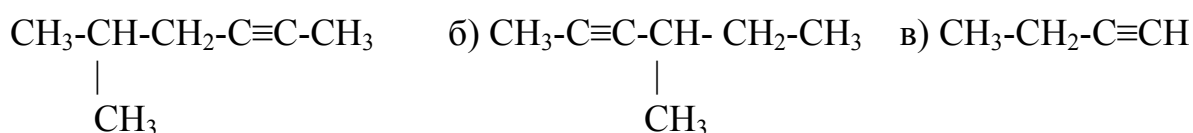
Вариант 1

1. Напишите структурные формулы изомерных алкинов состава C_5H_8 и дайте им названия по рациональной и заместительной номенклатурам.
2. Напишите уравнения реакций и укажите условия получения 2-пентина из:
а) ацетилена; б) алкена; в) дигалогенпроизводного.
3. Напишите уравнения реакций:
а) пропина с 2 моль брома; б) 2-пентина с водой;
в) ацетилена с пропионовой кислотой CH_3-CH_2-COOH .
4. Напишите уравнения последовательно протекающих реакций и назовите промежуточные и конечные продукты:



Вариант 2

1. Назовите по рациональной и заместительной номенклатурам следующие углеводороды:

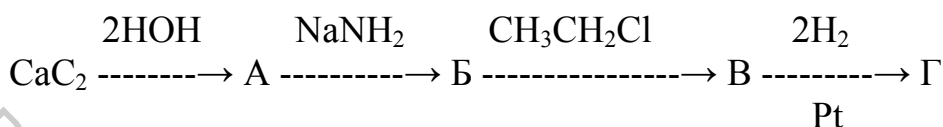


Укажите, какие из них будут изомерами.

2. Какие ацетиленовые углеводороды могут быть получены из: а) 2,3-дибромбутана; б) $CH_3-CH_2-CHCl_2$; в) 1-бутена?

3. Напишите уравнения реакций 2-пентина: а) с бромоводородом (2 моль); б) с уксусной кислотой $\text{CH}_3\text{-COOH}$; в) гидрирования.

4. Напишите уравнения последовательно протекающих реакций и назовите промежуточные и конечные продукты:



Вариант 3

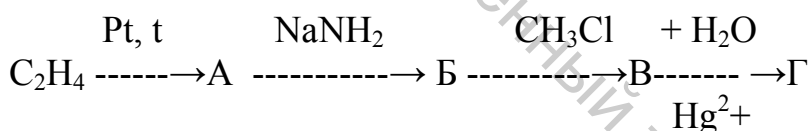
1. Напишите структурные формулы и назовите по другой номенклатуре:

а) этилизопропилацетилен; б) 2-метил-3-гексин; в) третбутилацетилен.

2. Получите ацетилен 3 способами: а) из карбида кальция; б) из метана; в) из дигалогеналкана.

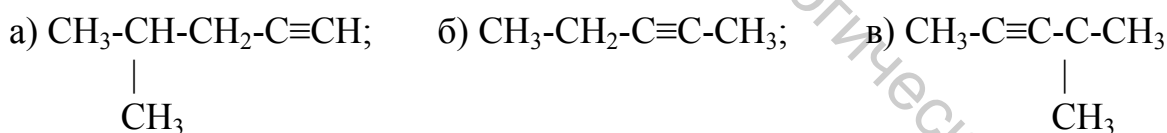
3. Напишите для 3,3-диметил-1-пентина уравнения реакций: а) с метиловым спиртом; б) с уксусной кислотой; в) с аммиачным раствором оксида серебра $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$.

4. Напишите уравнения последовательно протекающих реакций и назовите промежуточные и конечные продукты:



Вариант 4

1. Назовите по рациональной и заместительной номенклатурам следующие углеводороды:



Укажите, изомерами или гомологами они являются.

2. Получите 2-бутин тремя способами: а) из ацетилена; б) из алкена; в) из дигалогеналкана.

3. Напишите уравнения реакций: а) тримеризации ацетилена; б) гидратации пропина; в) бромирования 2-бутина.

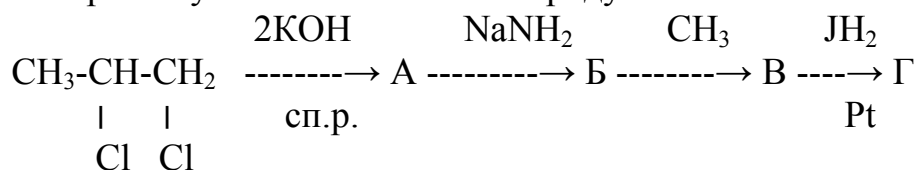
Вариант 5

1. Напишите структурные формулы следующих углеводородов и дайте названия по другой номенклатуре: а) метилбутилацетилен; б) 4-метил-2-гексин; в) диизопропилацетилен.

2. Напишите уравнения реакций получения изопропилацетилена: а) из ацетилена; б) из алкена; в) из дигалогенпроизводного.

3. Напишите уравнения реакций: а) димеризации ацетилена; б) гидратации этилацетилена; в) окисления ацетилена водным раствором KMnO_4 .

4. Напишите уравнения последовательно протекающих реакций и назовите промежуточные и конечные продукты:



Лабораторная работа 3. Получение ацетилена и его реакционная способность

Опыт 1. Получение ацетилена из карбида кальция. Изучение свойств ацетилена: бромирование, окисление, горение.

В штативе подготовьте 2 пробирки: в одну налейте 2 мл 0,31 % раствора KMnO_4 , во вторую – 2 мл 3,4 % раствора бромной воды.

В сухую пробирку поместите кусочек карбида кальция, прилейте воды так, чтобы уровень воды был значительно выше карбида в пробирке, и быстро закройте пробирку пробкой с газоотводной трубкой.

Опустите конец газоотводной трубки последовательно в первую, а затем во вторую пробирки. Отметьте, происходит ли изменение окраски растворов?

Конец газоотводной трубки осушите фильтровальной бумагой и подожгите выделяющийся газ. Отметьте признаки горения (светящееся и коптящее пламя).

Техника безопасности

1. Опыт проводите в вытяжном шкафу, т. к. пары брома ядовиты.

Вопросы

1. Напишите схему реакции получения ацетилена из карбида кальция.
2. Напишите схемы реакций бромирования ацетилена и его окисления по Вагнеру.

Опыт 2. Получение ацетиленида меди.

В пробирку налейте 1 мл аммиачного раствора закиси меди ($[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$); опустите конец газоотводной трубки от пробирки, в которой получали ацетилен. Наблюдается появление красно-коричневого окрашивания вследствие образования ацетиленида меди.

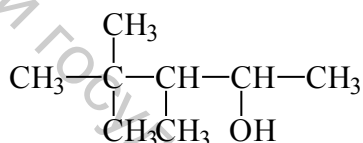
Вопросы

1. Напишите схему реакции образования ацетиленида меди. Какие гомологи ацетилена могут взаимодействовать с $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$?
2. Перечислите качественные реакции на тройную связь.

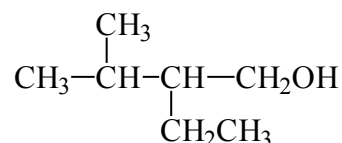
ЗАНЯТИЕ 5. Спирты (алкоголи)

Спиртами называют соединения, которые содержат одну или несколько гидроксильных групп вместо атомов водорода в алканах. По числу гидроксильных групп спирты подразделяются на одноатомные, двухатомные, трехатомные и т. д.

В номенклатуре ИЮПАК для названия спиртов к названию углеводорода добавляется окончание «ол», т. е. спирты представляют собой класс алканолов. Для обозначения корня названия выбирают самую длинную цепь, содержащую функциональную OH-группу. Эту цепь нумеруют с того конца, к которому ближе всего находится гидроксильная группа. Заместители, в том числе атомы галогена, обозначаются в префиксе, а нумерация определяется OH-группой:

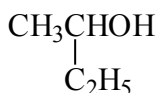


3,4,4-триметилпентанол-2

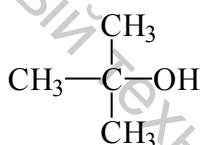


2-этил-3-метилбутанол-1

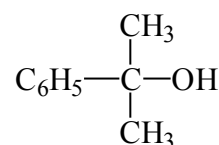
В рациональной номенклатуре простейший спирт CH_3OH называется карбинол. Все остальные спирты рассматриваются как карбинол, в котором атомы водорода замещены на алкильные или арильные группы:



метилэтилкарбинол

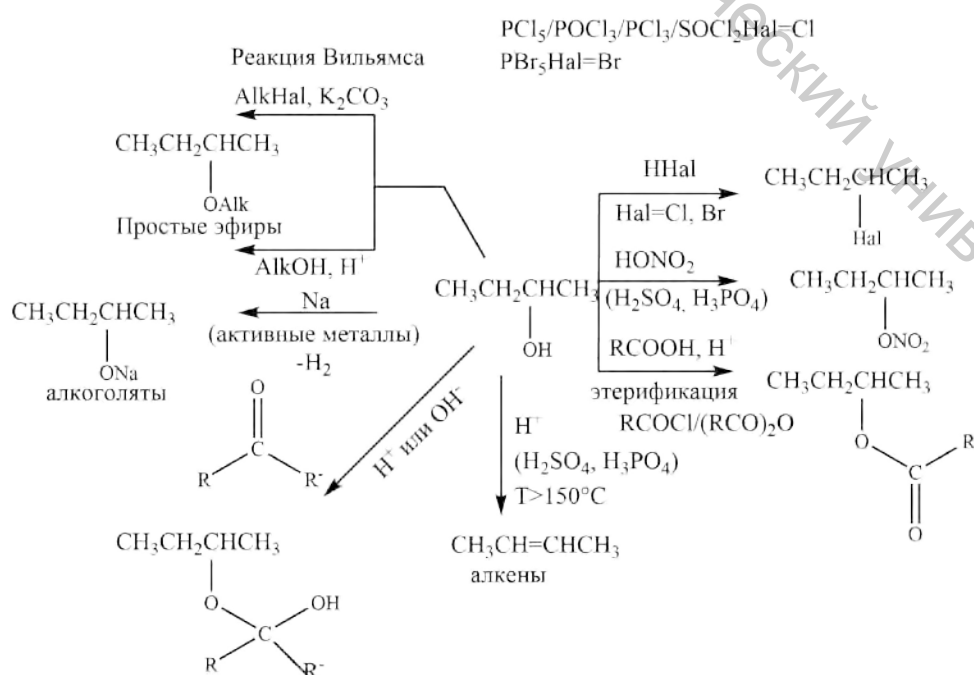


триметилкарбинол



диметилфенилкарбинол

Химические свойства спиртов



Вопросы для самоподготовки

1. Спирты, общая формула. Классификация спиртов: по числу гидроксигрупп (одноатомные, многоатомные); по природе атома углерода (первичные, вторичные, третичные); по характеру радикала (насыщенные, ненасыщенные).

2. Одноатомные спирты (алкоголи). Гомологический ряд, общая формула, изомерия, номенклатура.

3. Способы получения спиртов: гидратация алкенов, гидролиз галогеналкилов, восстановление альдегидов и кетонов, гидролиз сложных эфиров.

4. Физические свойства. Водородная связь и её влияние на свойства спиртов.

5. Химические свойства. Характеристика связей в молекуле спирта и реакционная способность гидроксильной группы. Реакции замещения атома водорода в гидроксильной группе (кислотные свойства): образование алкоголятов, простых и сложных эфиров. Зависимость кислотных свойств спиртов от положения и числа гидроксильных групп. Качественная реакция на многоатомные спирты. Основные свойства спиртов. Спирты как нуклеофильные реагенты. Реакции замещения гидроксильной группы: взаимодействие с галогеноводородами (образование оксониевых солей) и галогенидами фосфора. Дегидратация спиртов: внутримолекулярная и межмолекулярная. Окисление и дегидрирование спиртов.

6. Многоатомные спирты: этиленгликоль и глицерин. Способы получения, свойства и применение. Реакции поликонденсации и их применение в лёгкой промышленности.

7. Понятие о непредельных спиртах. Правило Эльтекова. Поливиниловый спирт и его эфиры. Их применение в легкой промышленности.

Индивидуальные задания для самоконтроля

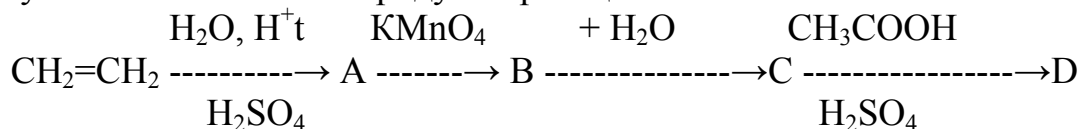
Вариант 1

1. Напишите структурные формулы следующих спиртов и дайте им названия по другой номенклатуре: а) первичный пропиловый; б) 2-метил-2-пропанол; в) 2,3-диметил-2,3-бутандиол. Укажите, какой из них двухатомный.

2. Напишите уравнения реакций получения 2,3-диметил-2-бутанола из соответствующих: а) галогеналкила; б) алкена.

3. Напишите уравнения реакций: а) окисления 2-метил-1-пропанола; б) глицерина с 3 моль HNO_3 ; в) 2-метил-2-пропанола с металлическим Na.

4. Осуществите превращения и назовите исходные соединения, а также промежуточные и конечные продукты реакций:



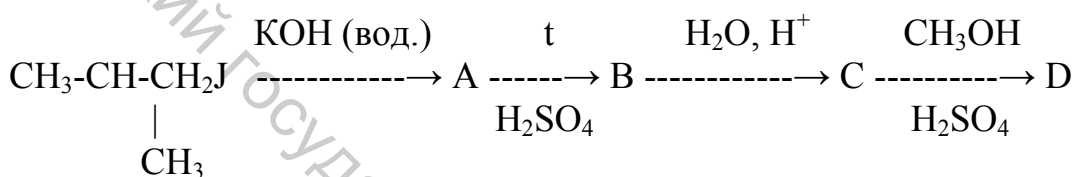
Вариант 2

1. Напишите структурные формулы следующих спиртов и назовите их по другой номенклатуре: а) 2-метил-1-бутанол; б) метилизобутилкарбинол; в) 1,2,3-пентантриол. Какой из них трёхатомный?

2. Получите 1,2-пропандиол из соответствующих: а) дигалогенпроизводного; б) алкена. Назовите исходные вещества.

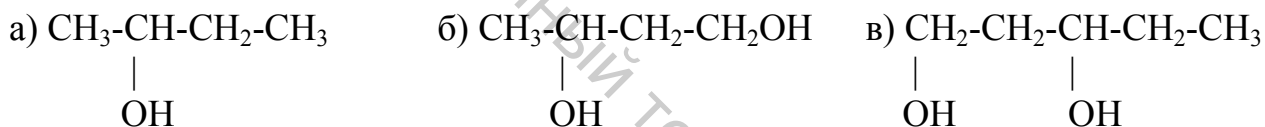
3. Напишите уравнения реакций взаимодействия 1-пропанола с: а) HCl; б) CH₃-CH₂-COOH; в) CH₃-CH₂-OH. Укажите условия реакций. К какому классу соединений принадлежат полученные вещества?

4. Осуществите превращения и назовите исходные соединения, а также промежуточные и конечные продукты реакций:



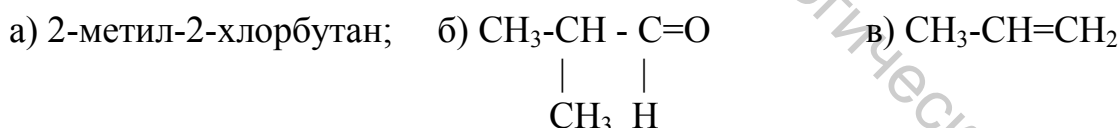
Вариант 3

1. Назовите следующие соединения по рациональной и заместительной номенклатурам:



Какой из них вторичный?

2. Напишите уравнения реакций и укажите, какие спирты получаются из соединений:

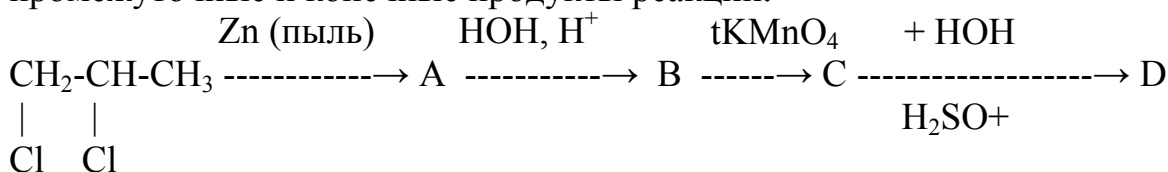


Назовите их.

3. У какого спирта: этилового или этиленгликоля кислотные свойства выражены сильнее? Почему? Напишите уравнения взаимодействия их:

а) с Na; б) Cu(OH)₂. Какая реакция является качественной на многоатомные спирты?

4. Осуществите превращения и назовите исходные соединения, а также промежуточные и конечные продукты реакций:



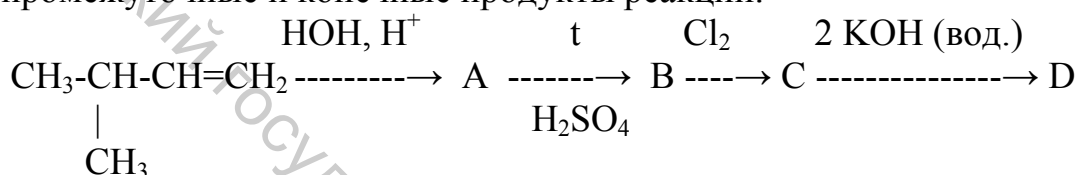
Вариант 4

1. Напишите структурные формулы следующих спиртов и назовите их по другой номенклатуре: а) триметилкарбинол; б) 2,2,4-триметил-3-пента-нол; в) 4,4-диметил-1-пентен-3-ол. Какой из них третичный?

2. Получите 2-бутанол, используя в качестве исходного вещества ацетилен. Назовите промежуточные вещества по заместительной номенклатуре.

3. Напишите уравнения реакций для метилового спирта, указывающие на его амфотерные свойства (получения алкоголята и хлористого метила). Что получится при окислении метилового спирта?

4. Осуществите превращения и назовите исходные соединения, а также промежуточные и конечные продукты реакций:



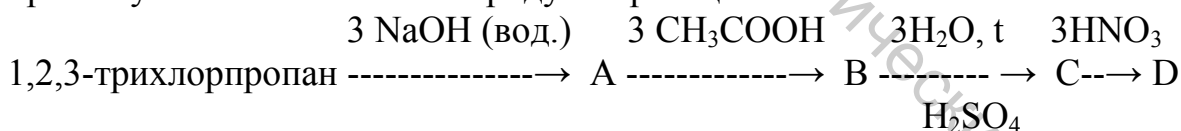
Вариант 5

1. Выведите формулы изомерных спиртов $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ (4 изомера) и назовите их по заместительной и рациональной номенклатурам. Укажите первичные, вторичный и третичный спирты.

2. Какие спирты получаются: а) при гидратации симм. метилэтилэтилена; б) гидролизе 1-хлорбутана и 1,2-дихлорпропана? Напишите уравнения реакций. Назовите их по систематической номенклатуре.

3. Напишите уравнения реакций взаимодействия 2-бутанола: а) с металлическим Na; б) с HCl; в) с уксусной кислотой (CH_3COOH).

4. Осуществите превращения и назовите исходные соединения, а также промежуточные и конечные продукты реакций:



Лабораторная работа 4. Реакционная способность спиртов

Опыт 1. Взаимодействие этилового спирта с металлическим натрием.

В сухую пробирку поместите небольшой кусочек (с рисовое зёрнышко) металлического натрия. Добавьте 0,5 мл этилового спирта. Отверстие пробирки закройте большим пальцем, чтобы иметь возможность собрать газообразный водород. По окончании реакции, когда полностью исчезнет натрий, поднесите горящую спичку к отверстию пробирки и откройте её. Что вы наблюдаете?

К содержимому пробирки добавьте 1 мл дистиллированной воды, 1 каплю спиртового раствора фенолфталеина, наблюдается появление малиновой окраски.

Техника безопасности

1. Металлический натрий хранится под слоем керосина. Для опыта его надо брать пинцетом, т. к. он разъедает кожные ткани, и перед внесением в пробирку осушите кусочек натрия фильтровальной бумагой.

Вопросы

1. Напишите схему реакции взаимодействия натрия с этиловым спиртом.
2. Какое свойство спирта подтверждает эта реакция?
3. Напишите схему реакции гидролиза этилата натрия с водой. С чем связано появление окраски после добавления фенолфталеина?
4. Сделайте вывод о кислотных свойствах одноатомных спиртов.

Опыт 2. Взаимодействие одноатомных и многоатомных спиртов с гидроксидом меди (II) в щелочной среде.

В пробирку налейте 1 мл 2% раствора сульфата меди (CuSO_4) и 2 мл 10% раствора гидроксида натрия (NaOH). Содержимое пробирки хорошо встряхните. Полученный голубой осадок $\text{Cu}(\text{OH})_2$ разделите на 2 пробирки поровну. В первую пробирку добавьте 0,5 мл этанола, а во вторую – 0,5 мл разбавленного раствора глицерина (1:1). В какой из пробирок голубой осадок $\text{Cu}(\text{OH})_2$ растворился с образованием синего раствора?

Вопросы

1. Напишите схему реакции получения гидроксида меди.
2. Напишите схему реакции взаимодействия глицерина с $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Какие свойства многоатомных спиртов подтверждает это взаимодействие?
3. Каким реагентом можно различить одноатомные и многоатомные спирты?

Опыт 3. Получение этилхлорида взаимодействием этанола с хлороводородом.

В сухую пробирку поместите хлорид натрия (NaCl) высотой слоя около 1 см. Добавьте 1 мл серновинной кислоты, состоящей из концентрированной H_2SO_4 и этанола ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) в соотношении 1:1. Пробирку закройте пробкой с газоотводной трубкой и нагрейте содержимое на спиртовке, не допуская обильного кипения. Конец газоотводной трубки внесите в пламя спиртовки. Окрашивание пламени в зеленый цвет говорит о выделении этилхлорида, который образуется не сразу.

Техника безопасности

1. Опыт проводить в вытяжном шкафу и нагревание проводить осторожно, направив отверстие пробирки от себя и от окружающих.

Вопросы

1. Напишите схему реакции получения хлороводорода (как реагента) взаимодействием сухого хлорида натрия с концентрированной серной кислотой.

2. Напишите схему реакции этанола с хлороводородом, укажите тип реакции.

Опыт 4. Межмолекулярная дегидратация этанола (получение диэтилового эфира).

В сухую пробирку поместите 1 мл смеси концентрированной H_2SO_4 и этанола в соотношении 1:1, добавьте 1 кипяtilьный камешек (для равномерного кипения). Осторожно до кипения нагрейте содержимое пробирки, соблюдая технику безопасности. Затем спиртовку потушите. В пробирку с горячей реакционной смесью по стенке добавьте 1 мл этанола. Образование диэтилового эфира ощущается по запаху.

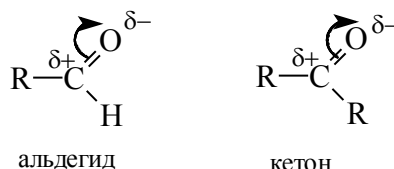
Вопросы

1. Какие виды дегидратации этанола вы знаете? Назовите образующиеся продукты реакции.

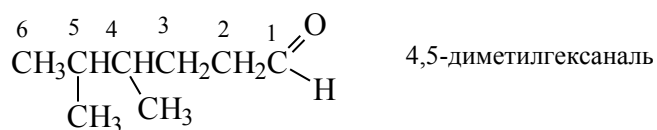
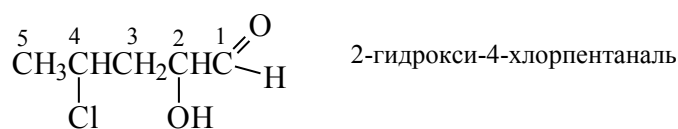
2. Напишите схему реакции межмолекулярной дегидратации этанола.

ЗАНЯТИЕ 6. Альдегиды и кетоны

Альдегиды и кетоны содержат карбонильную группу $C=O$. Соединения, в которых карбонильная группа соединена с двумя радикалами, называются кетонами. Соединения, где карбонильная группа соединена с одним радикалом и одним атомом водорода, называются альдегидами.



Согласно номенклатуре ИЮПАК, названия альдегидов происходят от названия алканов с добавлением окончания «аль». Так как альдегидная группа $C=O$ всегда находится на конце цепи, нет необходимости в специальном обозначении положения этой группы, но карбонильный атом углерода имеет первый номер:



Для кетонов номенклатура ИЮПАК использует окончание «он», прибавляемое к названию соответствующего алкана.

CH_3COCH_3 пропанон (ацетон, диметилкетон)

$\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ пентанон-2 (метилпропил-кетон)

Химические свойства альдегидов и кетонов

Схема реакция альдегидов:

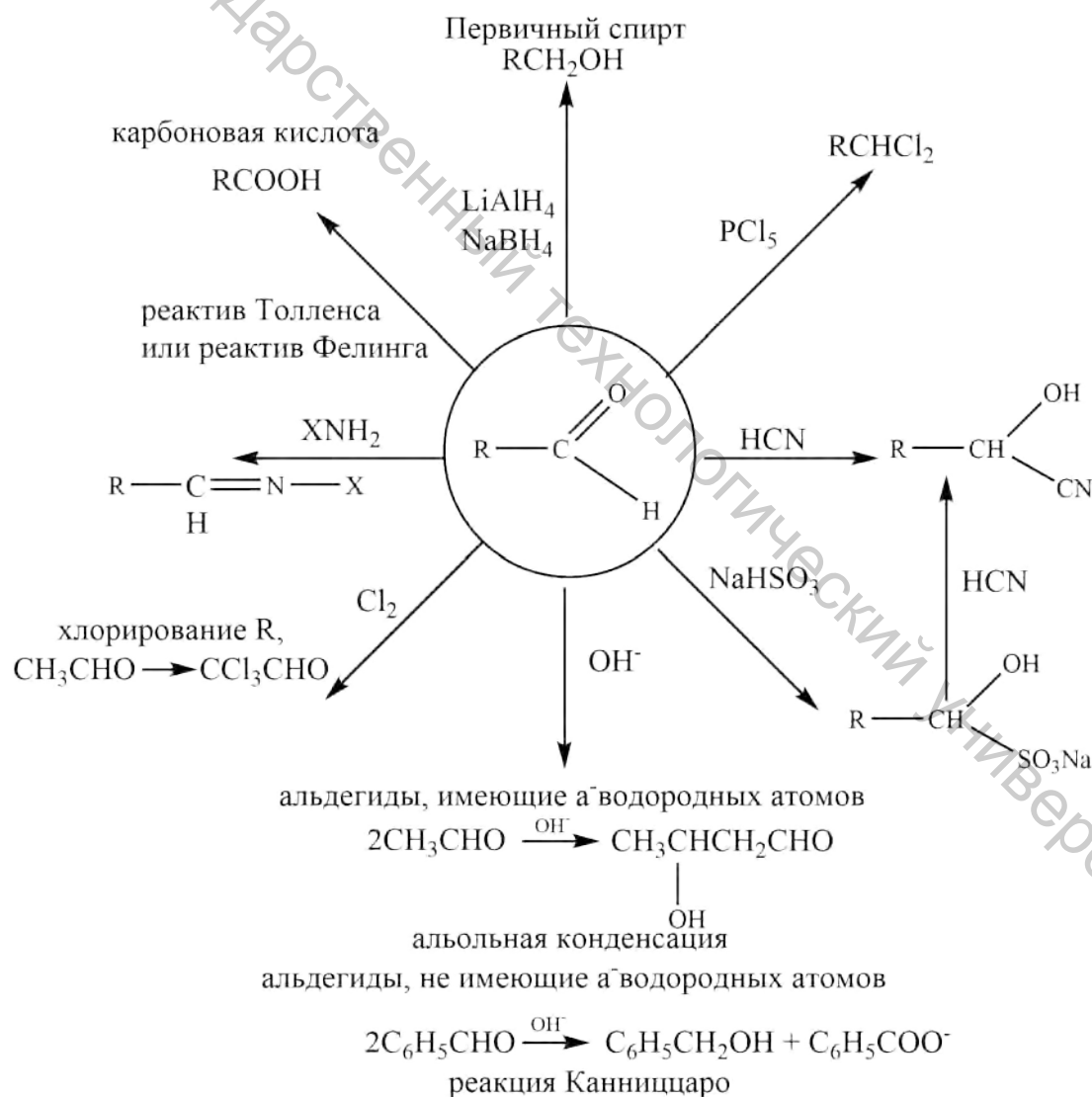
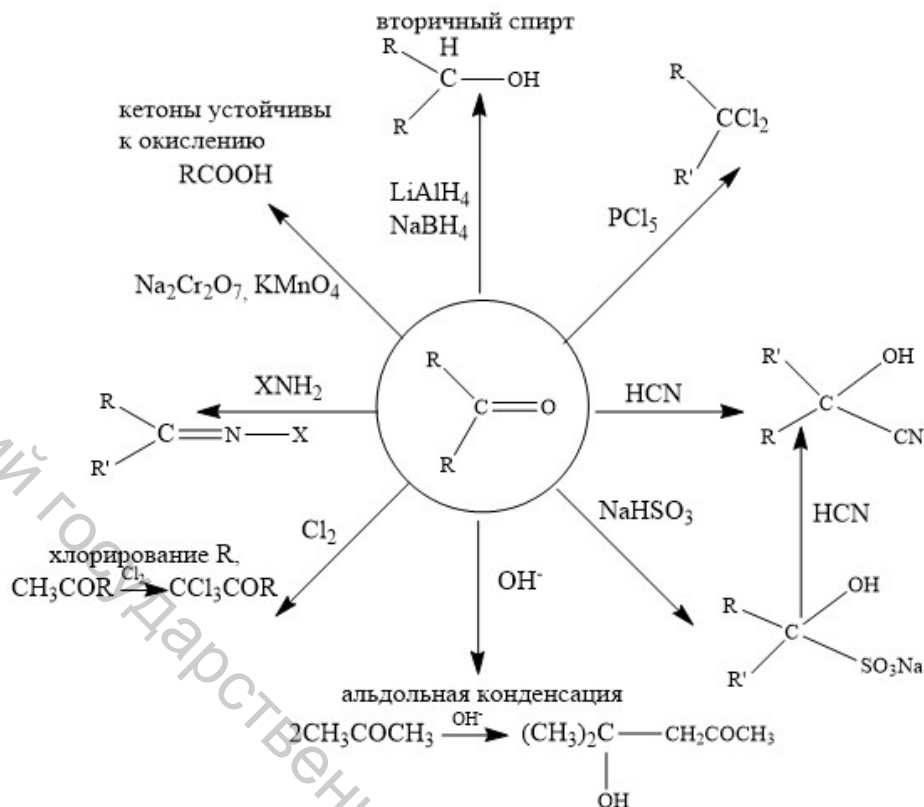


Схема реакция альдегидов



Вопросы для самоподготовки

1. Оксосоединения. Карбонильная группа. Общая формула альдегидов и кетонов. Гомологический ряд альдегидов и кетонов.

2. Изомерия альдегидов и кетонов. Номенклатура: эмпирическая, рациональная и систематическая.

3. Способы получения альдегидов и кетонов: окисление спиртов; гидролиз геминальных дигалогеналканов; гидратация алкинов (реакция Кучерова); пиролиз солей карбоновых кислот; оксосинтез.

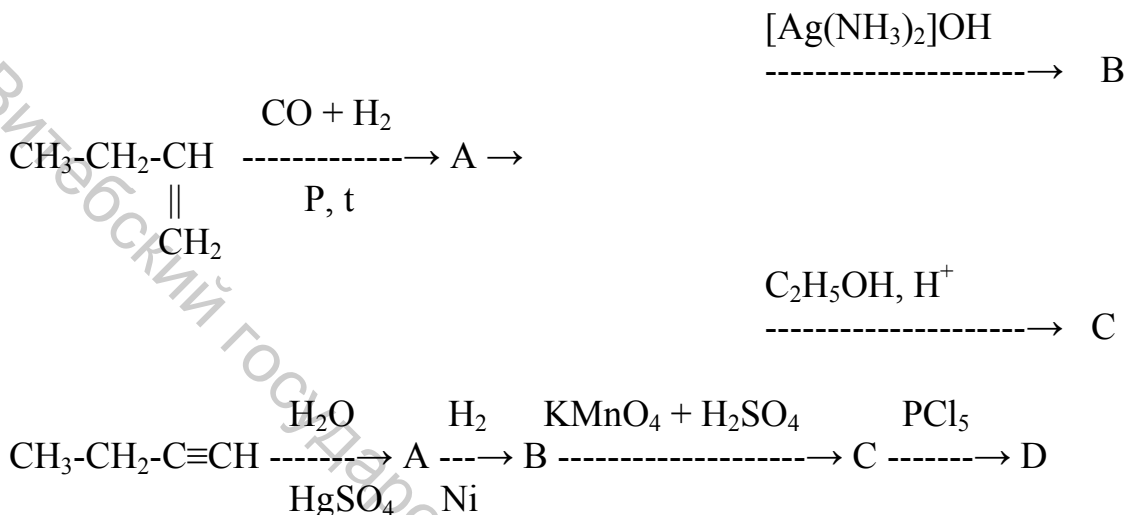
4. Физические и химические свойства. Строение карбонильной группы и её реакционная способность. Реакции присоединения: водорода; гидросульфита натрия (HSO_3Na); синильной кислоты (HCN); спирта; реакции полимеризации альдегидов. Реакции замещения кислорода в карбонильной группе: реакции с галогенидами фосфора ($\text{PCl}_3, \text{PCl}_5$), с аммиаком (NH_3); с гидросиламином (NH_2OH); с гидразином ($\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$) и фенилгидразином ($\text{H}_2\text{N}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$). Реакции замещения атома водорода в радикале. Реакции окисления альдегидов: реакция серебряного зеркала; с реактивом Фелинга. Окисление кетонов.

5. Применение альдегидов для синтеза полимерных материалов. Применение муравьиного и уксусного альдегидов, ацетона в отраслях текстильной и лёгкой промышленности.

6. Непредельные альдегиды: акролеин; кротоновый альдегид; их свойства и применение.

2. Составьте уравнения реакций взаимодействия изопропилуксусного альдегида: а) с H_2 ; б) с HSO_3Na ; в) с этиловым спиртом. Назовите продукты реакций.

3. Осуществите цепочку превращений и назовите исходные соединения, а также промежуточные и конечные продукты реакций:



Лабораторная работа 5. Реакционная способность альдегидов и кетонов

Опыт 1. Получение уксусного альдегида окислением этилового спирта.

В пробирку поместите 1 мл этанола, 1 мл 10 % раствора H_2SO_4 и 0,5 мл 0,31 % раствора $KMnO_4$. Содержимое пробирки нагрейте на спиртовке до обесцвечивания розового раствора. Одновременно с изменением окраски раствора появляется характерный запах уксусного альдегида (запах антоновских яблок). В другую пробирку налейте 1 мл раствора фуксинсернистой кислоты и прилейте 0,5 мл полученного раствора. Появляется розово-фиолетовое окрашивание – качественная реакция на альдегид.

Техника безопасности

1. Слянку с фуксинсернистой кислотой не оставлять открытой. Опыт проводить в вытяжном шкафу.

Вопросы

1. Напишите схему реакции окисления этанола в уксусный альдегид.
2. Можно ли использовать реакцию окисления для идентификации первичных, вторичных и третичных спиртов?

Опыт 2. Окисление формальдегида и ацетона гидроксидом меди (II) в щелочной среде или реактивом Фелинга.

Опыт проводим параллельно с формалином (40 % раствор формальдегида) и ацетоном.

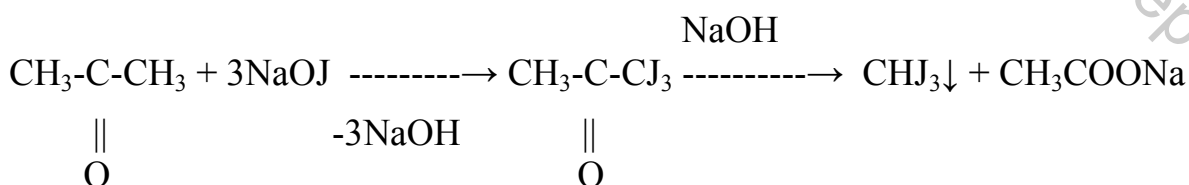
В пробирку налейте 1 мл 2 % раствора CuSO_4 и 2 мл 10 % раствора NaOH . Содержимое пробирки хорошо встряхните. Полученный голубой осадок $\text{Cu}(\text{OH})_2$ разделите поровну на 2 пробирки. В первую пробирку прибавьте 0,5 мл формалина, во вторую – 0,5 мл ацетона. Содержимое пробирок нагрейте осторожно до кипения. В первой пробирке осадок приобретает сначала жёлтую окраску (CuOH), а затем – красную (Cu_2O). Если пробирка была чистая, то на её стенках может выделяться металлическая медь – медное зеркало. Изменение окраски осадка объясняется различной степенью окисления меди. Во второй пробирке образуется чёрный осадок CuO за счёт разложения при нагревании $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

Вопросы

1. Напишите схему реакции получения реактива $\text{Cu}(\text{OH})_2$.
2. Напишите схему реакции окисления формальдегида гидроксидом меди (II).
3. Напишите схему реакции разложения при нагревании гидроксида меди (I) и гидроксида меди (II).
4. Сравните способность к окислению формальдегида и ацетона на основании экспериментальных наблюдений.
5. Какой реакцией можно отличить альдегид от кетона?

Опыт 3. Открытие ацетона посредством перевода его в иодоформ (CHI_3).

В пробирку поместите 0,5 мл раствора J_2 в KJ и прибавьте по каплям почти до обесцвечивания 10 % раствор NaOH . К обесцвеченному раствору добавьте 1–2 капли ацетона. При слабом нагревании от тепла рук выпадает желтовато-белый осадок с характерным запахом – CHI_3 .



Опыт 4. Взаимодействие ацетона с гидросульфитом натрия (NaHSO₃).

В пробирку поместите 1 мл насыщенного раствора NaHSO₃ добавьте 0,5 мл ацетона. Разогретую смесь встряхните и охладите под струей холодной воды. Если осадок не выпадает, то потрите стеклянной палочкой о стенки пробирки. Наблюдается интенсивное образование кристаллического осадка.

Прилейте к осадку 1–2 мл 10 % HCl, наблюдается растворение осадка.

Техника безопасности

1. Опыт 2 проводить в вытяжном шкафу. Ацетон и формалин держать закрытыми. Соблюдать правило нагревания.

2. Опыт 3 и 4 безопасен в выполнении.

Вопросы

1. Напишите схему реакции взаимодействия ацетона с гидросульфитом натрия. Укажите тип реакции.

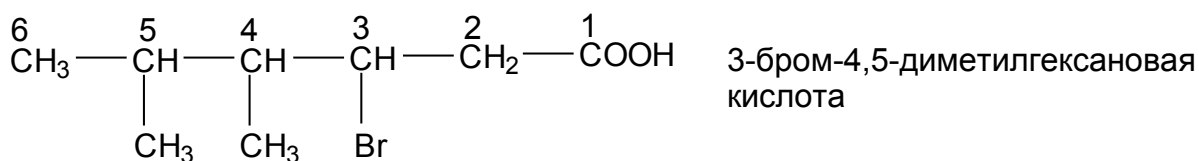
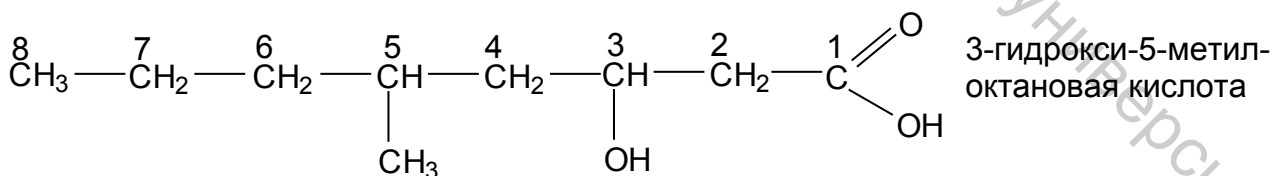
2. Напишите схему реакции взаимодействия бисульфитного производного ацетона с раствором соляной кислоты.

ЗАНЯТИЕ 7. Карбоновые кислоты и их производные

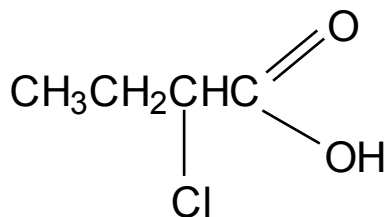
Карбоновые кислоты содержат функциональную карбоксильную группу COOH, связанную с радикалом или атомом водорода.

Для карбоновых кислот существует две различных номенклатуры. Многие карбоновые кислоты имеют тривиальные названия, связанные обычно с какими-либо своими природными источниками. Согласно номенклатуре ИЮПАК карбоновые кислоты имеют окончание «овая».

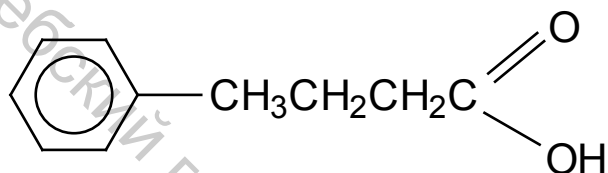
Для названия замещенных карбоновых кислот выбирают наиболее длинную цепь, обязательно содержащую карбоксильный атом углерода, который определяет начало нумерации и имеет первый номер.



Для тривиальных названий замещенных карбоновых кислот широко используются обозначения заместителей греческими буквами α , β , γ и т. д.



α -хлормасляная или
2-хлорбутановая



γ -фенилмасляная или
4-фенилбутановая кислота

Таблица 7.1 – Номенклатура карбоновых кислот

Соединение	Тривиальное название	Название ИЮПАК
HCOOH	Муравьиная	метановая
CH_3COOH	Уксусная	этановая
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	Пропионовая	пропановая
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	Масляная	бутановая
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	Валериановая	пентановая
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	Капроновая	гексановая
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$	Энантовая	гептановая
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	Каприловая	октановая
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	Пеларгоновая	нонановая
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	Каприновая	декановая
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	Лауриновая	додекановая
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	Миристиновая	тетрадекановая
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	Пальмитиновая	гексадекановая
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	Стеариновая	октадекановая

Дикарбоновые кислоты:

$\text{HOOC}-\text{COOH}$ – этандиовая (щавелевая) кислота;

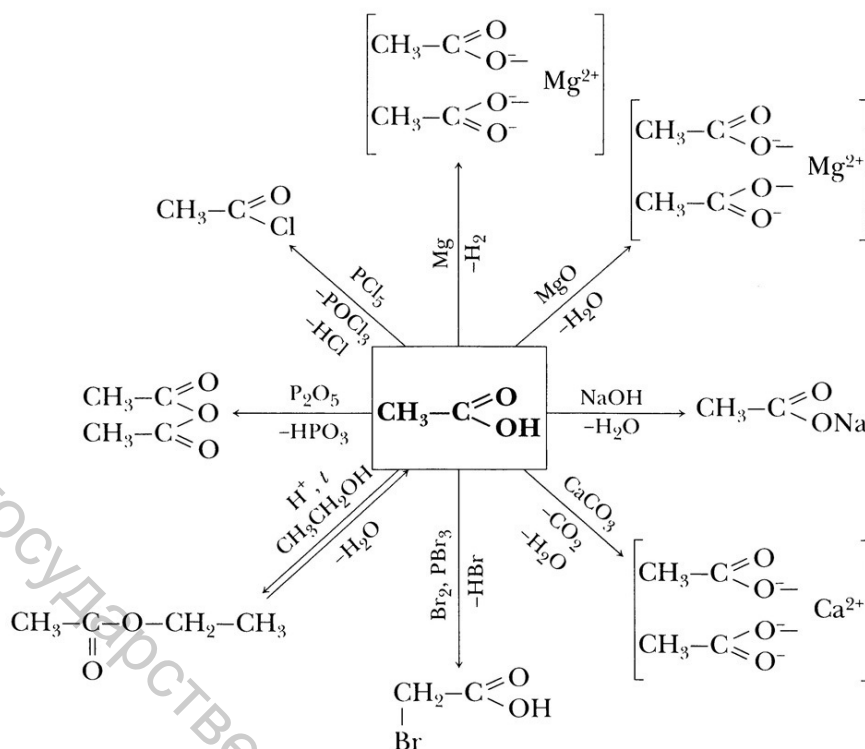
$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ – пропандиовая (малоновая) кислота;

$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$ – бутандиовая (янтарная) кислота;

$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_3-\text{COOH}$ – пентандиовая (глутаровая) кислота;

$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$ – гександиовая (адипиновая) кислота.

Химические свойства карбоновых кислот



Вопросы для самоподготовки

1. Карбоновые кислоты, общая формула. Классификация карбоновых кислот по характеру радикала (насыщенные и ненасыщенные), по числу карбоксильных групп (одноосновные и многоосновные), по количеству атомов углерода в радикале (низшие и высшие).

2. Гомологический ряд одноосновных насыщенных кислот. Изомерия и номенклатура.

3. Способы получения одноосновных карбоновых кислот: окисление спиртов и альдегидов; гидролизом нитрилов, геминальных тригалогенпроизводных и сложных эфиров; оксосинтез.

4. Физические и химические свойства. Характер связей в карбоксильной группе и её реакционная способность. Реакции диссоциации, образования солей, амидов, хлорангидридов, ангидридов и сложных эфиров. Механизм реакции этерификации. Реакции алкильного радикала.

5. Дикарбоновые кислоты: щавелевая, малоновая, адипиновая, себациновая. Способы получения и свойства. Особенности химических свойств: реакции поликонденсации и отношение к нагреванию. Применение адипиновой и себациновой кислот для синтеза волокна нейлон.

6. Непредельные (ненасыщенные) карбоновые кислоты: акриловая, метакриловая, кротоновая, малеиновая и фумаровая. Свойства непредельных кислот. Получение полиакрилатов и полиакрилонитрила, их применение.

7. Высшие жирные кислоты: стеариновая и олеиновая. Жиры и масла. Омыление жиров. Мыла.

Индивидуальные задания для самоконтроля

Вариант 1

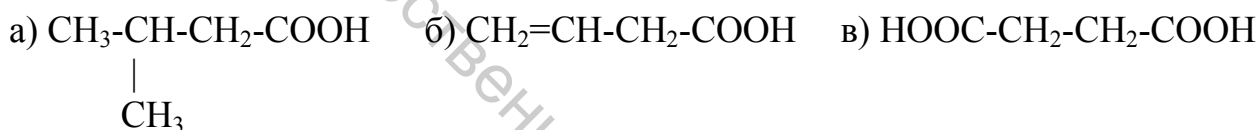
1. Напишите структурные формулы следующих кислот и назовите их по другой номенклатуре: а) 3-метилбутановая; б) янтарная кислота; в) акриловая кислота. Укажите их основность.

2. Получите пропионовую кислоту: а) окислением спирта; б) методом оксосинтеза; в) гидролизом тригалогенпроизводного.

3. Напишите уравнения реакций: а) электролитической диссоциации муравьиной и щавелевой кислот; б) взаимодействия уксусной кислоты с Cl_2 ; в) разложения щавелевой кислоты при нагревании.

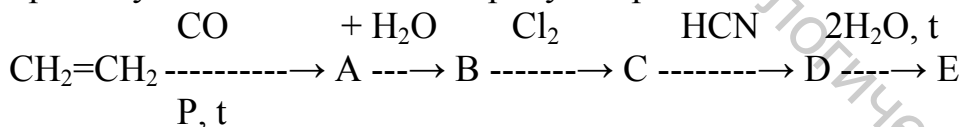
Вариант 2

1. Назовите по рациональной и заместительной номенклатурам:



2. Для малоновой кислоты приведите уравнения реакций взаимодействия: а) с 2 моль NH_3 ; б) с 2 моль $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ (в кислой среде); в) с 1 моль PCl_5 .

3. Осуществите цепочку превращений и назовите исходные соединения, промежуточные и конечные продукты реакций:

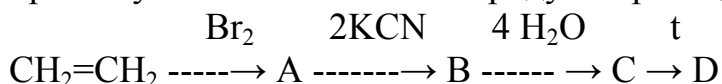


Вариант 3

1. Напишите структурные формулы и дайте названия по заместительной номенклатуре: а) акриловая кислота; б) малоновая кислота; в) метилизопропилуксусная кислота. Укажите их основность.

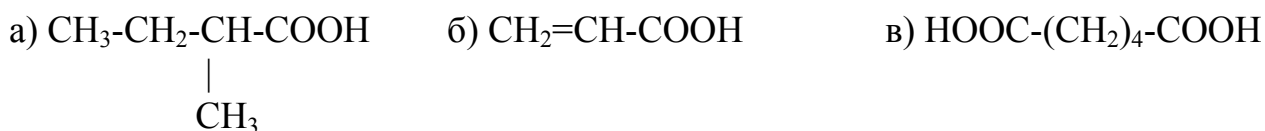
2. Для пропионовой кислоты приведите уравнения реакций взаимодействия: а) с CaO ; б) с PCl_5 ; в) с CH_3OH (в кислой среде).

3. Осуществите цепочку превращений и назовите исходные соединения, промежуточные и конечные продукты реакций:



Вариант 4

1. Назовите следующие кислоты по тривиальной и заместительной номенклатурам:



2. Напишите уравнения реакций взаимодействия уксусной кислоты:

а) с KOH ; б) с PCl_5 ; в) с 2-бутанолом в кислой среде.

3. Осуществите цепочку превращений и назовите исходные соединения, промежуточные и конечные продукты реакций:



Вариант 5

1. Напишите структурные формулы и дайте названия по другой номенклатуре: а) метилпропилуксусная кислота; б) метакриловая кислота; в) α, β-диметилантарная кислота.

Укажите их основность.

2. Получите 3-метилбутановую кислоту: а) гидролизом тригалогенпроизводного; б) методом оксосинтеза; в) из моногалогеналкила через нитрил.

3. Для 2-метилпропановой кислоты приведите уравнения реакций взаимодействия: а) с CaO ; б) с PCl_5 ; в) с NH_3 .

Лабораторная работа 6. Реакционная способность карбоновых кислот

Опыт 1. Получение уксусной кислоты взаимодействием ацетата натрия с концентрированной серной кислотой.

В сухую пробирку поместите обезвоженный ацетат натрия (CH_3COONa) слоем 1 см и прибавьте 2 мл концентрированной H_2SO_4 . Пробирку закройте пробкой с газоотводной трубкой, конец которой поместите в пробирку, погружённую в стакан с ледяной водой.

Реакционную смесь нагрейте осторожно. Пары уксусной кислоты сконденсируются в пробирке, погружённой в ледяную воду, появятся кристаллы CH_3COOH .

Вопросы

1. Напишите схему реакции взаимодействия ацетата натрия с концентрированной H_2SO_4 . На чём основано это взаимодействие?

2. Почему уксусная кислота называется ледяной?

Опыт 2. Реакция этерификации. Взаимодействие уксусной кислоты с этиловым спиртом.

В пробирке смешайте 2 мл этилового спирта (C_2H_5OH), 2 мл концентрированной уксусной кислоты (CH_3COOH) и 0,5 мл концентрированной серной кислоты (H_2SO_4). Смесь в пробирке хорошо перемешайте и нагрейте на водяной бане при температуре $70\text{ }^{\circ}C$ 3–5 мин. После охлаждения раствора ощущается приятный запах этилацетата. Его можно выделить из смеси путем добавления равного объёма насыщенного раствора поваренной соли. При этом эфир всплывёт вверх в виде бесцветной жидкости.

Вопросы

1. Напишите схему реакции образования этилацетата при взаимодействии уксусной кислоты и этанола. Укажите тип реакции.
2. Объясните, почему реакцию этерификации характеризуют как гомогенную, обратимую, каталитическую?

Опыт 3. Дикарбоновые кислоты. Открытие щавелевой кислоты в виде кальциевой соли.

В пробирку поместите лопаточку щавелевой кислоты. Прибавьте по каплям (3–5 капель) воду до полного растворения. К полученному раствору прилейте по каплям 5 % раствор $CaCl_2$ до образования белого осадка оксалата кальция (CaC_2O_4). Осадок встряхните и разделите на 2 пробирки. В первую пробирку прибавьте 1 мл 10 % раствора CH_3COOH , во вторую – 1 мл 10 % раствора HCl . Осадок растворяется только в растворе соляной кислоты.

Вопросы

1. Напишите схему реакции образования оксалата кальция.
2. Напишите схему реакции, приводящей к растворению осадка оксалата кальция.
3. На каком свойстве основана реакция идентификации оксалата кальция?

Опыт 4. Декарбоксилирование щавелевой кислоты.

В сухую пробирку поместите 2 лопаточки щавелевой кислоты. Добавьте 0,5 мл концентрированной H_2SO_4 (как водоотнимающее средство и при этом декарбоксилирование идёт при более низкой температуре). Пробирку закройте пробкой с газоотводной трубкой, конец которой поместите в пробирку с 1 мл баритовой воды. Нагрейте реакционную смесь на спиртовке.

Выделяющиеся газы CO_2 и CO обнаруживаем: первый – по образованию белого осадка $BaCO_3$ (баритовая вода мутнеет); второй – при поднесении горячей спички к отверстию пробирки с баритовой водой загорается голубым пламенем.

Вопросы

1. Напишите схему реакции, происходящей при нагревании щавелевой кислоты в присутствии H_2SO_4 .
2. Напишите схемы реакций обнаружения выделяющихся газов.

Опыт 5. Окисление щавелевой кислоты.

В пробирку поместите 1 мл насыщенного раствора щавелевой кислоты, прибавьте 1 мл 10 % раствора H_2SO_4 и 2 мл 0,31 % раствора $KMnO_4$. Пробирку закройте пробкой с газоотводной трубкой, конец которой опустите в пробирку с 2 мл баритовой воды. Реакционную смесь нагрейте на спиртовке до обесцвечивания раствора. В пробирке с $Ba(OH)_2$ наблюдается помутнение раствора.

Вопросы

1. Напишите схему реакции окисления щавелевой кислоты раствором $KMnO_4$ в кислой среде.
2. Напишите схему качественной реакции на CO_2 .

Техника безопасности

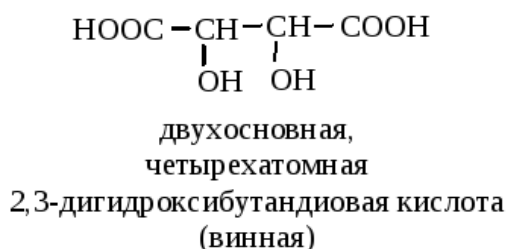
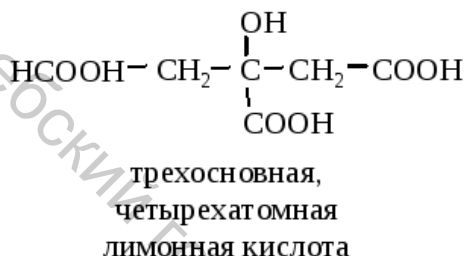
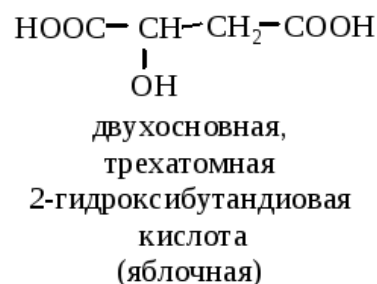
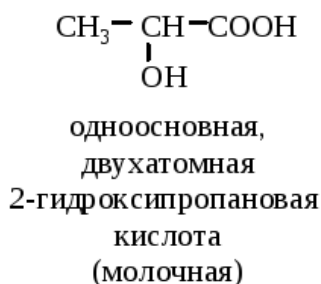
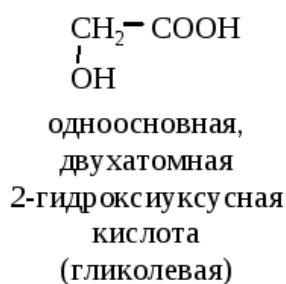
1. Опыты 1,2,4 требуют осторожной работы, т.к. используется концентрированная H_2SO_4 . Приливают концентрированную H_2SO_4 по стенке пробирки к реакционной смеси. При нагревании реакционной смеси в пробирке её отверстие направляют от себя и от окружающих (во избежание выброса реакционной смеси).
2. Опыты 3 и 5 безопасны в выполнении.

ЗАНЯТИЕ 8. Гидроксикислоты (оксикислоты)

Гидроксикислоты – органические соединения, содержащие в молекуле 2 функциональные группы: -ОН (гидроксильную) и -COOH (карбоксильную).

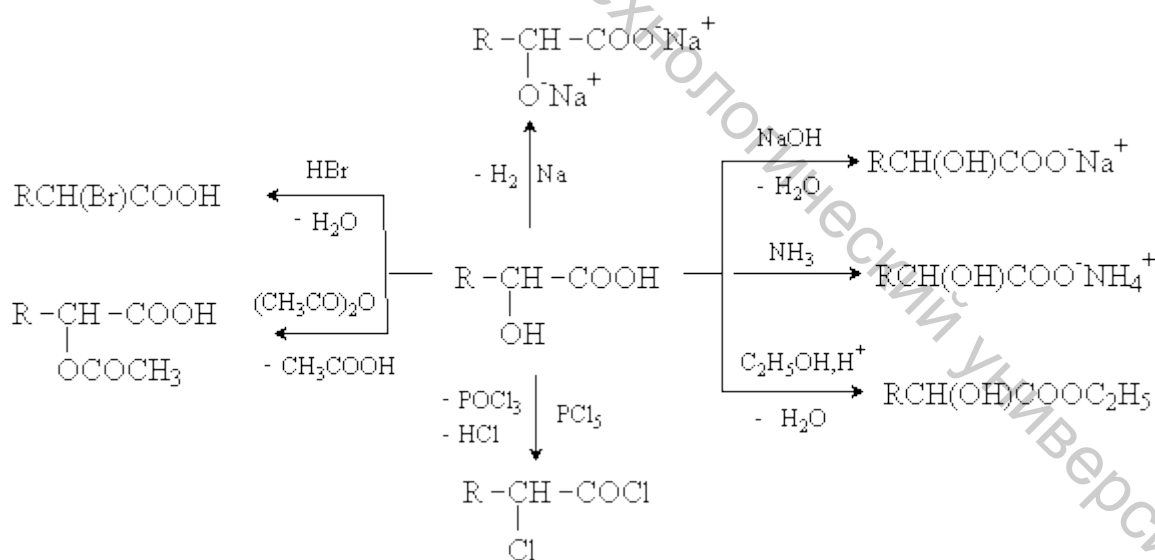
В зависимости от количества карбоксильных групп различают одно-, двух-, трех- и многоосновные кислоты; по количеству гидроксильных групп (включая гидроксильную группу, входящую в карбоксил) – двух-, трех- и многоатомные гидроксикислоты.

По строению углеводородного радикала гидроксикислоты делятся на алифатические (насыщенные и ненасыщенные), ароматические, гетероциклические.



Химические свойства оксокислот

Химическое поведение гидроксикислот определяется их бифункциональностью (т. е. наличием двух функциональных группировок), они могут проявлять практически все химические свойства, характерные для карбоновых кислот по карбоксильной группе, и свойства, характерные для спиртов, – по гидроксильной. Гидроксикислоты являются более сильными кислотами, чем обычные карбоновые.



Вопросы для самоподготовки

1. Гидроксикислоты, общая формула. Основность (по числу карбоксильных) и атомность (по числу гидроксильных групп, включая гидроксил карбоксильной группы).

2. Структурная изомерия: а) по строению углеродной цепи; б) по взаимному расположению групп -ОН и -СООН (α , β , γ и др).

3. Стереои́зомерия или энантиомерия. Понятие об асимметрическом атоме углерода, энантиомерах и диастереомерах. Проекционные формулы Фишера, относительная конфигурация стереоизомеров, D- и L-стереические ряды.

4. Номенклатура и физические свойства гидроксикислот. Оптическая активность, понятие об удельном вращении. Оптически деятельные и оптически недеятельные изомеры, мезоформа и рацематы.

5. Способы получения гидроксикислот: а) окисление гликолей; б) гидролиз галогензамещенных карбоновых кислот; в) из альдегидов и кетонов через оксинитрилы (циангидрины); г) гидратация α - и β -непредельных кислот.

6. Химические свойства: а) реакции по -СООН (кислотные свойства, взаимодействие со спиртами, с PCl_5 ; б) реакции по ОН-группе (взаимодействие с галогеноводородом, с PCl_5 , с Na, ацилирование и окисление); в) реакции дегидратации α -, β -, γ - и других гидроксикислот.

7. Отдельные представители: молочная, яблочная, винные, лимонная кислоты. Применение их в пищевой и текстильной промышленности.

Индивидуальные задания для самоконтроля

Вариант 1

1. Напишите структурные формулы изомеров с неразветвленной углеродной цепью для гидроксикислоты молекулярной формулы $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_3$. Укажите асимметрические атомы и назовите соединения согласно рациональной и заместительной номенклатурам.

2. По какой формуле можно рассчитать число стереоизомеров? Сколько стереоизомеров имеет 2,3-дигидроксипропановая кислота? Изобразите проекционные формулы Фишера стереоизомеров, укажите их конфигурацию.

3. Получите α -гидроксипропионовую кислоту: а) из гликоля; б) из уксусного альдегида. Напишите уравнения реакций взаимодействия гидроксикислоты с реагентами: а) Na; б) этиловым спиртом (H^+).

Вариант 2

1. Напишите структурные формулы следующих гидроксикислот: а) 3-гидроксипропановая; б) 2-гидрокси-2-метилпропановая; в) 2,3-дигидроксипропановая. Отметьте асимметрические атомы углерода, дайте названия по рациональной номенклатуре.

2. Определите число стереоизомеров и изобразите их проекционными формулами Фишера для гидроксикислот: а) гидроксиянтарная; б) гидроксималоновая. Укажите относительную конфигурацию стереоизомеров.

3. Получите β -масляную кислоту: а) из гликоля; б) из непредельной кислоты. Для β -масляной кислоты напишите уравнения реакций: а) с NaOH; б) с HBr .

Вариант 3

1. Напишите структурные формулы следующих соединений: а) α -гидроксипропионовая кислота; б) β -гидроксимасляная кислота; в) гидроксиянтарная (яблочная) кислота. Отметьте асимметрические атомы углерода, дайте названия по заместительной номенклатуре и укажите основность и атомность этих соединений.

2. Для 2,3,4-тригидроксибутановой кислоты определите число стереоизомеров, изобразите их проекционные формулы Фишера. Какие из них являются энантиомерами, какие – диастереомерами?

3. Напишите уравнение реакции взаимодействия диметилкетона с циановодородом, а затем полученное вещество, гидролизуйте. Назовите продукт реакции и напишите уравнения реакций взаимодействия его: а) с PCl_5 ; б) с этиловым спиртом (H^+).

Вариант 4

1. Напишите структурные формулы гидроксикислот, содержащих по 4 атома углерода: а) одноосновная двухатомная; б) двухосновная трехатомная; в) одноосновная трехатомная. Отметьте асимметрические атомы углерода и назовите соединения согласно рациональной и заместительной номенклатурам.

2. Для 2-гидрокси-3-хлорбутандиовой кислоты определите число стереоизомеров, изобразите их проекционные формулы Фишера и укажите, какие из них являются энантиомерами, какие – диастереомерами?

3. Напишите уравнения реакций гидролиза в щелочной среде следующих соединений: а) бромбутандиовая кислота; б) γ -хлормасляная кислота. Напишите схемы реакций, происходящих при нагревании полученных гидроксикислот.

Вариант 5

1. Напишите структурные формулы гидроксикислот: а) 2,5-дигидроксипентановая; б) 4-гидроксибутановая; в) 2,3-дигидроксибутандиовая. Отметьте асимметрические атомы углерода и укажите, сколько стереоизомеров имеет каждая из них?

2. Для 2,4-дигидроксипентановой кислоты изобразите проекционные формулы Фишера стереоизомеров. Укажите, есть ли среди них оптически недействительные изомеры (мезоформа)?

3. Напишите уравнения реакций превращения этилена в гидроксикислоту, назовите её. Напишите уравнения взаимодействия полученной гидроксикислоты: а) с этиловым спиртом (H^+); б) с уксусной кислотой.

Лабораторная работа 7. Реакционная способность гидроксикислот

Опыт 1. Разложение молочной кислоты концентрированной серной кислотой.

Молочная кислота (α -оксипропионовая кислота), как и все α -оксикислоты, под влиянием концентрированной серной кислоты отщепляет муравьиную кислоту, которая немедленно разлагается с выделением воды и оксида углерода(II). Оксид углерода(II) (CO) можно обнаружить по горению голубым пламенем.

В сухую пробирку налейте 1 мл молочной кислоты и 1 мл концентрированной серной кислоты и нагрейте над пламенем спиртовки. Отметьте, что происходит с жидкостью? Подожгите выделяющийся газ, поднеся горящую спичку к отверстию пробирки.

Вопросы

1. Напишите схему реакции разложения молочной кислоты под действием концентрированной серной кислоты с образованием уксусного альдегида и муравьиной кислоты. Учтите, что в условиях опыта муравьиная кислота разлагается с выделением воды и CO.

2. Можно ли использовать эту реакцию для обнаружения α -гидроксикислот?

Опыт 2. Окисление молочной кислоты раствором KMnO_4 .

В пробирку налейте 2 мл молочной кислоты, нейтрализуйте (по лакмусу) 10 % раствором Na_2CO_3 и добавьте 1 мл 5 % раствора KMnO_4 . Содержимое пробирки встряхните и нагрейте до кипения на спиртовке. Отметьте, что происходит с окраской раствора KMnO_4 , объясните наблюдаемые явления.

Вопросы

1. Напишите схему реакции взаимодействия молочной кислоты с Na_2CO_3 .
2. Сравните кислотные свойства молочной и угольной кислот.
3. Напишите схему реакции окисления натриевой соли молочной кислоты (лактата натрия) раствором KMnO_4 .

Опыт 3. Доказательство наличия двух карбоксильных групп в винной кислоте.

В пробирку налейте 1 мл 15 % раствора винной кислоты и 2 мл 2,8 % раствора KOH. Содержимое пробирки хорошо встряхните. Постепенно выделяется белый осадок гидротартрата калия (кислая соль). Затем добавьте в пробирку ещё раствор KOH или NaOH (2 % раствор) до растворения осадка.

Образуется средняя соль винной кислоты – тартрат калия или двойная соль калия и натрия, так называемая сегнетова соль.

Раствор сохраните для опыта 4.

Вопросы

1. Напишите схему реакции неполной нейтрализации винной кислоты раствором гидроксида калия.
2. Напишите схему реакции образования тартрата калия.
3. Наличие каких структурных фрагментов подтверждается образованием двух солей винной кислоты? Каким физическим свойством они различаются?

Опыт 4. Доказательство наличия гидроксильных групп в винной кислоте.

В пробирку налейте 1 мл 2 % раствора сульфата меди (CuSO_4) и 1 мл 10 % раствора гидроксида натрия (NaOH). К выпавшему голубому осадку ($\text{Cu}(\text{OH})_2$) добавьте раствор тартрата калия-натрия, полученный в предыдущем опыте. Осадок гидроксида меди (II) растворяется. Полученный раствор имеет синюю окраску. Он носит название – реактив Фелинга – и используется для обнаружения альдегидной группы в соединениях.

Вопросы

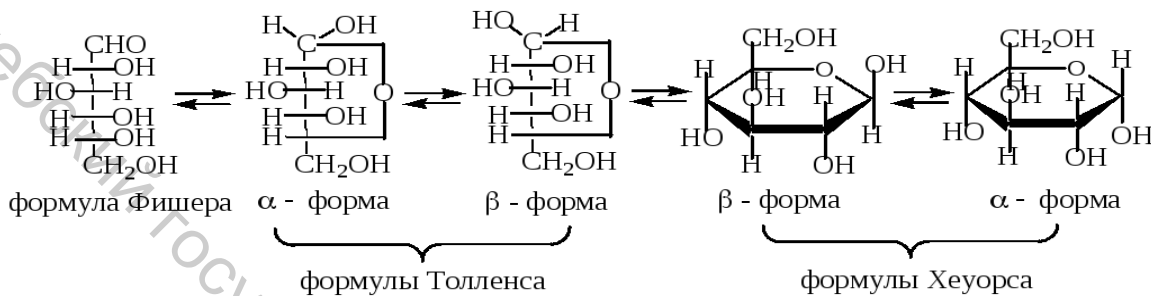
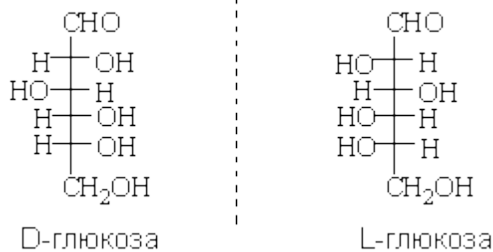
1. Напишите схему реакции получения гидроксида меди(II), отметьте внешний признак реакции.
2. Наличие какого структурного фрагмента обуславливает взаимодействие тартрата калия-натрия с гидроксидом меди(II)? Напишите соответствующую схему реакции.

Техника безопасности

1. Опыт 1 требует осторожности в выполнении, т.к. используется концентрированная H_2SO_4 .
2. Опыт 2 безопасен в выполнении.
3. Опыты 3, 4 требуют осторожного обращения со щелочью. В случае попадания её на руки или одежду необходимо обильно смыть водой.

ЗАНЯТИЕ 9. Моносахариды

Углеводы – биоорганические соединения, имеющие в своем составе 2 функциональные группировки: гидроксильную и карбонильную. Количество гидроксильных групп в моносахаридах – от 3 до 5, поэтому углеводы могут быть рассмотрены как многоатомные альдегидо- или кетоспирты. Большинство этих веществ имеет состав $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_n$, т.е. количество атомов углерода равно количеству атомов кислорода.



Вопросы для самоподготовки

1. Классификация углеводов и строение. Роль углеводов в биологических процессах и легкой промышленности.
2. Моносахариды (монозы). Альдозы и кетозы. Номенклатура.
3. Стереоизомерия цепных форм. Проекционные формулы Фишера. Конфигурация моноз, D- и L-стереохимические ряды.
4. Циклические (полуацетальные) формы (пиранозные, фуранозные, аномерные α- и β-формы). Таутомерия. Формулы Колли-Толленса и перспективные формулы Хеуорса. Конформация молекул моносахаридов. Мутаротация.
5. Физические и химические свойства.
 - а) реакции по карбонильной группе (восстановление, окисление, превращения под действием щелочей);
 - б) реакции гидроксильных групп (образование простых и сложных эфиров, гликозидов, гидролиз гликозидов, дегидратация);
 - с) брожение сахаров (спиртовое, молочнокислое, маслянокислое).
6. Важнейшие представители моносахаридов (рибоза, ксилоза, глюкоза, манноза, галактоза, фруктоза).

Индивидуальные задания для самоконтроля

Вариант 1

1. Сколько стереоизомеров имеют альдотетрозы? Приведите проекционные формулы и определите их принадлежность к D- или L-стереохимическим рядам.
2. При помощи формул Колли-Толленса и перспективных формул Хеуорса изобразите фуранозные циклы D-глюкозы и назовите их.

3. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно доказать наличие в молекуле D-галактозы альдегидной группы и спиртовых гидроксильных групп?

Вариант 2

1. Сколько стереоизомеров имеют кетопентозы? Приведите их проекционные формулы и укажите, какие из них являются энантиомерами, а какие – диастереомерами?

2. Какой атом углерода называют аномерным? Покажите, как осуществить переход от формул Колли-Толленса к формулам Хеуорса для α -D-глюкопиранозы и β -D-глюкофуранозы?

3. Напишите уравнения реакций D-маннозы со следующими веществами: а) избытком CH_3I в щелочной среде; б) с $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$. Назовите образующиеся вещества.

Вариант 3

1. Сколько стереоизомеров имеют альдопентозы? Напишите их проекционные формулы и определите принадлежность к D- или L-стереоцентрам.

2. Используя формулы Колли-Толленса, изобразите схемы таутомерных превращений L-глюкозы в водном растворе. Назовите все формы и выделите полуацетальный гидроксил.

3. Напишите уравнения реакций восстановления D-галактозы и D-фруктозы. Объясните, почему при восстановлении D-галактозы образуется один шестиатомный спирт, а при восстановлении D-фруктозы – два шестиатомных спирта?

Вариант 4

1. Сколько асимметрических атомов углерода имеют кетотетразы? Изобразите проекционные формулы Фишера их стереоизомеров и укажите, имеются ли среди них диастереомеры?

2. При помощи проекционных формул Хеуорса изобразите α - и β -аномеры следующих моносахаридов: D-галактопиранозы и L-галактопиранозы.

3. Напишите уравнения реакций D-маннозы со следующими веществами: а) с ангидридом уксусной кислоты (избыток); б) с метиловым спиртом в присутствии концентрированной HCl .

Вариант 5

1. Изобразите структурные формулы альдогексозы и кетогексозы. Укажите, сколько асимметрических атомов углерода они имеют? Как определить число стереоизомеров у этих моносахаридов?

2. При помощи формул Колли-Толленса и перспективных формул Хеуорса изобразите α - и β -аномеры для D-глюкофуранозы. Выделите полуацетальный гидроксил.

3. Напишите уравнения реакций L-галактозы со следующими веществами: а) с аммиачным раствором оксида серебра $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$; б) с $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ в щелочной среде. Назовите образующиеся вещества.

Лабораторная работа 8. Реакционная способность моносахаридов

Опыт 1. Доказательство наличия гидроксильных групп у глюкозы.

В пробирку налейте 1 мл 0,5 % раствора глюкозы, 3 мл 10 % раствора NaOH и 0,5 мл 2 % раствора CuSO_4 . Образующийся вначале голубой осадок $\text{Cu}(\text{OH})_2$ растворяется и образуется прозрачный синий раствор.

Полученный раствор сохраните для следующего опыта.

Вопросы

1. Напишите схему реакции получения гидроксида меди (II), отметьте окраску осадка.

2. Какой структурный фрагмент в молекуле глюкозы обуславливает ее участие в растворении осадка?

3. Напишите схему реакции образования комплексной соли иона меди (II) с диольным фрагментом глюкозы.

Опыт 2. Восстановление гидроксида меди (II) глюкозой в присутствии щелочи (проба Троммера).

К полученному в предыдущем опыте щелочному синему раствору сахара меди добавьте 1 мл воды. Нагрейте раствор над пламенем спиртовки, держа пробирку наклонно так, чтобы нагрелась только верхняя часть раствора, а нижняя осталась для контроля без нагревания. Нагревайте только до начала кипения (не кипятите!). Синяя окраска раствора в верхней части изменяется на оранжевую.

Эта реакция называется пробой Троммера и используется для обнаружения глюкозы в биологических жидкостях.

Вопросы

1. Напишите схему реакции окисления глюкозы гидроксидом меди (II).

2. Чем объясняется наличие восстановительных свойств у глюкозы?

3. Объясните причину последовательного изменения окраски верхнего слоя жидкости в пробирке.

Опыт 3. Открытие глюкозы со щелочным раствором глицерата меди (реактив Гайнеса).

В пробирку налейте 1 мл 2 % раствора CuSO_4 и 2 мл 10 % раствора NaOH . К образовавшемуся голубому осадку добавьте 1 мл глицерина и перемешайте. Голубой осадок растворяется, образуется синий раствор глицерата меди (II) – это реактив Гайнеса.

К полученному раствору прилейте 1 мл 0,5 % раствора глюкозы и 1 мл воды. Тщательно перемешайте раствор, нагрейте до кипения только верхнюю часть раствора, держа пробирку наклонно (нижняя часть должна оставаться холодной для контроля).

Эта реакция используется для обнаружения глюкозы. Преимущество её состоит в том, что определение происходит быстрее, чем при пробе Троммера.

Вопросы

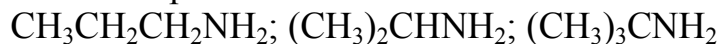
1. Напишите схему реакции получения глицерата меди (II).
2. Напишите схему реакции взаимодействия глицерата меди (II) с глюкозой.

Техника безопасности

1. Опыты 1,2,3 безопасны. При нагревании пробирку держать наклонно, чтобы раствор не выбросило.

ЗАНЯТИЕ 10. Азотсодержащие соединения жирного ряда

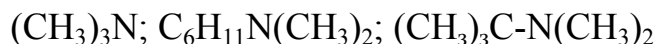
Амины можно рассматривать как производные аммиака, у которого один, два или три атома водорода замещены на алкильные или арильные группы подобно тому, как спирты и простые эфиры можно рассматривать аналогичным образом как производные воды. В зависимости от числа алкильных или арильных групп, находящихся у атома азота, амины подразделяются на первичные RNH_2 , вторичные R_2NH и третичные R_3N . Следует особо подчеркнуть, что эта классификация отражает только число заместителей у азота и никак не связана с природой заместителя. В первичных, вторичных и третичных аминах алкильные группы могут быть как первичными, так вторичными и третичными.



Первичные амины

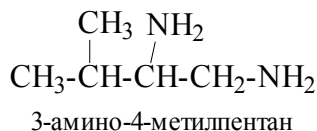
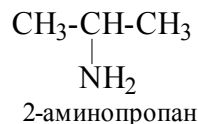


Вторичные амины

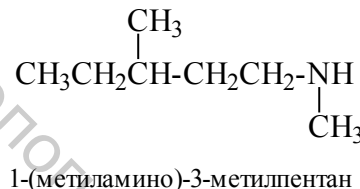
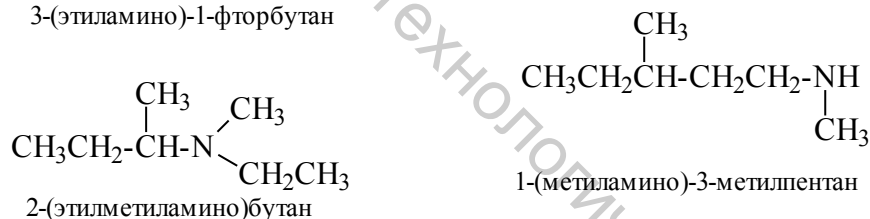
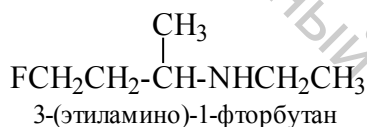
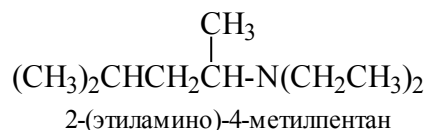


Третичные амины

Согласно номенклатуре ИЮПАК (IUPAC) амины рассматривают как производные углеводородов с префиксом амино- для NH_2 -группы.

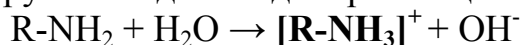


Вторичные и третичные амины в этой системе называют таким образом, чтобы префикс названия включал наибольшую алкильную группу.

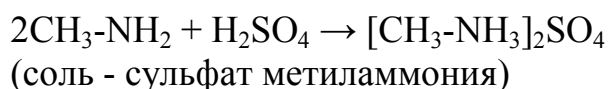
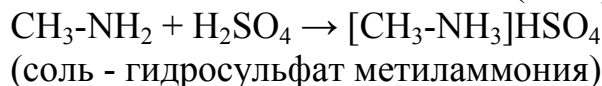


Химические свойства аминов

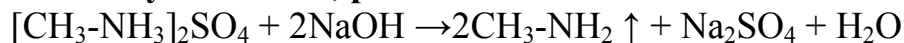
Водные растворы аминов имеют щелочную реакцию (амины реагируют с водой по донорно-акцепторному механизму):



Взаимодействие с кислотами (донорно-акцепторный механизм):



Соли неустойчивы, разлагаются щелочами:



Вопросы для самоподготовки

1. Нитросоединения. Общая формула. Строение нитрогруппы. Семиполярная связь в нитрогруппе. Изомерия и номенклатура.

2. Способы получения нитросоединений: нитрование углеводов разбавленной азотной кислотой (реакция Коновалова) или оксидами азота при нагревании в жидкой или паровой фазе; обменной реакцией между галогенпроизводными и нитритом серебра.

3. Физические и химические свойства нитросоединений. Восстановление нитросоединений, действие щелочей на первичные и вторичные нитросоединения. Таутомерия нитросоединений.

4. Важнейшие представители нитросоединений и их применение.

5. Амины. Строение, изомерия и номенклатура первичных, вторичных и третичных аминов. Понятие о диаминах.

6. Способы получения аминов: восстановление нитросоединений; восстановление нитрилов; алкилирование аммиака по Гофману.

7. Физические и химические свойства аминов. Основность аминов. Образование солей, реакция алкилирования, ацилирование, реакции с азотистой кислотой. Поликонденсация диаминов.

8. Важнейшие представители и их применение.

9. Аминокислоты. Классификация и номенклатура.

10. Способы получения аминокислот: гидролиз белка; действие аммиака на галогензамещённые кислоты (реакция Э.Фишера); действие цианида аммония на альдегиды и кетоны (синтез Н.Д. Зелинского); присоединение аммиака к α -, β -непредельным кислотам.

11. Физические и химические свойства аминокислот. Общая характеристика функциональных групп. Амфотерные свойства. Понятие о биполярном ионе. Изоэлектрическая точка. Реакции по карбоксильной группе, реакции по аминогруппе. Отношение аминокислот к нагреванию.

12. Полипептиды. Понятие о первичной, вторичной, третичной и четвертичной структуре белка. Денатурация белка.

13. Важнейшие представители аминокислот и их применение. Применение белков в лёгкой и текстильной промышленности.

Индивидуальные задания для самоконтроля

Вариант 1

1. Напишите структурные формулы и укажите, какие из них будут первичные, вторичные и третичные: а) диметилизопропиламин; б) 1-нитро-2,2-диметилпропан; в) 3-аминобутановая кислота; г) третбутиламин.

2. Напишите уравнения реакций получения: а) пропиламина из альдегида; б) изобутиламина из галогеналкила; в) β -масляной кислоты из кротоновой кислоты.

3. В чём проявляются основные свойства аминов? Расположите в порядке возрастания основных свойств соединения: а) триметиламин; б) аминоксусная кислота; в) метиламин. Напишите уравнения реакций взаимодействия их с соляной кислотой.

Вариант 2

1. Напишите формулы всех изомеров для $C_4H_{11}N$ и назовите их по рациональной и заместительной номенклатурам.

2. Напишите уравнения реакций и назовите соединения, которые могут быть получены при: а) восстановлении нитробутана; б) взаимодействии изопропиламина с йодистым этилом; в) взаимодействии винилуксусной кислоты с аммиаком.

3. Напишите уравнения реакций взаимодействия с азотистой кислотой: а) пропиламина; б) метилэтиламина; в) триметиламина; г) β -амино-масляной кислоты. Назовите образующиеся соединения.

Вариант 3

1. Напишите структурные формулы и укажите, какие из них будут первичные, вторичные или третичные: а) 1-нитро-3,3-диметилбутан; б) 2-метил-2-аминобутан; в) этилизобутиламин; г) 3-нитро-3-метил-пентан.

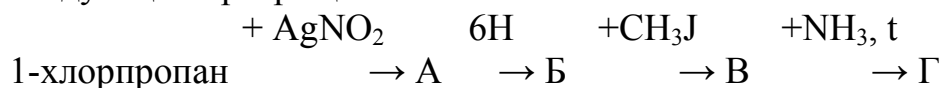
2. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно получить: а) β -аминопропионовую кислоту; б) изобутиламин двумя способами.

3. Гидролизом полипептида получите аминоксусную кислоту, а затем введите её в следующие реакции: а) с этиловым спиртом; б) с соляной кислотой; в) с азотистой кислотой. Назовите образующиеся соединения.

Вариант 4

1. Напишите структурные формулы возможных первичных и вторичных нитро- и аминсоединений, содержащих четыре атома углерода, и назовите их.

2. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно осуществить следующие превращения:



Назовите промежуточные и конечный продукты реакций.

3. Напишите уравнения реакций взаимодействия этилендиамина: а) с соляной кислотой; б) с янтарной кислотой; в) с азотистой кислотой; г) с хлорангидридом уксусной кислоты. Назовите образующиеся соединения.

Вариант 5

1. Напишите структурные формулы возможных первичных и вторичных нитро-и аминсоединений, содержащих три атома углерода. Дайте им названия по систематической номенклатуре.

2. Напишите уравнения реакций получения: а) α -аминомасляной кислоты из соответствующей кислоты; б) метилдиэтиламина из этиламина; в) третбутиламина из нитросоединения.

3. Напишите уравнения реакций взаимодействия: а) нитроэтана со щёлочью; б) диэтиламина с водой; в) гексаметилендиамина с адипиновой кислотой; г) γ -аминомасляной кислоты с аммиаком. Назовите продукты реакций.

Лабораторная работа 9. Химические свойства мочевины и α -аминокислот

Опыт 1. Получение нитрата мочевины.

В пробирку поместите 1 лопаточку сухой мочевины, добавьте 1–2 капли воды. Получается насыщенный раствор мочевины. Затем к этому раствору добавьте 2 капли концентрированной азотной кислоты и встряхните. Наблюдается выпадение кристаллов. Содержимое пробирки сохраните для следующего опыта.

Эта реакция используется для обнаружения мочевины в растворе.

Вопросы

1. Напишите схему реакции мочевины с азотной кислотой. Какие свойства мочевины проявляются в этой реакции?
2. Чем обусловлены основные свойства мочевины?

Опыт 2. Разложение мочевины азотистой кислотой.

К полученным в опыте 1 кристаллам нитрата мочевины, подкисленным азотной кислотой, добавьте 0,5 мл 5 % раствора NaNO_2 (нитрит натрия). При встряхивании наблюдается выделение пузырьков газа азота, а также CO_2 и воды. Эта реакция используется для обнаружения аминогруппы.

Вопросы

1. Напишите схему реакции получения HNO_2 взаимодействием нитрита натрия с азотной кислотой.
2. Напишите схему реакции разложения мочевины при действии азотистой кислоты.

Опыт 3. Отсутствие кислой реакции в растворе аминокислоты (глицина, гликокола).

В пробирку поместите 1 мл 1 % раствора глицина. Добавьте 1 каплю 0,2 % раствора метилового красного. Убедитесь в том, что аминокислота не имеет кислой реакции. Зона перехода от красной окраски к желтой для метилового красного находится при рН 4,4–6,2.

Вопросы

1. Объясните отсутствие кислой реакции у глицина.
2. Приведите строение глицина в виде биполярного иона.

Опыт 4. Образование внутримолекулярной медной соли глицина.

В две пробирки поместите по 1 мл 2 % раствора CuSO_4 . В одну пробирку добавьте 1 мл 1 % раствора глицина, а другую оставьте для сравнения окраски. Затем в обе пробирки прилейте по 1 мл 10 % раствора NaOH . Отметьте внешние признаки в каждой пробирке.

Вопросы

1. Напишите схему реакции образования комплексной соли глицина.
2. Какая окраска характерна для растворов комплексных солей меди (II) с α -аминокислотами?

Опыт 5. Реакция глицина с азотистой кислотой.

В пробирку поместите 1 мл 1 % раствора глицина и 1 мл 5 % раствора нитрита натрия (NaNO_2). Затем добавьте 0,5 мл концентрированной уксусной кислоты и осторожно встряхните реакционную смесь. Наблюдается интенсивное выделение пузырьков газа азота.

Вопросы

1. Напишите схему реакции взаимодействия глицина с азотистой кислотой.
2. Какое практическое значение имеет реакция дезаминирования α -аминокислот.

Опыт 6. Общая реакция обнаружения α -аминокислот (нингидринная реакция).

В пробирку поместите 1 мл 1 % раствора глицина и 1–2 капли 0,1 % раствора нингидрина. Содержимое пробирки встряхните и нагрейте до появления фиолетовой окраски. Эта реакция является качественной на α -аминокислоты.

Техника безопасности

1. Опыты 1,3,4,6 – безопасны.
2. Опыты 2,5 требуют соблюдения осторожности при работе с концентрированными кислотами (HNO_3 и CH_3COOH), склянки не оставляйте открытыми.

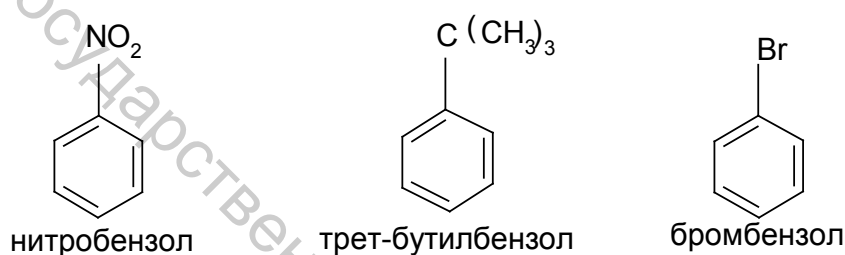
ЗАНЯТИЕ 11. Ароматические углеводороды и их галоген-, нитро- и сульфопроизводные

Соединения, которые содержат циклические сопряженные п-электронные системы, удовлетворяющие критериям ароматичности, в органической химии принято называть ароматическими соединениями.

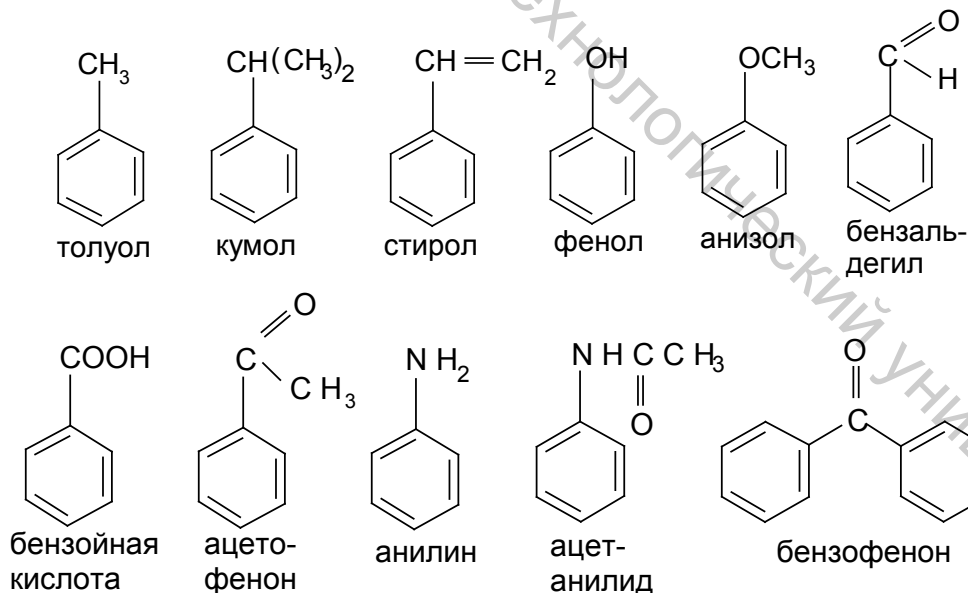
Номенклатура

Ароматические углеводороды называют аренами и обозначают Ar-H. В этом обозначении Ar – арил, одновалентный остаток арена.

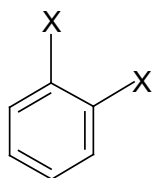
Аналогично бензол обозначают Ph-H; при этом одновалентный остаток бензола C_6H_5 – называют фенил и обозначают Ph.



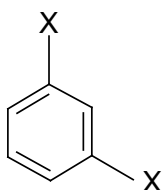
Ряд монозамещённых бензолов имеют тривиальные названия, которые используются в систематической номенклатуре ИЮПАК.



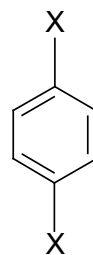
Дизамещённые бензолы могут быть названы с использованием нумерации атомов углерода бензольного кольца (по системе ИЮПАК) или с использованием приставок орто- (о-), мета- (м) или пара- (п-):



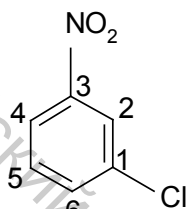
орто-дизамещённые бензолы



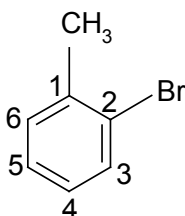
мета-дизамещённые бензолы



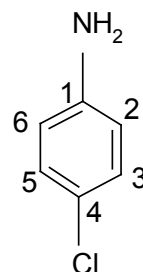
пара-дизамещённые бензолы



1-хлор-3-нитробензол,
или мета-нитрохлорбензол

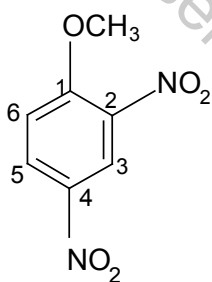


2-бром-1-метилбензол,
или 2-бромтолуол,
или орто-бромтолуол

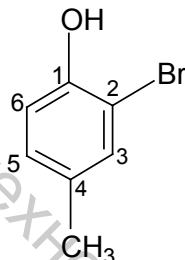


4-хлор-1-аминобензол
или пара-хлоранилин

Для полизамещённых бензолов используют нумерацию атомов углерода:



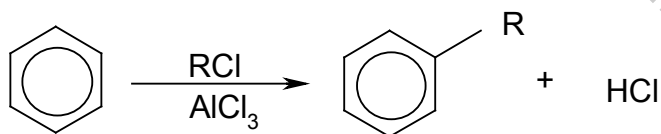
1-метокси-2,4-динитробензол,
или 2,4-динитроанизол



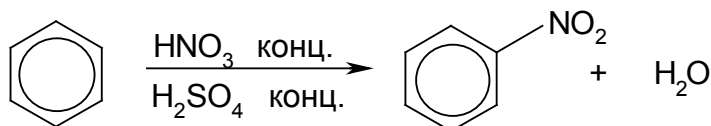
2-бром-1-гидрокси-4-метоксибензол
или 2-бром-4-метилфенол

Реакции замещения в бензоле.

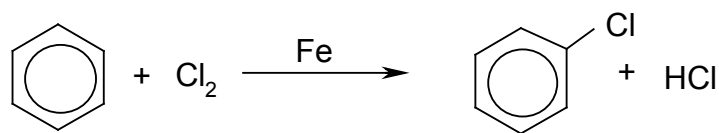
Алкилирование по Фриделю-Крафтсу



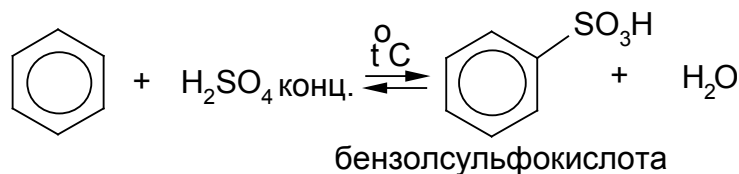
Нитрование



Галогенирование



Сульфирование



Вопросы для самоподготовки

1. Ароматические углеводороды, общая формула. Бензол, толуол, ксилолы (орто-, мета-, пара-), кумол, винилбензол.

2. Строение бензола. Понятие ароматичности.

3. Гомологи бензола. Номенклатура. Ароматические радикалы (арилы): фенил, фенилен (орто-, мета-, пара-), толил (орто-, мета-, пара-), бензил, бензиден, бензинил.

4. Способы получения бензола и его гомологов: а) выделение из нефти и каменноугольной смолы; б) каталитическое дегидрирование алканов и циклоалканов; в) полимеризация ацетилена и его гомологов; г) синтез по реакции Вюрца-Фиттига; д) синтез по реакции Фриделя-Крафтса; е) сплавление солей ароматических кислот со щелочами.

5. Физические и химические свойства бензола и его гомологов. Реакции электрофильного замещения: а) галогенирование; б) нитрование; в) сульфирование; г) алкилирование (реакция Фриделя-Крафтса), д) реакция ацилирования (взаимодействие с хлорангидридами кислот).

Реакции присоединения: а) водорода; б) галогенов; в) окисление бензола и его гомологов.

6. Правила замещения в бензольном ядре. Классификация заместителей. Заместители I рода: а) активирующие орто- и пара-ориентанты; б) дезактивирующие орто- и пара-ориентанты. Заместители II рода – дезактивирующие мета-ориентанты. Индуктивные и мезомерные эффекты заместителей.

7. Важнейшие представители ароматических углеводородов и их применение в промышленности.

8. Галогенопроизводные ароматических углеводородов: а) с галогеном в ядре; б) с галогеном в боковой цепи. Условия галогенирования в ядро и в боковую цепь. Особенности химических свойств ароматических галогенопроизводных.

9. Ароматические нитросоединения. Условия нитрования ароматических углеводородов в ядро и в боковую цепь. Химические свойства и применение ароматических нитросоединений.

10. Ароматические сульфопроизводные (сульфо кислоты). Химические свойства сульфокислот. Реакции по сульфогруппе: а) образование солей; б) образование сульфохлоридов; в) образование сульфамидов; г) образование сложных эфиров. Реакции с отщеплением сульфогруппы: а) гидролиз; б) сплавление солей сульфокислот со щелочами; в) сплавление солей сульфокислот с солями синильной кислоты. Реакции по бензольному ядру: а) галогенирование; б) нитрование; в) сульфирование; г) алкилирование. Применение сульфокислот.

Индивидуальные задания для самоконтроля

Вариант 1

1. Напишите структурные формулы следующих соединений: а) 1,2-диметил-4-изопропилбензол; б) *m*-иодбензолсульфокислота; в) 1,3-дихлор-2-нитробензол; г) этилфенилацетилен.

2. Используя реакцию Вюрца-Фиттига, получите изобутилбензол, исходя: а) из хлорбензола; б) из бензилхлорида. Напишите уравнения реакций. Какие побочные продукты при этом образуются?

3. Образование каких продуктов следует ожидать при моносulfировании соединений: а) толуола; б) нитробензола; в) бензойной кислоты; г) бромбензола.

Вариант 2

1. Какие виды структурной изомерии характерны для алкилбензолов? Приведите структурные формулы изомерных алкилбензолов состава C_9H_{12} . Назовите их.

2. Как можно получить бензол, исходя из следующих веществ: а) циклогексана; б) ацетилен; в) бензоата натрия (C_6H_5COONa). Напишите уравнения реакций.

3. Составьте уравнения реакций взаимодействия пропилбензола: а) с концентрированной азотной кислотой в присутствии концентрированной H_2SO_4 ; б) с разбавленной азотной кислотой при нагревании; в) окисления.

Вариант 3

1. Напишите структурные формулы следующих соединений: а) *m*-толуолсульфокислота; б) *n*-ксилон (1,4-диметилбензол); в) 1-этил-4-сульфобензол; г) бензилиденхлорид (дихлорфенилметан).

2. Исходя из бензола, получите следующие вещества: а) *m*-толуолсульфокислоту; б) *n*-нитротолуол.

3. Для этилбензола напишите уравнения реакций: а) бромирования в присутствии катализатора на холоде; б) бромирование при нагревании на свету; в) окисления.

Вариант 4

1. Напишите структурные формулы следующих соединений: а) *m*-толуолсульфохлорид; б) *n*-нитробенилхлорид; в) дифенилацетилен; г) 3,4-ди-бром-1,2-диметилбензол.

2. Приведите уравнения реакций получения толуола: а) из 2-метилгексана; б) из бензола реакцией Фриделя-Крафтса; в) из хлорбензола реакцией Вюрца-Фиттига. Отметьте условия реакций.

3. Напишите уравнения реакций для сульфобензола: а) с концентрированной азотной кислотой в присутствии концентрированной серной кислоты; б) с бромом в присутствии $AlBr_3$; в) с водным раствором $NaOH$. Объясните ориентирующее действие сульфогруппы.

Вариант 5

1. Напишите структурные формулы следующих ароматических радикалов: а) бензилиден; б) *n*-фенилен; в) *o*-толил. Приведите структурные формулы всех изомеров $C_6H_4Br_2$, назовите их по заместительной номенклатуре.

2. Напишите уравнения реакций получения кумола: а) алкилированием бензола пропиленом; б) алкилированием бензола изопропилхлоридом (в присутствии $AlCl_3$); в) по реакции Вюрца-Фиттига.

3. Напишите для бензола уравнения следующих реакций: а) каталитического гидрирования; б) сульфирования с последующим алкилированием продукта реакции; в) бромирования в присутствии катализатора $AlBr_3$.

Лабораторная работа 10. Реакционная способность ароматических углеводов

Опыт 1. Отношение бензола и толуола к бромной воде.

В одну пробирку поместите 1 мл бензола, а во вторую – 1 мл толуола. Добавьте в каждую по 1 мл 3,4 % раствора бромной воды $Br_2(H_2O)$. Наблюдается ли обесцвечивание желтого раствора бромной воды?

Вопросы

1. Объясните, почему бензол и его гомологи не бромруются в этих условиях?
2. Назовите критерии ароматического строения аренов.

Опыт 2. Отношение бензола и толуола к окислителям (KMnO₄).

В одну пробирку налейте 1 мл бензола, а во вторую – 1 мл толуола. В каждую пробирку добавьте по 1 мл 0,31 % раствора KMnO₄, встряхните. Обесцвечивание растворов не наблюдается.

Добавьте в каждую пробирку по 1 мл 10 % раствора H₂SO₄ и осторожно нагрейте. В одной из пробирок наблюдается обесцвечивание розового раствора KMnO₄.

Вопросы

1. Объясните, почему бензол и толуол не окисляются в нейтральной среде раствором KMnO₄?
2. Напишите схему реакции окисления толуола раствором KMnO₄ в кислой среде. Назовите продукт реакции.
3. Можно ли с помощью реакции окисления установить наличие и положение боковых цепей в ароматических углеводородах?

Опыт 3. Нитрование бензола.

В пробирке приготовьте нитрующую смесь: поместите в неё 1 мл конц. HNO₃ и 0,5 мл конц. H₂SO₄. Приготовленную смесь охладите под струёй холодной воды, а затем добавьте в пробирку 1 мл бензола и осторожно встряхивайте реакционную смесь в течение 2 мин. Содержимое пробирки вылейте в стаканчик с небольшим количеством воды, перемешайте и дайте отстояться. Получаются маслянистые капли желтого цвета с характерным запахом горького миндаля.

Вопросы

1. Дайте определение реакции нитрования.
2. Напишите схему реакции нитрования бензола. Какова роль H₂SO₄ в этой реакции?

Опыт 4. Сульфирование толуола.

В сухую пробирку налейте 1,5 мл конц. H₂SO₄ и 1,5 мл толуола. Содержимое пробирки встряхните и нагревайте на водяной бане, периодически встряхивая, до исчезновения верхнего прозрачного слоя. Реакционную смесь охладите и вылейте в стаканчик с небольшим количеством воды. Образуется почти прозрачный раствор, т. к. толуолсульфокислота хорошо растворима в воде, в то время как толуол в воде не растворяется.

Вопросы

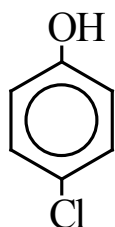
1. Дайте определение реакции сульфирования.
2. Напишите схему реакции сульфирования толуола, с учетом ориентирующего действия метильной группы.

Техника безопасности

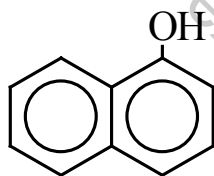
1. Все опыты проводите в вытяжном шкафу.
2. Опыт 1. Слянку с бромной водой не оставляйте открытой. Пары брома ядовиты.
3. Опыты 2,3. Пары бензола и толуола легко воспламеняются, поэтому нагревание проводите осторожно или на водяной бане.
4. Опыты 3,4. Требуют осторожности в работе, т. к. используются концентрированные азотная и серная кислоты.

ЗАНЯТИЕ 12. Фенолы. Ароматические спирты, альдегиды и кетоны, кислоты

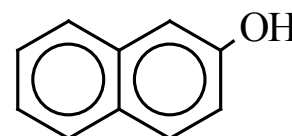
Фенолами называются соединения, у которых гидроксильная группа присоединена непосредственно к ароматическому кольцу бензола. Соединения, содержащие гидроксильную группу у конденсированных ароматических соединений, называют нафтолами, фенантролами, антролами и т. д., например:



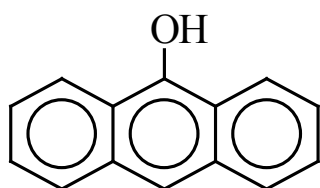
4-хлорфенол



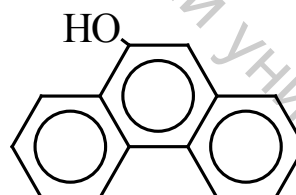
1-нафтол



2-нафтол

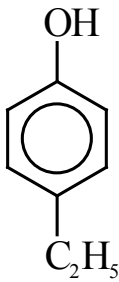


9-антрол

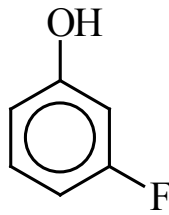


9-фенантрол

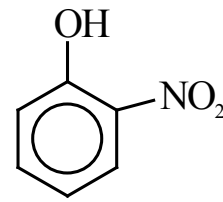
Номенклатура фенолов проста и не требует комментариев.



4-этилфенол

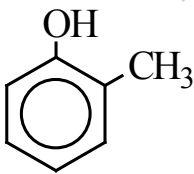


3-фторфенол

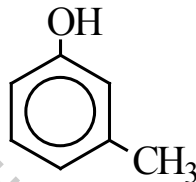


2-нитрофенол

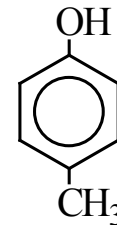
При наличии нескольких заместителей начало нумерации определяет гидроксильная группа и эти соединения рассматриваются как производные фенола. Многие фенолы имеют тривиальные названия (указанные в скобках), которые сохраняются и в систематической номенклатуре:



2-метилфенол,
о-метилфенол,
(о-крезол)

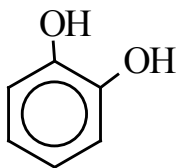


3-метилфенол,
м-метилфенол,
(м-крезол)

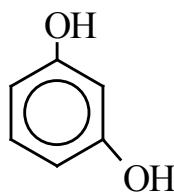


4-метилфенол,
п-метилфенол,
(п-крезол)

Многие двухатомные и трехатомные фенолы имеют тривиальные названия.



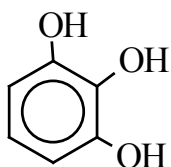
1,2-дигидроксибензол,
о-дигидроксибензол,
(пирокатехин)



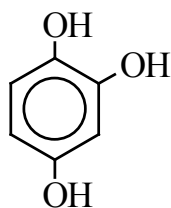
1,3-дигидроксибензол,
м-дигидроксибензол,
(резорцин)



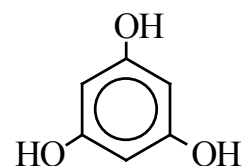
1,4-дигидроксибензол,
п-дигидроксибензол,
(гидрохинон)



1,2,3-тригидроксибензол
(пирогаллол)

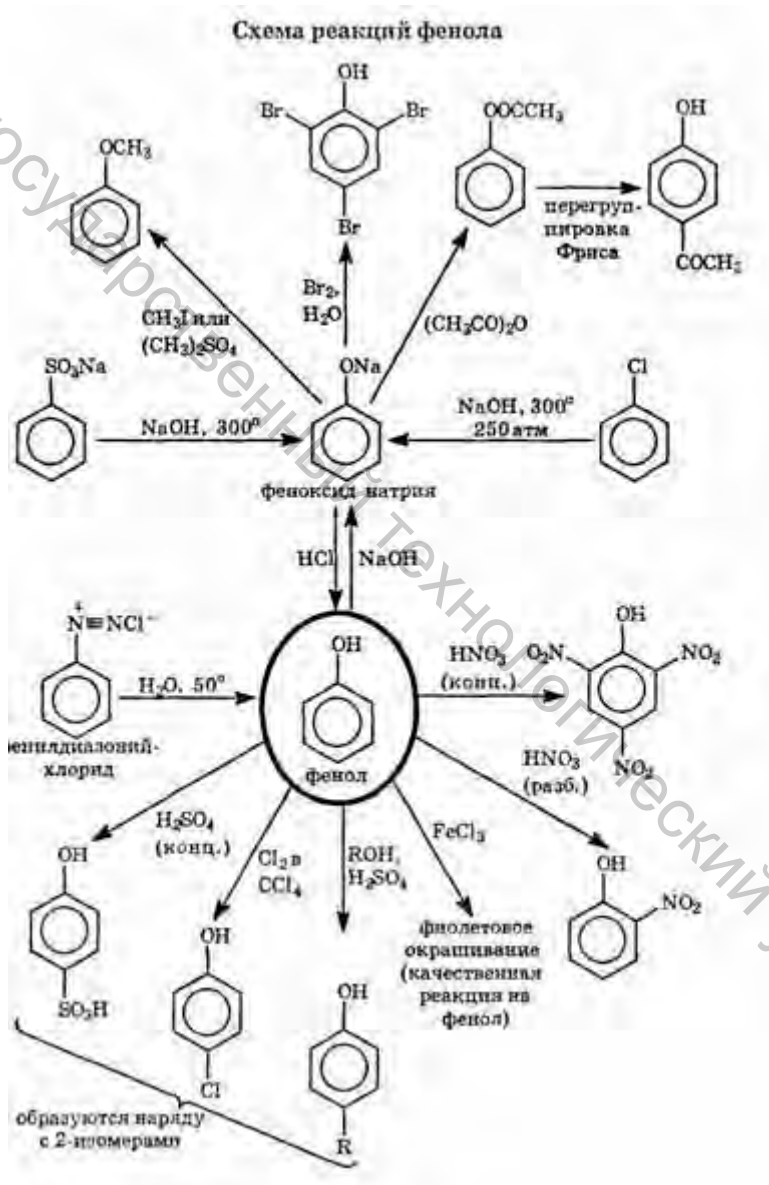


1,2,4-тригидроксибензол



1,3,5-тригидроксибензол
(флороглуцин)

Химические свойства фенола



Вопросы для самоподготовки

1. Фенолы и ароматические спирты. Классификация фенолов: одно- и многоатомные. Изомерия и номенклатура.

2. Способы получения фенолов: из каменноугольной смолы, из сульфокислот, из галогенопроизводных, из изопропилбензола (кумола).

3. Физические и химические свойства фенолов. Кислотные свойства, образование фенолятов. Влияние бензольного ядра на кислотные свойства фенолов. Образование простых и сложных эфиров. Взаимодействие с хлоридами фосфора.

Реакции бензольного ядра: галогенирование, нитрование, сульфирование. Конденсация с альдегидами. Фенолформальдегидные смолы. Гидрирование фенолов. Окисление фенолов.

4. Применение фенолов (фенол, крезолы, гидрохинон, пирогаллол).

5. Ароматические спирты, различие свойств фенолов и ароматических спиртов.

6. Ароматические альдегиды и кетоны. Номенклатура. Способы получения ароматических карбонилсодержащих соединений: а) окисление спиртов; б) гидролиз геминальных дигалогенпроизводных; в) пиролиз Са- или Ва- солей карбоновых кислот; г) получение бензальдегида из толуола; д) получение ароматических кетонов реакцией ацилирования бензола.

Химические свойства ароматических альдегидов и кетонов. Реакции по карбонильной группе: а) восстановление; б) окисление; в) взаимодействие с пентахлоридом фосфора (PCl_5); г) конденсация с фенолами и ароматическими аминами; д) реакция Канниццаро; е) реакция бензоиновой конденсации. Реакции электрофильного замещения в бензольном ядре.

7. Ароматические кислоты: бензойная и фталевые кислоты. Способы получения: а) из гомологов бензола; б) из нитрилов; в) из фенилтрихлорметана. Сходство и различие в свойствах с кислотами жирного ряда. Терефталевая кислота; синтез полиэтилентерефталата (лавсана) и его применение. Салициловая кислота, образование простых и сложных эфиров, их применение.

Индивидуальные задания для самоконтроля

Вариант 1

1. Напишите структурные формулы следующих веществ: а) *m*-крезол; б) резорцин; в) *o*-толилуксусная кислота; г) *n*-нитробензальдегид.

Укажите, к какому классу органических соединений они относятся.

2. Напишите уравнения реакций, с помощью которых можно из бензола получить: а) бензиловый спирт; б) бензальдегид; в) фенол.

3. Как будут реагировать фенол, бензиловый спирт и бензальдегид с водным раствором NaOH? Напишите уравнения и назовите продукты реакций. В чём проявляются различия в свойствах фенола и бензинового спирта?

Вариант 2

1. Приведите структурные формулы следующих соединений: а) *n*-толуиловая кислота; б) бензиловый спирт (фенилкарбинол); в) 1,3,5-тригидроксибензол (флороглюцин); г) *n*-крезол (1-метил-4-гидрокси-бензол). К

какому классу кислородсодержащих ароматических соединений относится каждое из этих веществ?

2. Какие карбонильные соединения получатся при сухой перегонке кальциевых солей следующих кислот: а) фенилуксусной; б) смеси бензойной и уксусной; в) смеси *n*-толуиловой и муравьиной. Напишите уравнения реакций.

3. Напишите уравнения реакций взаимодействия с бромом следующих веществ: а) фенола; б) бензальдегида; в) бензойной кислоты; г) бензилового спирта. Назовите продукты реакций.

Вариант 3

1. Приведите структурные формулы изомерных карбонильных соединений ароматического ряда состава C_8H_8O (пять изомеров) и назовите их.

2. Напишите уравнения реакций, лежащих в основе промышленных методов получения фенола: а) из хлорбензола; б) из бензолсульфокислоты; в) из изопропилбензола.

3. Для бензальдегида и фенола напишите уравнения реакций: а) нитрования; б) с трихлоридом фосфора (PCl_3). Назовите продукты реакций.

Вариант 4

1. Составьте структурные формулы следующих соединений: а) фенил-*o*-толилкетон; б) 2,4,5-тригидроксибензойная кислота; в) изопропилфенилкарбинол; г) *o*-крезол. Укажите, к какому классу органических соединений они относятся.

2. Приведите схемы реакций, при помощи которых можно получить из толуола: а) *n*-крезол; б) этилбензоат (этиловый эфир бензойной кислоты).

3. Напишите уравнения реакций окисления: а) фенола; б) бензальдегида; в) бензилового спирта; г) пирокатехина. Назовите продукты реакций.

Вариант 5

1. Приведите структурные формулы изомерных ароматических кислот состава $C_8H_8O_2$. Назовите их.

2. Из бензола получите: а) *n*-сульфобензойную кислоту; б) *m*-бромфенол. Назовите все промежуточные продукты и условия протекания каждой реакции.

3. Напишите уравнения реакций взаимодействия салициловой кислоты со следующими соединениями: а) уксусным ангидридом; б) гидроксидом натрия (водный раствор); в) бромной водой.

Лабораторная работа 11. Реакционная способность фенола. Качественная реакция на фенолы

Опыт 1. Кислотные свойства фенола: образование фенолята натрия и разложение его кислотой.

а) растворение фенола в воде. К 0.5 г фенола кристаллического добавьте 1 мл воды и хорошо встряхните. При этом образуется мутная жидкость – эмульсия фенола;

б) к 1 мл эмульсии фенола по каплям добавьте 10 % раствор NaOH до образования прозрачного раствора фенолята натрия. К полученному прозрачному раствору добавьте несколько капель 10 % раствора HCl. Наблюдается помутнение раствора.

Вопросы

1. Напишите схему реакции получения фенолята натрия взаимодействием фенола с раствором NaOH.

2. Почему фенол, в отличие от спиртов, способен взаимодействовать со щелочами (NaOH)?

3. Почему при добавлении HCl к раствору фенолята натрия наблюдается помутнение раствора? Напишите схему протекающей реакции.

Опыт 2. Взаимодействие фенола с бромной водой.

Маленький кристаллик фенола растворите в 5 мл воды и добавьте постепенно насыщенного водного раствора брома (1 мл брома в 100 мл воды). При этом желтая окраска брома исчезает и постепенно выделяется белый осадок 2,4,6-трибромфенола.

Вопросы

1. Напишите схему реакции бромирования фенола с учетом ориентирующего действия гидроксильной группы.

2. Можно ли эту реакцию назвать качественной на фенол и почему?

Опыт 3. Взаимодействие фенолов с FeCl₃ – качественная реакция на одно- и многоатомные фенолы.

Возьмите 5 пробирок и в каждую налейте по 1 мл 1 % растворов соответствующих фенолов: в первую – раствор фенола, во вторую – пирокатехина, в третью – резорцина, в четвертую – гидрохинона, в пятую – пирогаллола. Затем в каждую пробирку добавьте по 2–3 капли 1 % раствора FeCl₃. Растворы фенолов приобретают различную окраску, соответственно: 1 – красно-фиолетовую, 2 – зелёную, 3 – фиолетовую, 4 – зелёную, переходящую в желтую, 5 – красную.

Вопросы

1. Напишите схему реакции фенола с FeCl_3 , укажите внешний признак реакции.
2. Какую реакцию можно использовать для обнаружения фенолов?

Опыт 4. Окисление фенола.

К 1 мл 5 % водного раствора фенола прилейте 1 мл 10 % раствора Na_2CO_3 и по каплям добавьте 0,31 % раствор KMnO_4 , встряхните пробирку. Окраска розового раствора KMnO_4 изменяется.

Вопросы

1. Напишите схему реакции окисления фенола в щелочной среде раствором KMnO_4 .

Техника безопасности

1. Опыты 1,2 требуют осторожной работы с фенолом. При попадании на кожу можно получить ожоги.
2. Опыт 2 выполняется в вытяжном шкафу, т. к. пары брома ядовиты, склянку с бромной водой не оставляйте открытой.
3. Опыты 3,4 – безопасны.

ЗАНЯТИЕ 13. Ароматические амины

Ароматическими аминами называют производные ароматических углеводородов, в которых один или несколько атомов водорода бензольного кольца замещены на аминогруппы (NH_2).

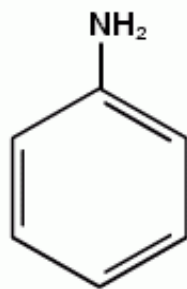
Ароматические амины можно также рассматривать как производные аммиака, в молекуле которого один или несколько атомов водорода замещены ароматическими радикалами.

Как и в алифатическом (жирном) ряду, ароматические амины могут быть первичными, вторичными и третичными.

В зависимости от того, какие радикалы (только ароматические или ароматические и алифатические) связаны с атомом азота, различают чисто ароматические и жирноароматические.

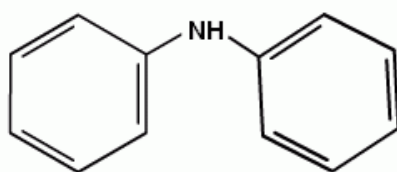
Аминогруппа может быть непосредственно связана с ядром или находиться в боковой цепи.

Анилин является родоначальником класса ароматических аминов, в которых аминогруппа непосредственно связана с бензольным кольцом:

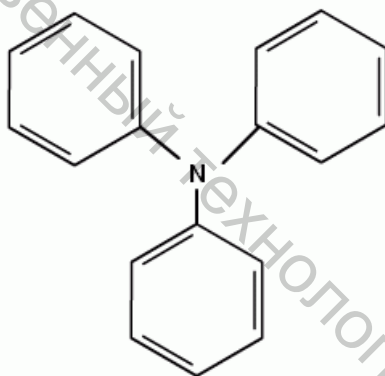


В зависимости от числа радикалов, связанных с атомом азота, различают также вторичные и третичные ароматические амины.

Названия вторичных и третичных аминов чаще всего образуют по принципам **рациональной номенклатуры**, перечисляя имеющиеся в соединении радикалы и добавляя окончание **-амин**.

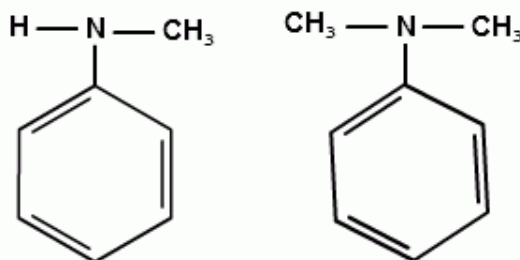


дифениламин (вторичный амин)



трифениламин (третичный амин)

В случае жирноароматических аминов за основу названия берется слово «**анилин**» и, чтобы показать, что радикал расположен у атома азота, а не в бензольном кольце, перед названием радикала ставится буква **N**:

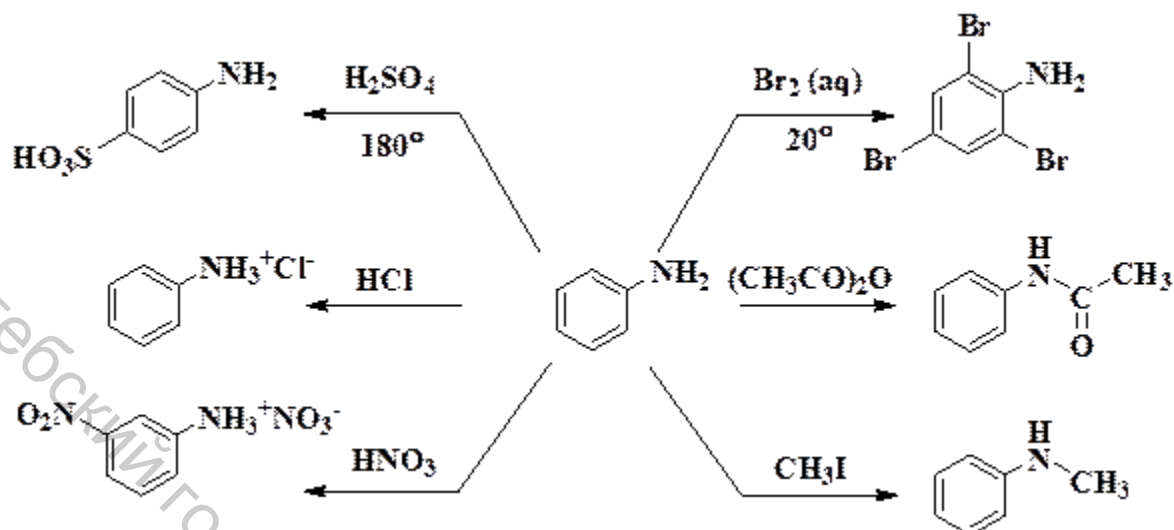


N-метиланилин N,N-диметиланилин

Рациональная: метилфениламин диметилфениламин

Заместительная: N-метиламинобензол N,N-диметиламинобензол

Химические свойства анилина



Вопросы для самоподготовки

1. Ароматические амины: первичные, вторичные, третичные; чистоароматические и жирноароматические. Изомерия и номенклатура.
2. Способы получения: восстановление нитросоединений в кислой, нейтральной и щелочной средах (реакция Зинина), алкилирование аммиака и аминов (реакция Гофмана).
3. Физические и химические свойства. Основные свойства ароматических аминов и сравнение их с основными свойствами аммиака и аминами жирного ряда. Реакции образования солей с минеральными кислотами, реакции ацилирования и алкилирования, реакции с азотистой кислотой. Влияние аминогруппы на реакционную способность бензольного ядра: реакции галогенирования, нитрования, сульфирования, получение сульфаниловой кислоты. Окисление анилина.
4. Важнейшие представители: анилин, толуидин (*o*-, *m*- и *p*-) диметиланилин, дифениланилин и их применение.

Индивидуальные задания для самоконтроля

Вариант 1

1. Напишите формулы строения ароматических аминов и укажите, какие из них называются толуидинами: а) *o*-аминотолуол; б) *m*-броманилин; в) фенолбензиламин; г) *m*-толиламин; д) *n*-метиланилин.
2. Напишите реакции последовательного превращения нитробензола: а) в *N*-метил-*N*-этиланилин; б) в *m*-аминобензолсульфо кислоту.
3. Напишите уравнения реакций: а) взаимодействия метиланилина с хлорангидридом уксусной кислоты, б) взаимодействия *o*-нитроанилина и *n*-метиланилина с соляной кислотой. Какой из приведенных аминов будет проявлять более сильные основные свойства? Объясните почему.

Вариант 2

1. Напишите формулы строения ароматических аминов и укажите, какие из них будут первичные, вторичные и третичные: а) *o*-диаминобензол; б) дифенилметиламин; в) *N*-метил-*N*-пропиланилин; г) *m*-этиланилин.

2. Напишите последовательные уравнения реакций, с помощью которых можно из толуола получить: а) *m*-аминобензойную кислоту; б) *N*-метил-*n*-толиламин.

3. Напишите уравнения реакций взаимодействия: а) *n*-толуидина с 1 моль хлористого метила; б) дифениламина с 1 моль соляной кислоты; в) метилэтиланилина с азотистой кислотой. Назовите продукты реакций.

Вариант 3

1. Напишите формулы ароматических аминов и укажите, какие из них являются первичными, вторичными и третичными: а) трифениламин; б) *N,N*-диметиланилин; в) *m*-броманилин; г) *n*-диаминобензол.

2. Напишите последовательные уравнения реакций получения: а) из бензола *m*-хлоранилина; б) из анилина дифениламина.

3. Напишите уравнения реакций для *n*-толуидина: а) с 1 моль H_2SO_4 ; б) с хлорангидридомпропионовой кислоты; в) с азотистой кислотой.

Вариант 4

1. Какие ароматические соединения называются фенилендиаминами? Напишите формулы строения изомерных фенилендиаминов состава $C_6H_8N_2$ и дайте им названия.

2. Напишите уравнения реакций получения: а) из бензола *n*-аминобензойной кислоты; б) из анилина *N,N*-диметиланилина.

3. Напишите уравнения реакций для анилина: а) окисления; б) нитрования; в) ацилирования; г) с серной кислотой. Назовите образующиеся соединения.

Вариант 5

1. Назовите по другой номенклатуре следующие ароматические амины и укажите, какие из них являются первичными, вторичными и третичными: а) *o*-этиланилин; б) *n*-нитроэтиланилин; в) *N*-метил-*N*-этиланилин; г) *n*-толуидин.

2. Напишите последовательные уравнения реакций получения из бензола: а) дифениламина; б) *n*-фенилендиамина.

3. Напишите уравнения реакций взаимодействия с азотистой кислотой: а) *n*-толуидина; б) бензиламина. В чём особенности действия азотистой кислоты на первичные амины ароматического и жирного ряда?

Лабораторная работа 12. Реакционная способность ароматических аминов

Опыт 1. Растворимость анилина в воде.

В пробирку налейте 1 мл анилина $C_6H_5NH_2$, добавьте 3 мл воды и встряхните. Образуется мутная жидкость – эмульсия анилина в воде. Сохраните эмульсию для следующего опыта.

Вопросы

1. Почему анилин плохо растворяется в воде?

Опыт 2. Доказательство основных свойств анилина и растворение его солей в воде.

А. Опустите красную лакмусовую бумажку в пробирку с эмульсией анилина в воде.

Вопросы

1. Наблюдается ли посинение лакмусовой бумажки?
2. Охарактеризуйте основные свойства анилина, сравните их с основностью аммиака.

Б. В две пробирки налейте по 1 мл эмульсии анилина в воде. В первую пробирку добавьте 1 мл 10 % раствора HCl , во вторую – 1 мл 10 % раствора H_2SO_4 и встряхните. В первой пробирке эмульсия растворилась, во второй образовался кристаллический осадок. Раствор первой пробирки сохраните для опыта 3.

Вопросы

1. Какие свойства анилина подтверждаем взаимодействием его с кислотами?
2. Напишите схемы реакций образования фениламмоний хлорида и фениламмоний гидросульфата. Сделайте вывод о растворимости этих солей в воде.

Опыт 3. Взаимодействие анилина с бромной водой (качественная реакция).

В пробирку налейте 1 мл 3,4 % раствора бромной воды и добавьте несколько капель раствора фениламмоний хлорида $(C_6H_5NH_3)Cl$, полученного в опыте 2б. При этом медленно выпадает осадок.

Вопросы

1. Напишите схему реакции взаимодействия анилина с бромной водой. Какое вещество выпадает в осадок?
2. Объясните, почему в данной реакции бромирования следует прибавлять анилин к бромной воде, а не наоборот?
3. Заместителем какого рода является аминогруппа в анилине, как она влияет на протекание реакции бромирования с учетом образующегося продукта?
4. Сравните внешний признак реакций бромирования анилина и фенола. Какое значение имеют эти реакции?

Опыт 4. Цветные реакции солей анилина с $K_2Cr_2O_7$ (бихроматом калия) и с хлорной известью $Ca(OCl)_2$.

На предметное стекло дважды нанесите по 1 капле соли фениламмоний хлорида, полученного в опыте 2б. Добавьте к одной – 1 каплю 5 % раствора $K_2Cr_2O_7$, а к другой – 1 каплю насыщенного раствора хлорной извести. Первая капля приобретает темно-синее, а вторая – темно-фиолетовое окрашивание. Эти цветные реакции используют для обнаружения анилина в растворе и основаны они на образовании окрашенных продуктов окисления анилина.

Техника безопасности

1. Опыты 1,2,4 безопасны в выполнении.
2. Опыт 3 выполняется в вытяжном шкафу из-за использования бромной воды.

ЗАНЯТИЕ 14. Карбоцепные полимеры

Карбоцепные полимеры, главные цепи которых построены из атомов углерода, делятся на: алифатические (насыщенные и ненасыщенные) – полиэтилен, полипропилен, полибутадиен; ароматические – полифенилен; жирноароматические – полиметиленфенилен; галогенопроизводные – поливинилхлорид, политетрафторэтилен; полимеры спиртов, кислот, эфиров и других производных – поливиниловый спирт, поливинилацетат, полиакриловая кислота, полиметилметакрилат, полиакриламид, полиакрилонитрил.

Теоретические вопросы

1. Классификация полимеров:
 - по происхождению (натуральные, искусственные, синтетические);
 - по отношению к нагреванию (термопласты и термореактопласты);
 - по отношению к воде (гидрофильные и гидрофобные);

– по энергии когезии (эластомеры или каучукоподобные, пластики, волокнообразующие);

– по химической природе атомов в основной цепи (неорганические, органические, элементоорганические);

– по реакциям получения (полимеризационные и поликонденсационные).

2. Карбоцепные полимеры. Классификация и номенклатура карбоцепных полимеров.

$[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]_n$ полиэтилен	$[-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)_2-]_n$ Полиизобутилен	$[-\text{CH}_2-\text{CHCl}-]_n$ поливинилхлорид
$[-\text{CF}_2-\text{CF}_2-]_n$ политетрафторэтилен	$[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OCOCH}_3)_2-]_n$ поливинилацетат	$[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{COOH})-]_n$ Полиакриловая кислота
$[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CONH}_2)-]_n$ полиакриламид	$[-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-]_n$ полибутадиен	
$[-\text{CH}_2-\text{C}(\text{Cl})=\text{CH}-\text{CH}_2-]_n$ полихлоропрен	$[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-]_n$ полипропилен	
$[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CHO})-]_n$ полистирол	$[-\text{CH}_2-\text{CCl}_2-]_n$ поливинилидехлорид	$[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-]_n$ Поливиниловый спирт
$[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-]_n$ полиакролеин	$[-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3)-]_n$ полиметилметакрилат	
$[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CN})-]_n$ полиакрилонитрил	$[-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-]_n$ полиизопрен	

Вопросы для самоконтроля

1. Какие полимеры называются натуральными, где они образуются? Приведите формулы натуральных полимеров.

2. Какие полимеры называют искусственными и как их получают? Приведите формулы искусственных полимеров.

3. Какие полимеры называют синтетическими, как их получают? Приведите формулы синтетических полимеров.

4. Какие полимеры называют термопластами? Почему при нагревании и охлаждении они не меняют своих свойств? Приведите формулы термопластов.

5. Какие полимеры называют терморектопластами? Почему при нагревании их свойства изменяются необратимо? Приведите формулы терморектопластов.

6. Какими свойствами обладают эластомеры, пластики и волокнообразующие полимеры и чем это можно объяснить?

Лабораторная работа 13. Предварительные испытания карбоцепных полимеров

Цель: установление природы неизвестного полимера по характеру летучих продуктов, образующихся при сжигании полимера и его растворимости.

Материалы и реактивы

- полимеры (полиэтилен, полипропилен, полистирол, поливинилхлорид, полиметилметакрилат, поливинилацетат, поливиниловый спирт);
- растворители (дистиллированная вода, этиловый спирт, ацетон, хлороформ, бензол, этилацетат);
- разбавленные (10 %) и концентрированные растворы кислот и щелочей (H_2SO_4 , HNO_3 , NaOH);
- оборудование: тигельные щипцы, стеклянные палочки, пробирки, штативы, спиртовки, спички, пробки.

Опыт 1. Поведение образца полимера при нагревании.

А. Поведение полимера в пламени.

Кусочек полимера укрепите в тигельные щипцы и внесите в пламя спиртовки (синий конус). Отметьте следующие признаки:

- поведение полимера в пламени (размягчение, плавление);
- степень горючести образца в пламени и вне пламени;
- окраска пламени;
- ощущение запаха продуктов горения.

Б. Способность полимера вытягиваться в нить.

Погасите полимер и прикоснитесь к нему холодной стеклянной палочкой и быстро оттяните размягчённую часть полимера. Отметьте способность полимера вытягиваться в нить.

Результаты наблюдений представьте в виде таблицы 14.1.

Таблица 14.1 – Поведение полимера при нагревании и горении

Название полимера	Формула полимера	Размягчение	Плавление	Цвет пламени и степень горючести	Запах продуктов горения	Способность вытягиваться в нить

В. Распознайте неизвестный полимер по поведению его при нагревании и горении в сравнении с результатами, приведенными в таблице 14.2.

Таблица 14.2 – Поведение пластмасс при нагревании и горении

Вид пластмассы	Отношение к горению	Характер горения	Окраска пламени	Запах продуктов горения
1	2	3	4	5
Полиэтилен [—CH ₂ —CH ₂ —] _n	Размягчается, можно вытянуть в нить	Горит слабым пламенем без копоти с оплавлением и подтеканием полимера. Горит вне пламени	Верх пламени желтый, у основания синевато-голубой	Горящей парафиновой свечи
Полипропилен [—CH ₂ —CH ₂ —] _n CH ₃	Размягчается, можно вытянуть в нить	Горит слабым пламенем без копоти с оплавлением и подтеканием полимера. Горит вне пламени	Верх пламени желтый, у основания синевато-голубой	Жжёной резины или горячего сургуча
Поливинилхлорид [—CH ₂ —CH—] _n Cl	Размягчается при 60–70 °С, выше 110–120 °С разлагается	Загорается не сразу, при удалении из пламени гаснет	У основания зеленоватая	Резкий, хлористого водорода
ПММК CH ₃ [—CH ₂ —C—] _n COOCH ₃	Размягчается	Горит медленно, пламя слегка коптящее, с потрескиванием и искрами	Пламя желтое с синей каймой у краев	Острый, цветущей герани или фруктовой эссенции
Полистирол [—CH ₂ —CH—] _n C ₆ H ₅	Размягчается и легко вытягивается в нити	Загорается быстро, пламя слегка коптящее с потрескиванием и искрами. Горит вне пламени	Пламя желтое	Сладковатый, напоминающий цветущие гиацинты

Опыт 2. Отношение полимера к действию кислот и щелочей.

В пробирки поместите по кусочку полимера и прилейте: а) разбавленные (10 %) растворы кислот (H₂SO₄HNO₃) и щелочи NaOH; б) концентрированные кислоты (H₂SO₄HNO₃) и щелочи NaOH.

Отметьте изменения, происходящие в пробирках при комнатной температуре и при нагревании.

Сделайте вывод о химической устойчивости полимера.

Опыт 3. Качественное определение растворимости полимера.

В пробирку поместите 0,5 г образца полимера, добавьте 5 мл растворителя. Закройте пробкой и оставьте в штативе на 1 час при комнатной температуре, изредка встряхивая содержимое пробирки.

По истечении часа отметьте изменения, происходящие в пробирке.

Возможно либо полное растворение, либо ограниченное набухание, а также изменение окраски полимера или растворителя.

В случае частичного растворения или набухания проверьте растворимость полимера при нагревании. Для этого пробирку с испытуемой смесью нагрейте на водяной бане и отметьте происходящие изменения.

Результаты наблюдений сравните с растворимостью, представленной в таблице 14.3, где растворимость указана буквой Р.

Таблица 14.3 – Растворимость полимеров

Полимер	Вода дистиллированная	Этиловый спирт	Ацетон	Хлороформ или дихлорэтан	Бензол	Этилацетат
Полиэтилен	-	-	-	Р	Р при t	-
Полипропилен	-	-	-	Р	Р при t	-
Полистирол	-	-	Р	Р	Р	-
Поливинилхлорид	-	-	Ограниченно набухает	Р	Ограниченно набухает	-
Полиметилметакрилат	-	-	Р	Р	Р	Р
Поливинилацетат	-	Р	Р	Р	Р	Р
Поливиниловый спирт	Р	-	-	-	-	-

Техника безопасности

1. Опыт 1 проводить в вытяжном шкафу.
2. Опыт 3 требует осторожного обращения с концентрированными кислотами и щелочами и выполнения правил нагревания на спиртовке.

ЗАНЯТИЕ 15. Гетероцепные полимеры

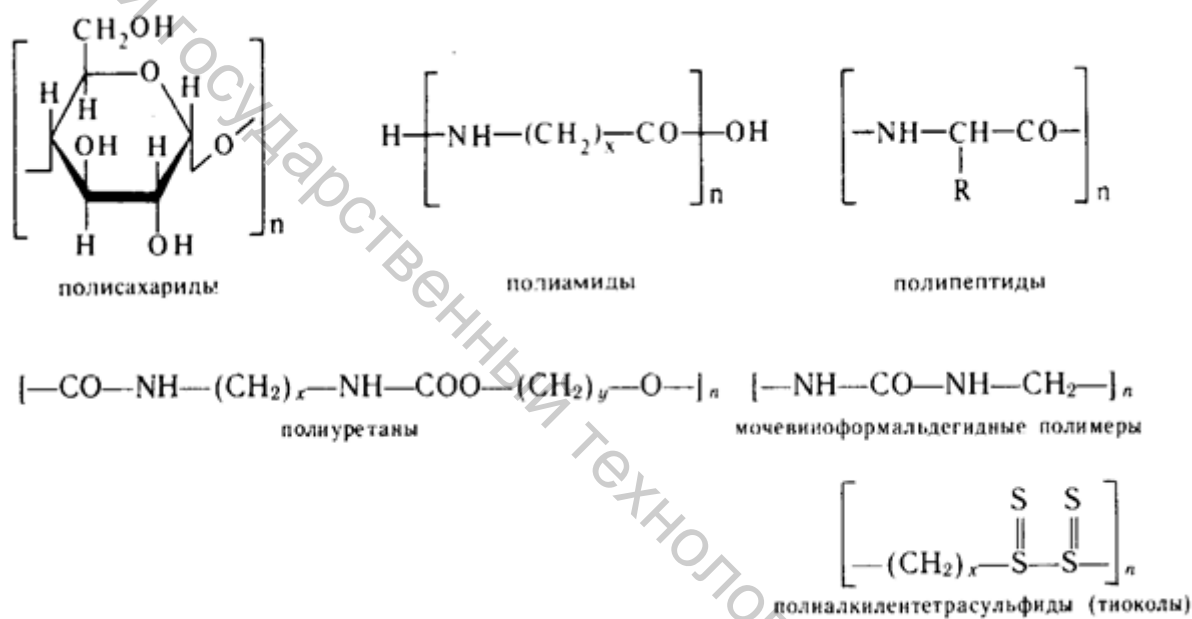
Гетероцепные полимеры содержат в основной цепи кроме атомов углерода еще и атомы кислорода или азота, кремния, фосфора и других элементов. К ним относятся целлюлоза, белки, полиамиды, (в частности, капрон), полиэфиры, полиуретаны, кремнийорганические полимеры и др.

Органические гетероцепные полимеры делят на классы в зависимости от природы функциональной группы, повторяющейся в главной цепи,

соответственно различают кислородсодержащие, азотсодержащие, серосодержащие соединения и т.д.

Неорганические гетероцепные полимеры построены из атомов элементов групп III (B, Al), IV (Si, Ge, Te, Pb, Sn), V (P, As, Sb) и VI (S, Se, Te) а также кислорода и азота; возможны также сочетания элементов III группы с P, а V группы с B.

Элементоорганические гетероцепные полимеры – в основном полимеры, состоящие из неорганических цепей с органическими боковыми группами. К ним относятся кремнийсодержащие полимеры, главные цепи которых состоят из чередующихся атомов кремния и кислорода, азота, серы, металлов и т.д. Полимеры с органонеорганическими цепями могут быть построены из атомов углерода, кремния и т. д.



Теоретические вопросы

- Гетероцепные органические полимеры, их классификация:
 - кислородсодержащие (простые и сложные полиэфиры, полиацетали, поликарбонаты, эпоксидные смолы);
 - азотсодержащие (полиамиды, полиимиды, полипептиды, полимочевины или поликарбамиды, полиуретаны);
 - серосодержащие (полиалкилсульфиды, полисульфоны).
- Элементоорганические полимеры (полисилоксаны, полиалюмоксаны, полтитаноксаны и др.).
- Номенклатура гетероцепных полимеров.

Вопросы для самоконтроля

- Напишите формулы и укажите, к какому классу гетероцепных полимеров они относятся: полиэтиленгликольадипинат, полиэтиленоксид,

целлюлоза, полиэтилентерефталат, полипептид, полиметилсилоксан, полиэтиленсульфид.

2. Напишите формулу повторяющегося звена для следующих гетероцепных полимеров: полиуретан, простой полиэфир, полиамид, поликарбамид (полимочевина), полиалкилсульфид, сложный полиэфир, полиэпоксид, поликарбонат, полиалкилимид.

3. Напишите группировки атомов основной цепи характерные для класса гетероцепных полимеров: сложные полиэфиры, полиамиды, полиуретаны, простые полиэфиры, полиимиды, поликарбонаты, поликарбамиды, полиэпоксиды.

Лабораторная работа 14. Распознавание волокон путём проведения пробных опытов на образцах известного состава

Цель: установление природы волокна на основании предварительных испытаний.

Материалы и реактивы

- волокна (хлопок, шерсть, шёлк, вискоза, ацетатное волокно, капрон, лавсан, нитрон);
- растворители (этиловый спирт, ацетон, фенол концентрированный, диметилформамид – ДМФА, концентрированный раствор $ZnCl_2$, аммиачный раствор оксида меди, муравьиная и уксусная кислоты);
- разбавленные 10% -ные и концентрированные растворы: $NaOH$, H_2SO_4 , HNO_3 ;
- оборудование: тигельные щипцы, пробирки, пробки, спиртовки, спички, стеклянные палочки.

Опыт 1. Поведение волокна в пламени.

Скрутите из волокна жгутик, закрепите его в тигельные щипцы и внесите в пламя спиртовки (синий конус).

Отметьте следующие признаки:

- размягчение и плавление;
- горение в пламени и вне пламени;
- образование остатка;
- ощущение запаха продуктов горения.

Результаты наблюдений представьте в виде таблицы.

Распознайте неизвестные волокна по поведению в пламени в сравнении с результатами в таблице 15.1.

Таблица 15.1 – Поведение волокон в пламени

Тип волокна	Формула волокна и название	Размягчение	Плавление	Горение		Остаток горения	Запах продуктов горения
				Горение в пламени	Горение вне пламени		
Хлопок	$C_6H_7O_2(OH)_3$ Целлюлоза	-	-	Горит быстро	-	Серый пепел	Жженой бумаги
Шерсть и натур. шелк	$[-NH-CH_2-CO-]$ R белок	-	-	Горит быстро	-	Хрупкий шарик черного цвета	Жженных перьев
Вискоза	Целлюлоза	Разлагается при 180–200 °С	-	Горит быстро	-	Легко рассып. серый пепел	Жженой бумаги
Ацетатное волокно	$[C_6H_7O_2(O-CO-CH_3)_2]$ Диацетилцеллюлоза	Размягчается при 170–180 °С	Плавится 220–240 °С	Быстро желтым пламенем	Горение прекращается	Нехрупкий шарик темно-бурого цвета	Уксуса
Полиамид	$[-NH-(CH_2)_5-CO-]$ Капрон	Размягчается при 200 °С	Плавится 210–225 °С	-	-	Твердый блестящий шарик темного цвета	Неприятный запах
Полиэфир	Лавсан $[-O-(CH_2)_2-O-C(=O)-C_6H_4-C(=O)-]$	-	Плавится 250–265 °С	Горит с копотью	Горит	Темный твердый шарик с блеском	-
Полиакрилонитрил	$[-CH_2-CH(CN)-]$ Нитрон	-	Не плавится, а разлагается 267–300 °С	Горит	Горит	Твердый темный неблестящий шарик	Характерный запах

Опыт 2. Исследование волокна на растворимость.

Небольшой пучок волокон в выпрямленном состоянии или ткани (0,5–4 см) поместите в пробирку и налейте растворитель, а далее поступайте, как в предыдущей работе.

Результаты наблюдений сравните с растворимостью волокон, представленных в таблице 15.2.

Таблица 15.2 – Растворимость волокон

Волокна или ткани	Аммиачный р-р оксида Си	Концентрированный р-р ZnCl ₂	Ацетон	Фенол	ДМФА Диметилформамид	Муравьиная кислота	Уксусная кислота
Хлопок	Р	Р	Н	Н	-	-	-
Шерсть	-	-	-	-	-	-	-
Шелк	-	-	-	-	-	к. Р	к. Р
Вискоза	Н и Р	-	Н	Н	Р	-	-
Ацетатное	Н и Р	-	Р	Р	Р	Р	Р
Капрон	-	-	-	Р	Р	Р	-
Лавсан	-	-	-	Р	-	-	-
Нитрон	-	Р	-	-	Р	-	-

Обозначения в таблице: Р – растворяется, Н – набухает, к. Р – растворяется концентрированным раствором, Н и Р – набухает и медленно растворяется.

Отметьте, в каких растворителях волокно растворяется, а в каких – остаётся без изменения.

Опыт 3. Действие минеральных кислот и щелочей на волокна.

В пробирки поместите пучок волокон и прилейте разбавленные растворы NaOH, H₂SO₄. Отметьте способность волокна растворяться при комнатной температуре и при нагревании.

Затем испытайте действие концентрированных растворов: NaOH, H₂SO₄, HNO₃.

Отметьте, какие изменения происходят с волокном. Сравните экспериментальные данные с результатами, представленными в таблице 15.3.

Таблица 15.3 – Действие минеральных кислот и щелочей на волокна (при комнатной температуре)

Вид Волокна	Основа волокна. Структурное звено	Изменение волокон под действием				
		Разбавленная H ₂ SO ₄	Концентрированные кислоты		Разбавлен. NaOH	Концентр. NaOH
			H ₂ SO ₄	HNO ₃		
Хлопок	Целлюлоза	У	Р	Р	У	Н
Шерсть и н. шелк	Белок	У	Разруш.	Сильно набухает и окрашив. в желтый цвет	Р	Р
Вискоза	Целлюлоза	Потеря прочности	Р	Р	У	Р
Ацетатное	Диацетилцеллюлоза	Потеря прочности при нагревании	Р	Р	У	Р

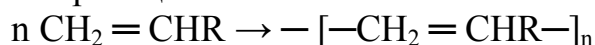
Окончание таблицы 15.3

Капрон	Полиамид	У	Р	Р	У	У
Анид (наилон)	Полиамид	У	Р	Р	У	У
Энант	Полиамид	У	У	У	У	У
Лавсан	Полиэфир	У	Р	У (при недлит. действии)	У	У
Нитрон	Полинитрил акриловой кислоты	У	Р	У (при недлит. действии)	У	Р

Обозначения в таблице: У – устойчиво; Р – растворяется; Н – набухает.

ЗАНЯТИЕ 16. Цепная полимеризация

Схема реакции полимеризации:



Основными способами проведения полимеризации виниловых мономеров являются: блочная полимеризация, полимеризация в растворе, эмульсионная полимеризация, суспензионная полимеризация, полимеризация в газообразном состоянии, полимеризация в твёрдой фазе, полимеризация в жидких кристаллах, полимеризация на матрицах, полимеризация в молекулярных слоях.

Начальной стадией свободно-радикальной полимеризации является стадия инициирования, в результате которой образуются свободные радикалы. Чаще всего для генерирования свободных радикалов используют термическое разложение инициаторов. В качестве инициаторов полимеризации используют органические пероксиды или азосоединения.

Ионная полимеризация протекает через те же стадии, что и радикальная полимеризация: активация молекул мономера, рост и обрыв цепей.

Активация молекул мономера осуществляется под влиянием катализаторов, имеющих ионную природу. Активация при ионной полимеризации часто проходит при более низкой температуре, чем инициирование полимеризации при радикальной полимеризации. Активные центры при ионной полимеризации обычно имеют структуру карбокатиона или карбаниона и в большей степени, чем для радикальной полимеризации зависят от свойств среды. Меняя среду, можно регулировать процесс и получать полимеры с заданными свойствами. Зависимость молекулярной массы полимера от температуры та же, что и для радикальной полимеризации с возрастанием температуры молекулярная масса снижается.

Скорость ионной полимеризации зависит от концентрации катализатора. С увеличением концентрации катализатора скорость процесса линейно нарастает. Но в отличие от радикальной полимеризации катализаторы не входят в состав полимера.

Катионная полимеризация – это ионная полимеризация, при которой концевое звено растущей цепи несет положительный заряд, т.е. активным

центром растущей цепи является карбокатион. В катионную полимеризацию легко вступают виниловые мономеры и алкадиены, содержащие электронодонорные заместители.

Вызывают катионную полимеризацию катализаторы кислотного характера, являющиеся электроноакцепторными соединениями. Это протонные кислоты (H_2SO_4 , H_3PO_4 , $HClO_4$, HCl , HBr и др.), а также кислоты Льюиса (BF_3 , $AlCl_3$, $SnCl_4$, $TiCl_4$, $ZnCl_2$).

Анионная полимеризация – это ионная полимеризация, при которой конечное звено растущей цепи несет отрицательный заряд. Анионная полимеризация протекает через стадию образования карбаниона. В анионную полимеризацию вступают мономеры винилового и алкадиенового ряда, содержащие электроноакцепторные заместители: винилхлорид, акрилонитрил, акриловые и метакриловые эфиры, хлоропрен, стирол. Мономеры с электронодонорными заместителями полимеризуются этим методом значительно труднее или вообще не полимеризуются (например, простые эфиры алкенов).

Для инициирования анионной полимеризации применяют основные катализаторы, являющиеся электронодонорными соединениями: щелочные металлы и их алкилпроизводные, алкоголяты металлов, гидриды металлов, амиды и основания. Реакция инициирования состоит в присоединении к мономеру отрицательно заряженного иона катализатора с образованием карбаниона. Рост цепи происходит путём последовательного присоединения молекул мономера к карбаниону с образованием отрицательного заряда на конце цепи. Обрыв цепи при анионной полимеризации происходит в результате присоединения протона к растущей цепи полимера.

Теоретические вопросы

Полимеризация и её закономерности.

1. Классификация реакций полимеризации:

- по химическому составу мономеров (гомо- и сополимеризация);
- по механизму реакции (цепная и ступенчатая).

2. Особенности и стадии цепных реакций.

3. Радикальная полимеризация. Способы инициирования мономеров (термическое, фотохимическое, радиационное, химическое, окислительно-восстановительное) и рост цепи.

4. Кинетический обрыв цепи (рекомбинация, диспропорционирование, на остатках инициатора, с помощью ингибиторов) и передача цепи (через мономер, через полимер, через растворитель).

5. Влияние концентрации инициатора, мономера и температуры на молекулярную массу и структуру полимера.

6. Ионная полимеризация (катионная и анионная):

– мономеры и катализаторы катионной полимеризации, образование карбокатиона;

– мономеры и катализаторы анионной полимеризации, образование карбаниона.

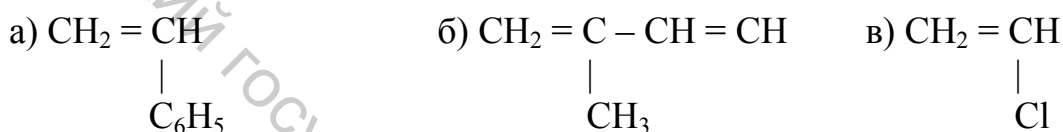
7. Полимеризация на живых цепях и стереоспецифическая полимеризация.

8. Синтез привитых и блоксополимеров.

9. Способы проведения полимеризации: в блоке, в растворе, в дисперсных системах (эмульсионная и суспензионная).

Вопросы для самоконтроля

1. Какие реакции называются полимеризацией? Укажите, какие соединения вступают в полимеризацию:



2. В чем отличие цепного механизма полимеризации от ступенчатого? Какие активные центры называются радикальными, карбокатионными и карбоанионными? Приведите их формулы.

3. Напишите уравнения всех стадий полимеризации:

а) стирола в присутствии пероксида бензоила;

б) бутадиена в присутствии пероксида водорода.

4. Чем отличаются реакции кинетического обрыва от реакций передачи цепи? Покажите эти отличия на конкретных примерах.

5. В катионную или анионную полимеризацию вступают следующие мономеры:



Покажите, какие активные центры образуются из указанных мономеров при участии соответствующих катализаторов.

Лабораторная работа 15. Синтез полимеров методом полимеризации (полимеризация в массе или блоке)

Цель: получение полиметилметакрилата путём иницированной свободнорадикальной полимеризации и ознакомление с его свойствами.

Материалы и реактивы

– метилметакрилат (мономер), пероксид бензоила или пероксид водорода (инициатор);

– растворители: этиловый спирт, ацетон, бензол, этилацетат, дистиллированная вода;

– оборудование: водяная баня, пробирки, спиртовка, тигельные щипцы.

Опыт 1. Получение полиметилметакрилата.

В сухую пробирку поместите 2–3 мл метилметакрилата, добавьте лопаточку пероксида бензоила (или 0,5 мл пероксида водорода), встряхивайте 2–3 мин до растворения пероксида, а затем нагревайте на водяной бане (нагретой до 80–90 °С) в течение 40–50 мин, периодически встряхивая содержимое пробирки.

По мере течения реакции наблюдается увеличение вязкости в пробирке. Когда жидкость в пробирке станет густой и мало текучей, выньте пробирку из водяной бани и дайте ей остыть. При постепенном охлаждении вся масса в пробирке отвердевает и превращается в твёрдый прозрачный полимер, который можно извлечь, разбив пробирку.

Напишите уравнения реакций всех стадий полимеризации:

- 1) инициирование (зарождение цепи);
- 2) рост цепи (образование макрорадикала);
- 3) обрыв цепи (превращение макрорадикала в макромолекулу).

Кинетический обрыв покажите на примере реакций (рекомбинация, диспропорционирование, на остатках инициатора). Ограничение роста цепи – на примере передачи цепи на мономер и на молекулу полимера;

- 4) сделайте вывод, какая реакция называется полимеризацией.

Опыт 2. Исследование свойств полиметилметакрилата.

А. Ознакомьтесь с внешними признаками полимера (твёрдый, хрупкий, прозрачный) и испытайте его на горение. Для этого закрепите кусочек полимера в тигельные щипцы и внесите в пламя спиртовки. Отметьте горение в пламени и вне пламени, размягчение и плавление, запах продуктов горения, способность вытягиваться в нить.

Б. Испытайте полимер на растворимость в органических растворителях: дистиллированная вода, этиловый спирт, ацетон, этилацетат, бензол, дихлорэтан.

В. Испытайте полимер на способность образовывать плёнку. Для этого вязкий раствор полимера (в любом растворителе) нанесите на стекло и оставьте на некоторое время. После испарения растворителя на стекле образуется прочно приклеенная пленка, которую можно удалить острым предметом.

Сделайте вывод о свойствах полиметилметакрилата.

Техника безопасности

1. Опыт 1 проводить в вытяжном шкафу и соблюдать осторожность при встряхивании пробирки.

2. Растворители держать в вытяжном шкафу и закрытыми пробкой, т.к. некоторые из них летучи.

ЗАНЯТИЕ 17. Растворы полимеров

Растворы ВМС следует рассматривать как промежуточное звено между золями и истинными растворами низкомолекулярных веществ.

Из всех структур именно линейной формой макромолекул определяются типичные свойства полимеров: каучукоподобная эластичность, способность образовывать прочные пленки и нити, набухать, давать при растворении вязкие растворы.

Истинному растворению полимеров часто предшествует процесс набухания. Он заключается в увеличении объема и массы полимера за счет поглощения им некоторого количества растворителя. При контакте полимера с растворителем начинается взаимная диффузия молекул растворителя в полимер, а макромолекул полимера – в растворитель. Ограниченно набухший полимер называется студнем.

Истинные растворы ВМС по своим свойствам резко отличаются от растворов низкомолекулярных соединений:

Осмотическое давление растворов ВМС не подчиняется закону Вант-Гоффа. Скорость диффузии макромолекул полимера невелика, она сопоставима со скоростью диффузии типичных коллоидных частиц. Растворы ВМС способны рассеивать свет, хотя и в меньшей степени, чем типичные коллоидные системы. Растворы ВМС обладают высокой вязкостью. Растворы ВМС являются истинными растворами, агрегативно устойчивыми системами. Однако при добавлении электролитов наблюдается выделение высокомолекулярных соединений из раствора. Это явление называется высаливанием. Для растворов ВМС характерно явление коацервации. Коацервация – это разделение системы на две фазы, из которых одна представляет собой раствор ВМС в растворителе, а другая – раствор растворителя в ВМС, при изменении температуры или рН или при введении низкомолекулярных веществ. Для растворов ВМС характерно явление спонтанного, самопроизвольного изменения вязкости при длительном хранении растворов. Это явление носит название старения раствора. Старение происходит либо в результате деструкции макромолекул полимера, либо в результате связывания макромолекул. Старение происходит под влиянием кислорода и некоторых других примесей. При увеличении концентрации растворов ВМС, изменения температуры или при добавлении электролита возможно образование пространственной сетки, приводящей к образованию студня.

Теоретические вопросы

1. Растворы полимеров, их классификация: истинные растворы (разбавленные и концентрированные) и коллоидные (водные дисперсии).

2. Основные отличия истинных и коллоидных растворов.
3. Особенности растворения высокомолекулярных соединений. Понятия об ограниченном и неограниченном набухании.
4. Степень набухания и факторы, влияющие на растворение и набухание полимеров.

Вопросы для самоконтроля

1. Дайте определения: истинный и коллоидный, разбавленный и концентрированный растворы.
2. Какой процесс называется набуханием? Почему молекулы растворителя легче проникают в полимер, чем молекулы полимера в растворитель?
3. Какие полимеры легче подвергаются неограниченному набуханию? В чем сущность неограниченного набухания?
4. Что такое ограниченное набухание?
5. Почему один и тот же полимер в одних растворителях растворяется, а в других – набухает? Приведите примеры таких полимеров.
6. Перечислите факторы, влияющие на растворение и набухание полимеров.
7. Чем можно характеризовать и определить способность полимера к растворению?

Лабораторная работа 16. Влияние природы растворителя на скорость набухания полимера

Цель: определение степени набухания резины в толуоле и этилацетате.

Материалы и реактивы

- навески резины с медной проволочкой;
- растворители: толуол, этилацетат;
- оборудование: пробирки, штативы для пробирок, фильтровальная бумага, секундомеры, аналитические весы.

Методика выполнения

Полученную навеску разверните, запишите данные и закрепите кусочек резины на конце медной проволочки. На другом конце проволочки сделайте петлю и подвесьте кусочек резины в пробирку. Затем налейте в пробирку толуол, чтобы кусочек резины был полностью погружен в растворитель. С другой навеской поступите таким же образом, только в пробирку с кусочком резины налейте этилацетат.

Через 15 мин достаньте образец набухшей резины из растворителя, осторожно промокните избыток растворителя фильтровальной бумагой и взвесьте на аналитических весах.

После взвешивания образец вновь поместите в тот же растворитель и взвешивание производите через каждые 15 мин (3–4 раза).

После каждого взвешивания рассчитайте степень набухания по формуле:

$$\alpha_{\tau} = \frac{m_{\tau} - m}{m_0} \cdot 100,$$

где m_0 – первоначальная масса резины до набухания; m – масса резины с провололочкой до набухания; m_{τ} – масса резины с провололочкой после пребывания в растворителе t мин; τ – время набухания от начала опыта.

Исходные и полученные данные внесите в таблицу 17.1.

Таблица 17.1 – Степень набухания резины в толуоле и этилацетате в зависимости от времени выдержки

Растворитель	m_0	m	Время (мин) выдержки и степень набухания									
			15		30		45		60			
			m_{15}	α_{15}	m_{30}	α_{30}	m_{45}	α_{45}	m_{60}	α_{60}		
Толуол												
Этилацетат												

На основании полученных данных постройте график зависимости степени набухания резины от времени выдержки в толуоле и этилацетате.

На графике укажите, какая кривая показывает степень набухания резины в толуоле, а какая – в этилацетате.

Сделайте вывод о набухании резины в различных растворителях и дайте этому заключению свое объяснение.

Техника безопасности

1. Слянки с растворителями должны быть закрыты пробками и находиться в вытяжном шкафу.

2. Отработанные растворители слить в склянки с надписью «отработанный».

Учебное издание

**ХИМИЯ (РАЗДЕЛ «ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ И ХИМИЯ
ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ»)**

Лабораторный практикум

Составители:

Сергеев Вячеслав Юрьевич
Ясинская Наталья Николаевна

Редактор *Т.А. Осипова*
Корректор *Т.А. Осипова*
Компьютерная верстка *В.А. Сяборова*

Подписано к печати 03.01.2020. Формат 60x90¹/₁₆. Усл. печ. листов 5,8.
Уч.-изд. листов 7,0. Тираж 25 экз. Заказ № 3.

Учреждение образования «Витебский государственный технологический университет»
210038, г. Витебск, Московский пр., 72.

Отпечатано на ризографе учреждения образования

«Витебский государственный технологический университет».

Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,
распространителя печатных изданий № 1/172 от 12 февраля 2014 г.

Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя,
распространителя печатных изданий № 3/1497 от 30 мая 2017 г.