

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ
Учреждение образования
Витебский государственный технологический университет

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Лабораторный практикум для студентов специальности
6-05-0772-05 «Производство изделий на основе трехмерных технологий»

Витебск
2023

УДК 574.(075.8)

Составители:

Е. П. Попко, К. О. Бужинская

Одобрено кафедрой «Экология и химические технологии»
УО «ВГТУ», протокол № 4 от 08.11.2023.

Рекомендовано к изданию редакционно-издательским
советом УО «ВГТУ», протокол № 3 от 27.11.2023.

Органическая химия : лабораторный практикум / сост. Е. П. Попко,
К. О. Бужинская – Витебск : УО «ВГТУ», 2023. – 110 с.

Лабораторный практикум содержит рекомендации, необходимые для самостоятельного изучения теоретического материала, выполнения лабораторных работ и индивидуальных домашних заданий для студентов специальности 6-05-0722-05 «Производство изделий на основе трехмерных технологий» в соответствии с учебной программой курса.

УДК 574.(075.8)

© УО «ВГТУ», 2023

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ТЕМА 1. СТРОЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И ИХ КЛАССИФИКАЦИЯ	6
Задания предлабораторного контроля	15
ТЕМА 2. АЛКАНЫ	17
Задания предлабораторного контроля	18
Лабораторная работа «Алканы»	19
ТЕМА 3. АЛКЕНЫ, ДИЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ	19
Задания предлабораторного контроля	22
Лабораторная работа «Алкены. Алкадиены»	23
ТЕМА 4. АЛКИНЫ	24
Задания предлабораторного контроля	26
Лабораторная работа «Алкины»	27
ТЕМА 5. АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ	27
Задания предлабораторного контроля	31
Лабораторная работа «Ароматические углеводороды»	32
ТЕМА 6. СПИРТЫ	33
Задания предлабораторного контроля	36
Лабораторная работа «Спирты»	36
ТЕМА 7. АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ	38
Задания предлабораторного контроля	41
Лабораторная работа «Альдегиды и кетоны»	41
ТЕМА 8. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ	43
Задания предлабораторного контроля	47
Лабораторная работа «Карбоновые кислоты»	47
ТЕМА 9. ГИДРОКСИКИСЛОТЫ (ОКСИКИСЛОТЫ)	49
Задания предлабораторного контроля	51
Лабораторная работа «Гидроксикислоты»	52
ТЕМА 10. МОНОСАХАРИДЫ, ОЛИГО- И ПОЛИСАХАРИДЫ	53
Задания предлабораторного контроля	62
Лабораторная работа «Углеводы моно-, ди- и полисахариды»	62
ТЕМА 11. АМИНЫ. АРОМАТИЧЕСКИЕ АМИНЫ	66

Задания предлабораторного контроля	75
Лабораторная работа «Амины. Ароматические амины»	75
ТЕМА 12. ФЕНОЛЫ	79
Задания предлабораторного контроля	82
Лабораторная работа «Фенолы»	82
ТЕМА 13. КЛАССИФИКАЦИЯ ВМС	83
Задания предлабораторного контроля	87
Лабораторная работа «Распознавание пластмасс»	87
ТЕМА 14. СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ	89
Задания предлабораторного контроля	93
Лабораторная работа «Синтез ВМС методом полимеризации»	93
Задания предлабораторного контроля	98
Лабораторная работа «Синтез ВМС методом поликонденсации»	98
ТЕМА 15. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ	99
Задания предлабораторного контроля	104
Лабораторная работа «Термическая деструкция. Влияние природы растворителя на скорость набухания полимера»	104
Задания предлабораторного контроля	106
Лабораторная работа «Определение вязкости и молекулярной массы ВМС»	106
Литература	109

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.

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.

Методические указания по курсу «Органическая химия» содержат методики доступных и легковоспроизводимых 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.

ТЕМА 1. СТРОЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ И ИХ КЛАССИФИКАЦИЯ

Органическая химия – наука, всесторонне изучающая органические соединения. **Органические соединения** – это углеводороды и их функциональные производные.

Фундаментом теоретической органической химии является теория химического строения им. А.М. Бутлерова (1861 год), основные положения которой сформулированы следующим образом:

1. Атомы в молекулах соединяются между собой в определенной последовательности, согласно их валентности. Химическое строение – это определенная последовательность расположения связей между атомами.

2. Свойства органических веществ зависят не только от природы и числа атомов, но и от химического строения. Каждое химическое соединение имеет только одну химическую формулу, которая дает представление об его химических свойствах.

3. Явление существования нескольких соединений с одинаковым качественным и количественным составом, но с разными строением и свойствами, называется изомерией, а сами соединения – изомерами.

4. Атомы в молекулах оказывают друг на друга взаимное влияние. Химический характер каждого конкретного атома в молекуле зависит от природы связанных с ним атомов.

5. Химическое строение соединения может быть установлено по его химическим и физическим свойствам. И, наоборот, зная строение, можно определить его свойства.

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).

В органической химии особенно актуальны вопросы классификации и номенклатуры, т. к. объектами изучения являются миллионы соединений. Классифицировать органические соединения можно по разным признакам, например, по составу, строению, свойствам, применению. Однако важнейшими признаками классификации органических соединений являются строение углеродного скелета молекулы и наличие в ее составе функциональных групп.

Классификация органических соединений:

1. По строению углеродного скелета органические соединения классифицируют согласно схеме:



Ациклические (алифатические) – соединения с открытой цепью атомов углерода.

Насыщенные – соединения, не способные присоединять водород или другие вещества.

Ненасыщенные – соединения, способные присоединять водород или другие вещества.

Циклические – соединения с замкнутой в цикл цепью атомов.

Карбоциклические – соединения, в которых цепь, состоящая только из атомов углерода, замкнута в цикл.

Гетероциклические – соединения, имеющие в составе циклического скелета, кроме атомов углерода, один или несколько гетероатомов – как правило, атомы азота, кислорода, серы.

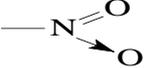
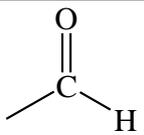
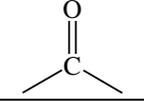
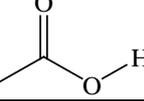
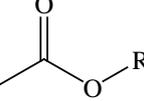
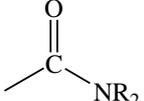
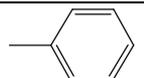
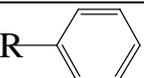
2. По природе функциональных групп

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

Соединения, в состав которых входит одна функциональная группа, называются монофункциональными, если несколько – полифункциональными соединениями. Соединения, в состав которых входят разные функциональные группы, называются гетерофункциональными.

В зависимости от природы функциональной группы, производные углеводов 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 ¹ ₂
-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 (гомологическая разность). Ниже приведен гомологический ряд **алканов** (табл. 1.2):

Таблица 1.2 – Гомологический ряд алканов

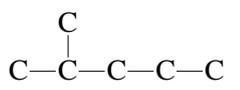
Формула	Название
CH_4	Метан
CH_3CH_3 (C_2H_6)	Этан
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ (C_3H_8)	Пропан
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ (C_4H_{10})	Бутан
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ (C_5H_{12})	Пентан
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ (C_6H_{14})	Гексан
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$ (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. 3).

Таблица 1.3 – 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.).

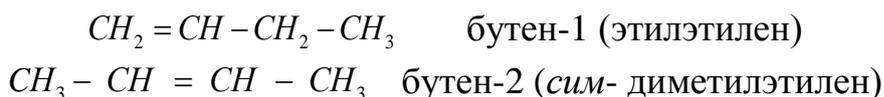
Вторичный углеводородный радикал – углеводородный радикал со свободной валентностью на вторичном атоме углерода (изопропил, вторбутил- и др.).

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. При наличии двух одинаковых или разных радикалов указывают, симметрично (*сим-*) или несимметрично (*несим-*) они расположены по отношению к этиленовой группировке.



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

Пример:

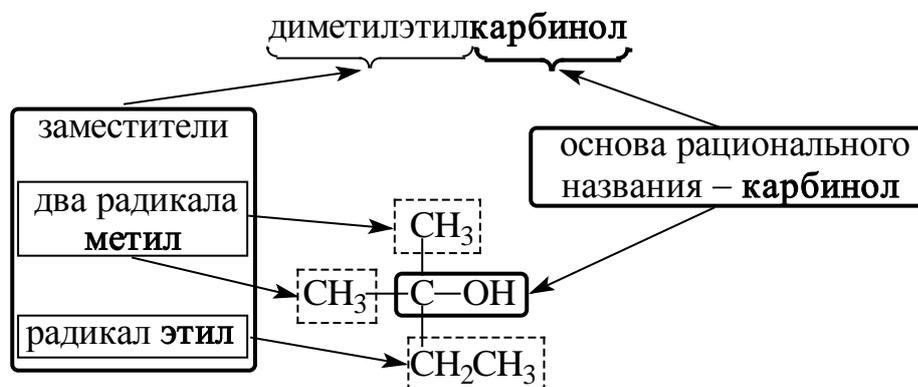
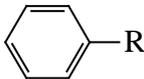


Таблица 1.4 – Основы рациональных названий и окончаний по систематической номенклатуре основных классов органических соединений

Класс соединений	Общая структурная формула	Основа рациональных названий	Название основы по рациональной номенклатуре	Суффикс функции по ИЮПАК
1	2	3	4	5
Алканы	$\text{R}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{R}^1$	$\begin{array}{c} \\ -\text{C}- \\ \end{array}$	Метан	-ан
Алкены	$\begin{array}{c} \text{R} \quad \text{R}^2 \\ \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ / \quad \diagdown \\ \text{R}^1 \quad \text{R}^3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \diagdown \quad / \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \end{array}$	Этилен	-ен
Алкины	$\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{R}^1$	$-\text{C}\equiv\text{C}-$	Ацетилен	-ин
Арены			Бензол	Бензол

Окончание таблицы 1.4.

1	2	3	4	5
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	$R-C \begin{array}{l} \nearrow O \\ \searrow R^1 \end{array}$	$>C=O$	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	$\begin{array}{c} R^2 \\ \\ R^1-N-R^3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \\ -N- \\ \end{array}$	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;

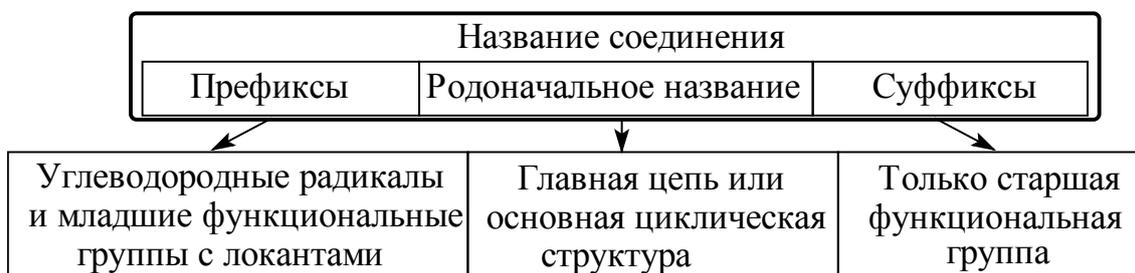
2) выявить все имеющиеся в соединении функциональные группы и среди них – старшую, название которой отражается суффиксом в конце названия соединения; все остальные группы называют в виде префиксов (приставок);

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);

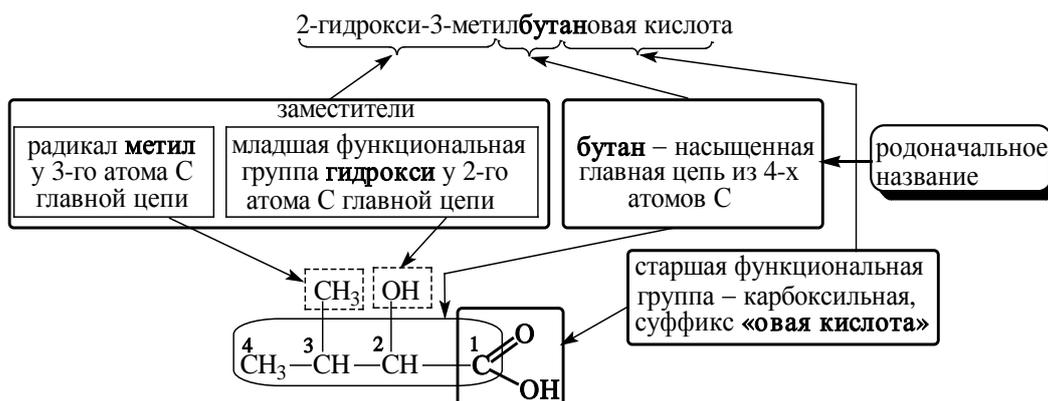
6) составить полное название соединения согласно схеме:



Ряд старшинства групп (в порядке уменьшения):

$-COOH > -HSO_3 > -CHO \gg C=O > -OH > -NH_2 > -C=C- > -C\equiv C- > R, Br, I, Cl, F, N=O, NO_2, -N=N-$. Среди последних групп старшинство определяют по алфавиту.

Пример:



Корни родоначальных названий в зависимости от длины цепи углеродных атомов представлены в таблице 1.5.

Таблица 1.5 – 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.

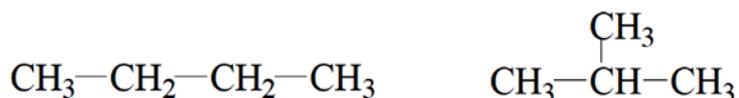
Если в цепи имеются двойная и тройная связи, то при их одинаковой удаленности от начала цепи предпочтение при нумерации отдается двойной связи.

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.

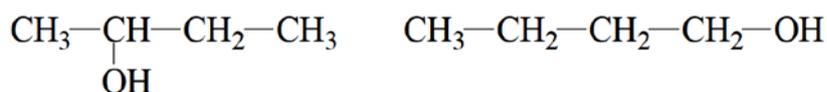
Изомеры – это вещества, имеющие одинаковый состав и молекулярную массу, но разные физические и химические свойства. Различия в свойствах изомеров обусловлены различиями в их химическом или пространственном строении.

Структурные изомеры – вещества, имеющие одинаковые качественный и количественный составы (молекулярную формулу), но разную структуру (структурную формулу).

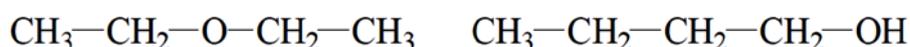
Изомеры углеродного скелета – изомеры, различающиеся последовательностью связывания атомов углерода:



Изомеры положения – изомеры, различающиеся положением одинаковых функциональных групп или кратных связей при одинаковом углеродном скелете:

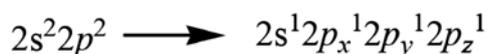


Изомеры функциональной группы (межклассовые изомеры) – изомеры, различающиеся характером функциональной группы:



Химическая связь – совокупность сил, удерживающих два и более атома в многоатомной системе. Осуществляется с помощью электронов.

В образовании химических связей принимают участие лишь валентные электроны, находящиеся во внешних слоях атомов. В соответствии с этим углерод в органических соединениях проявляет валентность 4, так как при возбуждении изменяется его электронная конфигурация.



Для органических соединений характерны σ - и π -ковалентные связи. σ -связь образуется в результате осевого перекрывания атомных орбиталей (АО) или перекрывания по линии, соединяющей центры связывающихся атомов. π -связь – это связь, образованная при боковом перекрывании негибридизованных p -АО с максимальным перекрыванием над и под плоскостью σ -связей.

π -связь менее прочна, чем σ -связь, и ее электроны могут легче отрываться от атома. Если два атома связаны одинарной связью, то эта связь всегда σ -связь. При образовании двойной или тройной связи между двумя атомами первой образуется σ -связь, затем – π -связи.

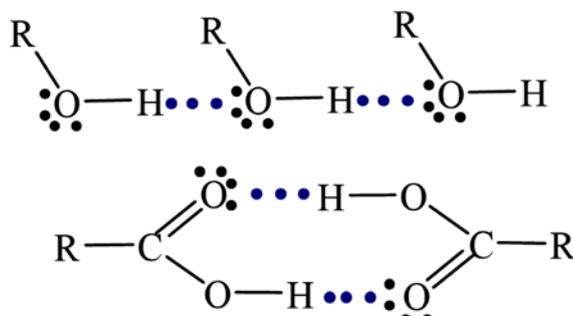
В органических соединениях атом углерода образует σ -связи гибридными АО. Под *гибридизацией* понимают смешение валентных орбиталей и выравнивание их по форме и энергии.

Четыре валентные орбитали атома С $2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ могут быть заменены набором из определенного числа эквивалентных гибридных АО. В зависимости от комбинации гибридных и негибридизованных орбиталей атом С может находиться в состоянии sp^3 -, sp^2 - или sp -гибридизации.

Атом водорода, связанный с сильно электроотрицательным атомом (F, O, N, Cl), способен взаимодействовать с неподеленной электронной парой другого

сильно электроотрицательного атома другой или этой же молекулы с образованием дополнительной слабой связи, называемой *водородной связью*. В органических веществах эти связи возникают между функциональными группами, содержащими кислые протоны, и атомами, имеющими неподеленные электронные пары.

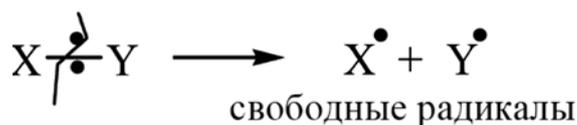
Примеры межмолекулярных водородных связей.



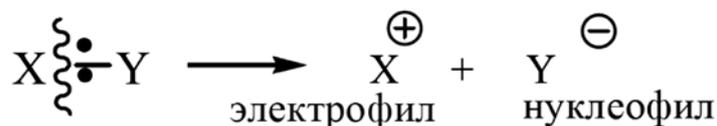
Водородная связь играет важную роль в проявлении многих физических и химических свойств молекул. Межмолекулярные водородные связи обуславливают ассоциацию многих соединений, таких как спирты, карбоновые кислоты, что приводит к аномально высоким температурам их кипения.

По характеру разрыва связей реакции подразделяют на *радикальные*, *ионные*.

Гомолитическая (радикальная) реакция – реакция, протекающая с участием радикалов, которые образуются при гомолитическом разрыве связей. *Свободный радикал (радикал)* – частица, имеющая неспаренный валентный электрон.



Ионные реакции протекают при гетеролитическом разрыве связей. При этом образуются электрофильные и нуклеофильные частицы.



Задания предлабораторного контроля

1. Для соединений А, Б, В выполните следующие задания:

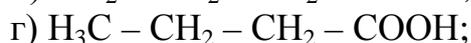
а) напишите структурную формулу соединения А, назовите его по номенклатуре ИЮПАК;

б) напишите структурную формулу соединения **Б**, назовите его по номенклатуре ИЮПАК. Напишите формулу его ближайшего низшего гомолога с нормальным углеродным скелетом и ближайшего высшего гомолога с разветвленным углеродным скелетом. Назовите эти соединения по двум номенклатурам;

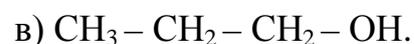
в) напишите структурную формулу соединения **В**, назовите его по рациональной номенклатуре. Укажите первичные, вторичные, третичные и четвертичные атомы углерода.

Вариант №	Соединение А	Соединение Б	Соединение В
1	диметилизопропилметан	ди-трет-бутилацетилен	2,2-диметилбутан
2	триметилэтилметан	<i>несим</i> -этилизопропилэтилен	2,3,4,5-тетраметилгексан
3	метилэтилвторбутилметан	<i>несим</i> -этилвторбутилэтилен	3-метилпентан
4	диэтилвторбутилметан	<i>сим</i> -этилвторбутилэтилен	2,2-диметилпентан
5	диметилизобутилметан	<i>сим</i> -этилтретбутилэтилен	2,3-диметилпентан
6	диэтилизопропилметан	<i>симм</i> -пропилтретбутилэтилен	3,3-диметилпентан
7	диметилэтилвторбутилметан	<i>несим</i> -этилтретбутилэтилен	2,3,3,4-тетраметилпентан
8	триметилвторбутилметан	<i>несим</i> -этилизобутилэтилен	2,4-диметилпентан
9	триметилтретбутилметан	этилизопропилацетилен	2,3,3,4-тетраметилпентан
10	диметилпропилвторбутилметан	<i>несим</i> -пропилизопропилэтилен	2,5-диметилгексан
11	триметилизобутилметан	<i>сим</i> -пропилвторбутилэтилен	2-метилбутан
12	триэтилметан	пропилвторбутилацетилен	2,2,4-триметилпентан
13	диметилдиизопропилметан	<i>сим</i> -пропилизобутилэтилен	3-этилпентан
14	тетраэтилметан	пропилтретбутилацетилен	2,3,4-триметилпентан

2. Дайте определение понятиям: моно-, поли- и гетерофункциональные соединения. Укажите, к каким из них относятся:



3. Дайте определение понятия «функциональная группа». Назовите функциональную группу и укажите, к какому классу органических соединений относятся:



ТЕМА 2. АЛКАНЫ

Алканы – ациклические углеводороды линейного или разветвленного строения, содержащие только простые связи и образующие гомологический ряд общей формулы C_nH_{2n+2} .

Нормальные алканы – алканы, имеющие линейное строение и содержащие только первичные и вторичные атомы углерода.

Изоалканы – алканы, имеющие разветвленное строение и содержащие, кроме первичных и вторичных, третичные и (или) четвертичные атомы углерода.

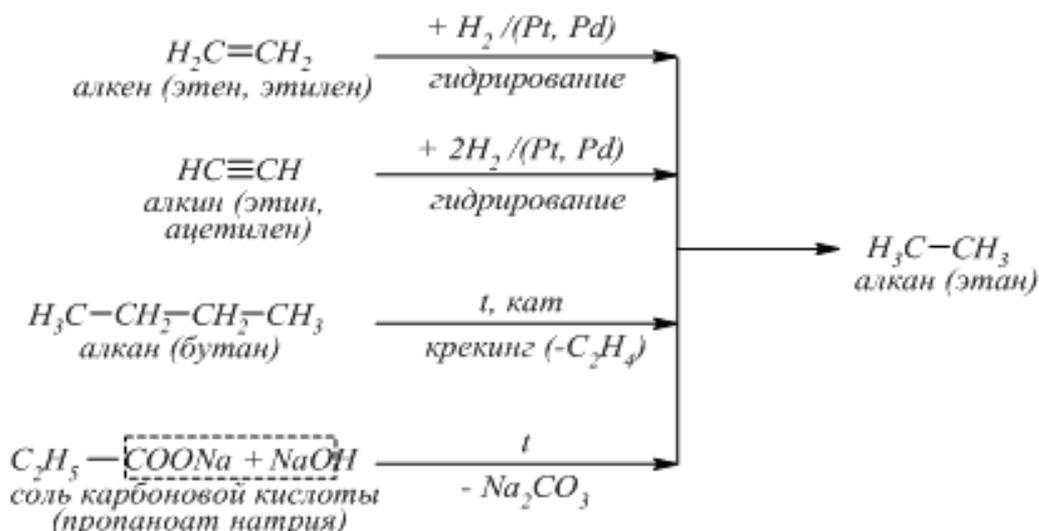
Изомерия

Для алканов, начиная с бутана, характерно явление изомерии. Изомерные предельные углеводороды различаются лишь строением своих углеродных цепей. Поэтому изомерию предельных углеводородов обычно называют изомерией углеродного скелета, или изомерией цепи.

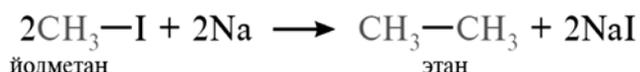
Получение

А. Природные источники. Таковыми являются природный газ, нефть, каменный уголь, в которых присутствуют разнообразные смеси алканов. Для извлечения их применяются различные способы фракционирования. При этом высокомолекулярные алканы могут быть расщеплены на менее крупные путем термического и каталитического крекинга (нагревание в присутствии Al_2O_3 , SiO_2), подвергнуты изомеризации.

Б. Синтетические методы.

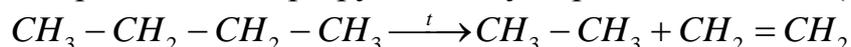


Взаимодействие галогеналканов с металлическим натрием. Метод известен как *реакция Вюрца* (1855), заключается в обработке галогеналканов (обычно йодидов и бромидов) избытком натрия:



Химические свойства

При воздействии высоких температур или химических реагентов молекулы алканов способны разлагаться с разрушением углеродного скелета (крекинг):



Задания предлабораторного контроля

1. Предложите возможные схемы синтеза соединений, используя, где это возможно, реакцию Вюрца, разложение солей карбоновых кислот, гидрирование соответствующих ненасыщенных углеводородов.

Вариант	Соединение	Вариант	Соединение
1	диметилэтилметан	8	2,2-диметилпропан
2	2-метилбутан	9	2,2-диметилбутан
3	2,5-диметилгексан	10	2,2-диметилбутан
4	3-метилпентан	11	триметилэтилметан
5	2,3-диметилпентан	12	2,4-диметилпентан
6	тетраметилметан	13	триметилметан
7	2,3-диметилбутан	14	метилдиэтилметан

2. Завершите схемы реакций, назовите продукты по рациональной и заместительной номенклатуре.

Вариант	Схема реакции	Вариант	Схема реакции
1	2,2-диметилбутан + Br ₂	8	2,2-диметилбутан + Br ₂
2	пентан + Cl ₂	9	пропан + SO ₂ + Cl ₂
3	3-метилпентан + HNO ₃	10	2,3-диметилгексан + HNO ₃
4	2-метилбутан + Br ₂	11	3,3-диметилгексан + HNO ₃
5	2,2-диметилбутан + HNO ₃	12	триметилэтилметан Br ₂
6	бутан + SO ₂ + Cl ₂	13	3-метилгексан + SO ₂ + Cl ₂
7	пентан + SO ₂ + Cl ₂	14	бутан + Cl ₂

Лабораторная работа «Алканы»

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 ($NaOH+Ca(OH)_2$). Закройте пробирку пробкой с газоотводной трубкой. В штативе подготовьте 2 пробирки: в одну налейте 1 см³ 0,5%-го раствора $KMnO_4$, в другую – 1 см³ раствора бромной воды ($Br_2(H_2O)$).

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.

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 см³ 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.

ТЕМА 3. АЛКЕНЫ, ДИЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Алкены – ненасыщенные углеводороды, содержащие двойную связь и образующие гомологический ряд общей формулы C_nH_{2n} , родоначальником которого является этилен $CH_2=CH_2$. Поэтому их иногда называют этиленовыми. Тривиальное название алкенов – олефины.

Изомерия

Для алкенов характерно несколько видов изомерии.

1. Структурная изомерия:

– изомерия углеродного скелета

– изомерия положения двойной связи

2. Пространственная, или цис-транс-изомерия:

3. Межклассовая изомерия. Алкены изомерны циклоалканам:

Получение

Если углеродные атомы, соседние с тем, при котором находится галоген, отличаются по содержанию атомов водорода, то *при отщеплении галогенводорода водород отнимается преимущественно от того углеродного атома, при котором атомов водорода меньше (правило Зайцева).*

Химические свойства

В отличие от насыщенных углеводородов для углеводородов ряда этилена характерны разнообразные реакции присоединения по месту двойной связи; при этом они значительно легче вступают во взаимодействие с различными реагентами:

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.



Диеновыми углеводородами, или алкадиенами, называют ненасыщенные углеводороды с открытой цепью углеродных атомов, в молекулах которых имеются две двойные связи. Состав этих углеводородов может быть выражен формулой C_nH_{2n-2} .

Изомерия

1. Структурная изомерия:

– изомерия положения сопряжённых двойных связей



– изомерия углеродного скелета.

2. Межклассовая изомерия с алкинами.

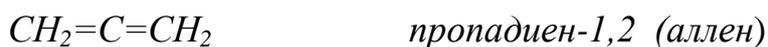
3. Пространственная изомерия.

Диены, имеющие различные заместители при углеродных атомах у двойных связей, подобно алкенам, проявляют цис-транс-изомерию.

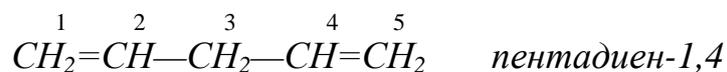
Диены классифицируют по взаимному положению двойных связей на диены с *кумулярованными*, *сопряженными* и *изолированными* связями.

Диеновые углеводороды, в которых две двойные связи находятся рядом и не разделены простыми связями, называют углеводородами с кумулированными двойными связями. Например:

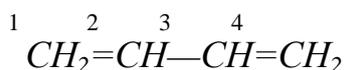
1 2 3



Диеновые углеводороды, в молекулах которых две двойные связи разделены двумя или более простыми связями, называются углеводородами с изолированными двойными связями. Например:



Особое значение имеют этиленовые углеводороды, в молекулах которых двойные связи разделены одной простой связью. Такие углеводороды называют углеводородами с сопряженными двойными связями. Простейшим представителем является 1,3-бутадиен:



По химическим свойствам алкадиены с кумулированными и изолированными связями близки к этиленовым углеводородам и вступают в обычные реакции присоединения. Отличие их состоит в том, что каждой молекуле этих диенов может последовательно присоединиться две молекулы реагента (например, H_2 , Br_2 , HCl и т. п.). При этом обе двойные связи реагируют независимо одна от другой: вначале одна, потом вторая.

При действии реагентов на диеновые углеводороды с сопряженными двойными связями в реакции присоединения обычно участвует не одна, а две двойные связи одновременно. В результате два одновалентных атома реагента могут присоединяться к углеродным атомам на концах системы сопряженных двойных связей (в положении 1, 4), а между атомами 2 и 3 возникает двойная связь. Вторая молекула реагента присоединяется по месту этой двойной связи уже обычным путем.

Задания предлабораторного контроля

Напишите уравнения реакций соединения А с реагентами, реакцию полимеризации и назовите конечные продукты реакций. Напишите для соединения А уравнение: бромирования (варианты 1–4), гидрохлорирования (варианты 5–7), гидробромирования (варианты 8–9), гидратации в присутствии кислотного катализатора (варианты 10–14).

Вариант	Соединение А	Реагент Б	Реагент В
1	2	3	4
1	несим-диметилэтилен	$\text{HBr}/\text{H}_2\text{O}_2$	O_2/Ag
2	пропен	CH_3COOH	Cl_2
3	тетраметилэтилен	H_2/Ni	KMnO_4/H^+
4	пентен-1	HOCl	Cl_2
5	изопропилэтилен	HOCl	KMnO_4/H^+
6	2-метилбутен-1	$\text{HBr}/\text{H}_2\text{O}_2$	H_2/Ni
7	сим-метилэтилэтилен	O_3	$\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2$

8	3-метилбутен-1	KMnO_4/H^+	$\text{HBr}/\text{H}_2\text{O}_2$
1	2	3	4
9	4-метилпентен-1	H_2/Ni	O_3
10	третбутилэтилен	$\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+$	KMnO_4/H^+
11	несим-метилэтилэтилен	KMnO_4/H^+	$\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+$
12	сим-метилизопропилэтилен	H_2/Ni	$\text{HBr}/\text{H}_2\text{O}_2$
13	триметилэтилен	$\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+$	KMnO_4/H^+
14	вторбутилэтилен	Cl_2	$\text{H}_2\text{O}/\text{H}^+$

2. Напишите уравнения реакций соединения А с реагентом В, назовите конечные продукты реакций.

Вариант	Соединение А	Реагент Б
1	2-метилбутадиен -1,3	$\text{HCl}/\text{раствор}$
2	бутадиен-1,3	$\text{H}_2\text{O}/\text{Zn}$
3	2-хлорбутадиен-1,3	$\text{Br}_2/\text{раствор}$
4	3-метилпентадиен-1,3	H_2/Pt
5	2,3-диметилбутадиен-1,3	$\text{Br}_2/\text{раствор}$
6	дивинил	$\text{HCl}/\text{раствор}$
7	гексадиен-1,3	$\text{H}_2\text{O}/\text{Zn}$
8	2,4-диметилпентадиен-1,3	$\text{Br}_2/\text{раствор}$
9	2-хлорбутадиен-1,3	H_2/Pt
10	2-метилпентадиен-1,3	$\text{HCl}/\text{раствор}$
11	пентадиен-1,2	$\text{H}_2\text{O}/\text{Zn}$
12	2,3-диметилпентадиен-1,4	$\text{Br}_2/\text{раствор}$
13	2,3-диметилгексадиен-1,3	H_2/Pt
14	гексадиен-1,5	$\text{H}_2\text{O}/\text{Zn}$

Лабораторная работа «Алкены. Алкадиены»

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

В сухую пробирку налейте 3 см^3 серновинной кислоты, состоящей из равных количеств этилового спирта ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) 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 см^3 раствора бромной воды, во вторую – 1 см^3 0,5%-го раствора KMnO_4 и 2 см^3 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 выделяющийся газ.

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 см^3 раствора бромной воды, во вторую – 1 см^3 0,5%-го раствора KMnO_4 и 2 см^3 H_2O . Затем в каждую пробирку добавьте 3–4 капли скипидара, встряхните содержимое пробирок. Скипидар содержит ненасыщенный углеводород $\text{C}_{10}\text{H}_{20}$ – пинен.

Вопросы:

1. Напишите схемы реакций бромирования и окисления по Вагнеру (раствором KMnO_4) ненасыщенного соединения общей формулой $\text{R}-\text{CH}=\text{CH}_2$.
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.

ТЕМА 4. АЛКИНЫ

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

Изомерия алкинов

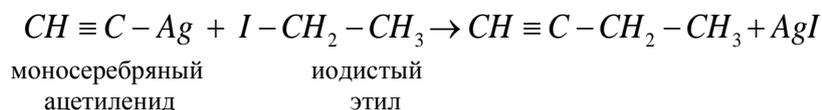
1. Изомерия положения тройной связи (начиная с C_4H_6):

2. Изомерия углеродного скелета (начиная с C_5H_8):

3. Межклассовая изомерия с алкадиенами и циклоалкенами (начиная с C_4H_6):

Получение

В природе ацетиленовые углеводороды не встречаются; их получают путем синтеза. Удобный способ получения гомологов ацетилена – действие галогенпроизводных (галогеналкилов и галогенариллов) на ацетилениды. Например:

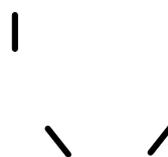


Этот метод дает возможность переходить от простых ацетиленовых углеводородов к более сложным.

Химические свойства

Отличительной особенностью ацетиленовых углеводородов является подвижность атомов водорода, соединенных с углеродными атомами при тройной связи. Под влиянием последней атомы водорода в присутствии сильного основания (амида натрия NaNH_2 , металлоорганического соединения, иногда кон-

центрированных растворов щелочей) проявляют способность замещаться на металл. При этом образуются металлические производные – ацетилениды.



Ацетиленовые углеводороды окисляются еще легче, чем этиленовые, обычно с распадом молекулы по месту тройной связи и образованием карбоновых кислот. Ацетиленовые углеводороды ввиду наличия тройной связи склонны к реакциям полимеризации.

Задания предлабораторного контроля

Напишите уравнения реакций вещества А с реагентами, назовите вещество А по другой номенклатуре и конечные продукты реакций. Для вариантов 1, 3–7, 9, 11–12 приведите способ получения алкина А из соответствующего алкена, а для вариантов 2, 8, 10, 13–14 из соответствующего алкина путем наращивания цепи через ацетиленид.

Вариант	Соединение А	Реагент Б	Реагент В
1	бутин-1	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
2	диметилацетилен	$\text{H}_2\text{O}/\text{Hg}^{2+}, \text{H}_2\text{SO}_4$	$\text{Br}_2/\text{раствор}$
3	пропин	CH_3COOH	O_2 , пламя
4	этин	$\text{KMnO}_4/\text{H}_2\text{O}$	KNH_2/NH_3
5	изопропилацетилен	$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$	$\text{H}_2\text{O}/\text{Hg}^{2+}, \text{H}_2\text{SO}_4$
6	пентин-1	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$	CH_3OH
7	вторбутилацетилен	KNH_2/NH_3	HCl
8	метилэтилацетилен	$\text{Br}_2/\text{раствор}$	HCN
9	изобутилацетилен	HCl	$\text{Cu}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$
10	4-метилпентин-2	$\text{H}_2\text{O}/\text{Hg}^{2+}, \text{H}_2\text{SO}_4$	HCN
11	третбутилацетилен	$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$	HBr
12	бутилацетилен	HCN	KNH_2/NH_3
13	метилпропилацетилен	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{H}^+$	$\text{H}_2\text{O}/\text{Hg}^{2+}, \text{H}_2\text{SO}_4$
14	диэтилацетилен	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	H_2/Pt

Лабораторная работа «Алкины»

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

В штативе подготовьте 2 пробирки: в одну налейте 2 см³ 0,5%-го раствора КМnO₄, во вторую – 2 см³ 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).

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 см³ аммиачного раствора закиси меди ([Cu(NH₃)₂]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 [Cu(NH₃)₂]OH?
2. Перечислите качественные реакции на тройную связь.

ТЕМА 5. АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

Аренами (ароматическими углеводородами) называют органические соединения, в молекуле которых имеется устойчивая циклическая группа атомов с особым характером связи (ядро бензола).

Все арены обладают ароматичностью, под которой понимается способность циклических непредельных соединений легко вступать в реакции замещения, а не присоединения, и устойчивость к действию окислителей, температуры.

Важнейший представитель аренов – бензол C₆H₆ – принадлежит к гомологическому ряду с общей формулой C_nH_{2n-6}.

Изомерия и номенклатура

При замещении водородных атомов в молекуле бензола различными радикалами образуются гомологи бензола: *метилбензол* (толуол), *этилбензол*, пропилбензол и т. д. Известны ароматические соединения, в боковых цепях которых имеются радикалы непредельных углеводородов. Простейшим представителем таких углеводородов является *винилбензол*, или *стирол* ($C_6H_5-CH=CH_2$). В названиях гомологов бензола указывают наименования заместителей, соединенных с бензольным ядром, и, если требуется, их число. Так как в бензоле все водородные атомы равноценны, эти соединения, являющиеся его однозамещенными производными, не имеют изомеров.

По международной номенклатуре (правила ИЮПАК) все ароматические углеводороды объединяют названием – *арены*. Соответственно, их одновалентные остатки, образованные отнятием водорода от углеродных атомов ядра (одновалентные ароматические радикалы), называют *арилами* и обозначают Ar. Остаток бензола C_6H_5 называется *фенилом*, строение его можно обозначить символом



Ациклические (жирные) остатки, соединенные с бензольным ядром, называют боковыми цепями.

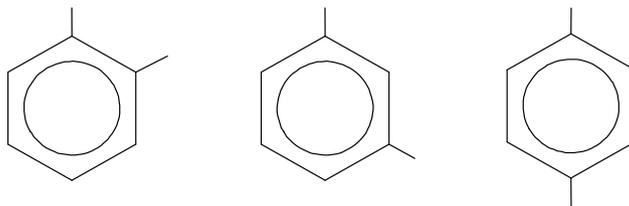
Этилбензолу изомерны двухзамещенные гомологи бензола, содержащие в соединении с ароматическим ядром два метильных остатка (заместителя) $C_6H_5(CH_3)_2$. Они называются диметилбензолами или *ксилолами*.

Если в бензоле имеется не один, а несколько заместителей, то для обозначения их положения углеродные атомы ядра нумеруют. Взаимное расположение двух заместителей в ядре бензола обозначают специальными символами: 1,2- (или, что то же, 1,6-) положение, т. е. когда заместители находятся рядом (при соседних углеродах), называют орто – (или сокращенно **o-**) положением; 1,3- (или, что то же, 1,5-) положение, т. е. когда заместители расположены через один углерод друг от друга, называют мета- (или **m-**) положением; наконец, 1,4-положение, когда заместители расположены друг от друга через два углерода, называют пара (или **p-**) положением:

Для гомологов бензола возможны заместители двух типов: образованные отнятием водорода от углеродного атомов бензольного ядра (собственно арилы), либо от атомов углерода боковой цепи. Так, из толуола $CH_3-C_6H_5$ за счет

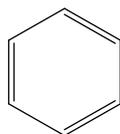
бензольного ядра образуется остаток толил $\text{CH}_3\text{—C}_6\text{H}_4\text{—}$, а за счет боковой метильной группы – бензил $\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH}_2$.

При этом в бензольном ядре водород может быть отнят от углерода в орто-, мета- и пара- положении к метильной группе; таким образом, толилов может быть три. Двухвалентные остатки ароматических углеводородов объединяют названием арилены. Для бензола возможны три двухвалентных радикала $\text{—C}_6\text{H}_4\text{—}$, называемых фениленами:



Получение аренов

Реакция Фриделя – Крафтса: взаимодействие бензола с галогеналканом (алкеном) в присутствии AlCl_3 .

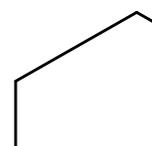
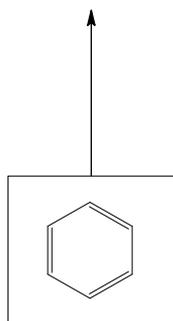


Реакция Фиттига: взаимодействие галогенарена и галогеналкана с металлическим натрием:

Химические свойства

По химическим свойствам арены отличаются от предельных и непредельных углеводородов. Это объясняется особенностями строения бензольного кольца. Делокализация шести π -электронов в циклической системе понижает энергию молекулы, что обуславливает повышенную устойчивость (ароматичность) бензола и его гомологов.

Поэтому арены не склонны вступать в реакции присоединения или окисления, которые ведут к нарушению ароматичности.



Если же в бензольном ядре уже имеется заместитель, то под его влиянием состояние ядра изменяется, и положение, в которое вступает любой новый заместитель, зависит от природы первого заместителя. Из этого следует, что каждый заместитель в бензольном ядре проявляет определенное направляющее (ориентирующее) влияние и способствует введению новых заместителей лишь в определенные по отношению к себе положения (табл. 5.1). Если в молекуле есть заместители I и II рода, то реакция протекает под влиянием заместителей I рода.

Таблица 5.1. Ориентанты I рода и II рода

Ориентанты I рода (орто-, пара-ориентанты)	Ориентанты II рода (мета-ориентанты)
Alk: CH ₃ , C ₂ H ₅ и др.; O, OH, OR, NH ₂ , NHR, F, Cl, Br, I	NH ₃ , NO, NO ₂ , SO ₃ H, COOH, COOR, COR, CON

Гомологи бензола окисляются значительно легче. Но и в них бензольное ядро относительно более устойчиво к действию окислителей, чем соединенные с ним углеводородные радикалы. Обычно в первую очередь окисляются боковые цепи, а бензольное ядро не изменяется. Как бы ни была сложна боковая цепь, она при действии сильных окислителей разрушается, и лишь углерод, непосредственно связанный с ядром, не отрывается от него и превращается в карбоксильную группу – *COOH*.

Таким образом, любой гомолог бензола с одной боковой цепью окисляется в одноосновную ароматическую (бензойную) кислоту:



Задания предлабораторного контроля

Приведите уравнения реакций соединения А с реагентами Б, В и назовите продукты реакции, приведите способ получения соединения А из бензола.

Вариант	Соединение А	Реагент Б	Реагент В
1	2	3	4
1	пропилбензол	Br ₂ /FeBr ₃	HNO ₃ /H ₂ SO ₄
2	нитробензол	CH ₃ Cl/AlCl ₃	HNO ₃ /H ₂ SO ₄
3	толуол	H ₂ SO ₄	O ₃
4	третбутилбензол	Br ₂ /FeBr ₃	H ₂ SO ₄
5	этилбензол	Br ₂ /FeBr ₃	HNO ₃ /H ₂ SO ₄

1	2	3	4
6	вторбутилбензол	O ₃	CH ₃ CH ₂ Cl/AlCl ₃
7	метилбензол	H ₂ /Pt	CH ₃ Cl/AlCl ₃
8	бромбензол	HNO ₃ /H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄
9	изопропилбензол	HNO ₃ /H ₂ SO ₄	Br ₂ /FeBr ₃
10	хлорбензол	H ₂ SO ₄	HNO ₃ /H ₂ SO ₄
11	бензойная кислота	CH ₃ Cl/AlCl ₃	Br ₂ /FeBr ₃
12	бутилбензол	O ₃	Br ₂ /FeBr ₃
13	бензальдегид	CH ₃ CH ₂ Cl/AlCl ₃	HNO ₃ /H ₂ SO ₄
14	изобутилбензол	Br ₂ /FeBr ₃	H ₂ /Pt

Лабораторная работа «Ароматические углеводороды»

Опыт 1. Отношение бензола и толуола к бромной воде

В одну пробирку поместите 1 см³ бензола, а во вторую – 1 см³ толуола. Добавьте в каждую по 1 см³ раствора бромной воды Br₂(H₂O). 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 см³ бензола, а во вторую – 1 см³ толуола. В каждую пробирку добавьте по 1 см³ 0,5%-го раствора KMnO₄, встряхните. Обесцвечивание растворов не наблюдается.

Добавьте в каждую пробирку по 1 см³ 10%-го 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 см³ концентрированной HNO₃ и 0,5 см³ концентрированной H₂SO₄. Приготовленную смесь охладите под струёй холодной воды, а затем добавьте в пробирку 1 см³ бензола и осторожно встряхивайте реакционную смесь в течение 2 мин. Содержимое про-

бирки 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 H_2SO_4 в этой реакции?

Опыт 4. Сульфирование толуола

В сухую пробирку налейте $1,5\text{ см}^3$ концентрированной H_2SO_4 и $1,5\text{ см}^3$ 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. толуолсульфо кислота 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.

ТЕМА 6. СПИРТЫ

Спиртами называются производные углеводородов, представляющие собой продукты замещения атома (атомов) водорода в углеводородной молекуле гидроксильной группой $-OH$.

Общая формула гомологического ряда предельных одноатомных спиртов – $C_nH_{2n+1}OH$. В зависимости от того, какое количество атомов водорода замещено, спирты бывают *одноатомными* и *многоатомными*. Число групп $-OH$ в молекуле спирта характеризует атомность последнего.

В зависимости от того, с каким атомом углерода (первичным, вторичным или третичным) связана гидроксигруппа, различают спирты

- **первичные** $R-CH_2-OH$,
- **вторичные** R_2CH-OH ,
- **третичные** R_3C-OH .

По строению радикалов, связанных с атомом кислорода, спирты подразделяются на:

- **предельные**, или алканола (например, CH_3CH_2-OH)
- **непредельные**, или алкенола ($CH_2=CH-CH_2-OH$)
- **ароматические** ($C_6H_5CH_2-OH$).

Изомерия

Для спиртов характерна:

1. Структурная изомерия
 - изомерия углеродного скелета начиная с C_4H_9OH ;
 - изомерия положения гидроксильной группы (начиная с C_3H_7OH).
2. Межклассовая изомерия с простыми эфирами (CH_3-CH_2-OH и CH_3-O-CH_3).

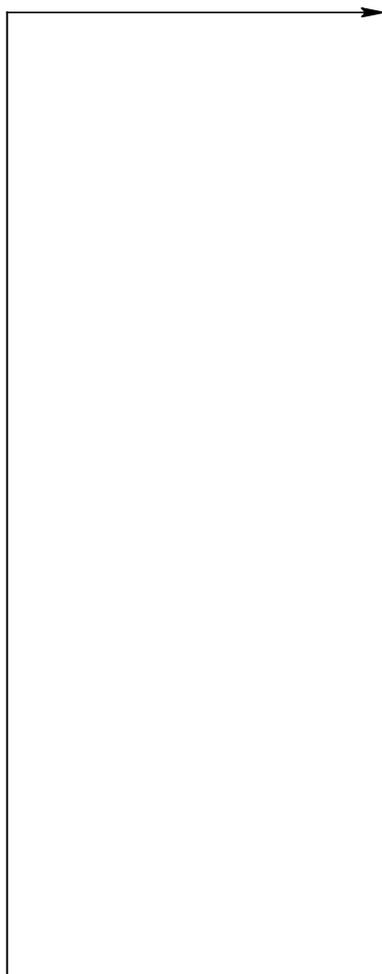
Получение

Химические свойства

В спиртах, одноатомных и многоатомных, помимо связи между углеродом и водородом (С—ОН), есть еще одна связь между кислородом и водородом (О—Н). Поэтому химические реакции проходят с разрывом одной из цепей:

- реакции с отщеплением гидроксильной группы от молекулы спирта;
- реакции с отщеплением водорода.

Многоатомные спирты способны растворять свежесосаждённый гидроксид меди (II) с образованием внутрикислотных соединений:



Задания предлабораторного контроля

Приведите уравнения реакций соединения А с реагентами Б, В и назовите продукты реакции, назовите соединение А по другой номенклатуре и приведите способ его получения.

Вариант	Соединение А	Реагент Б	Реагент В
1	2	3	4
1	изобутиловый спирт	Na	CH ₃ COOH/ H ₂ SO ₄
2	пропанол-1	H ₂ SO ₄ , $t < 140^{\circ}C$	CH ₃ OH
3	пропанол-2	KMnO ₄ /H ⁺ , t	HCl, t
4	вторбутилкарбинол	Na	H ₂ SO ₄ , $t > 140^{\circ}C$
5	метилизобутилкарбинол	H ₂ SO ₄ , $t > 140^{\circ}C$	HCl, t
6	2-метилбутанол-2	C ₂ H ₅ OH	KMnO ₄ /H ⁺ , t
7	этиловый спирт	KMnO ₄ /H ⁺ , t	H ₂ SO ₄ , $t < 140^{\circ}C$
8	триметилкарбинол	CH ₃ COOH/ H ₂ SO ₄	HCl, t
9	бутанол-2	CH ₃ OH	KMnO ₄ /H ⁺ , t
10	2-метилбутанол-1	Na	H ₂ SO ₄ , $t > 140^{\circ}C$
11	2-метилпропанол-1	HCl, t	CH ₃ OH
12	2,2-диметилпропанол-1	H ₂ SO ₄ , $t < 140^{\circ}C$	C ₂ H ₅ OH
13	2-метилбутанол-1	CH ₃ COOH/ H ₂ SO ₄	Na
14	метилизопропилкарбинол	HCl, t	KMnO ₄ /H ⁺ , t

Лабораторная работа «Спирты»

Опыт 1. Взаимодействие этилового спирта с металлическим натрием

В сухую пробирку поместите небольшой кусочек (с рисовое зёрнышко) металлического натрия. Добавьте 0,5 см³ 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 см³ дистиллированной воды, 1 каплю спиртового раствора фенолфталеина, наблюдается появление малиновой окраски.

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 см³ 2%-го раствора сульфата меди (CuSO₄) и 2 см³ 10%-го раствора гидроксида натрия (NaOH). Содержимое пробирки хорошо встряхните. Полученный голубой осадок Cu(OH)₂ разделите на 2 пробирки поровну. В первую пробирку добавьте 0,5 см³ этанола, а во вторую – 0,5 см³ разбавленного раствора глицерина (1:1). В какой из пробирок голубой осадок Cu(OH)₂ растворился с образованием синего раствора?

Вопросы:

1. Напишите схему реакции получения гидроксида меди.
2. Напишите схему реакции взаимодействия глицерина с Cu(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 см³ серновинной кислоты, состоящей из концентрированной H₂SO₄ и этанола (C₂H₅OH) 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.

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 см³ смеси концентрированной H₂SO₄ и этанола в соотношении 1:1, добавьте 1 кипяточный 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 см³ 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.

ТЕМА 7. АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

Альдегиды и кетоны представляют собой производные углеводородов, в молекулах которых имеется *карбонильная группа*, называемая также карбониллом, $>C=O$.

Альдегидами называют соединения с карбонильной группой, в которых атом углерода этой группы связан, по крайней мере, с одним атомом водорода. Общая формула $C_nH_{2n}O$.

Кетонами называют карбонилсоединения, в которых углерод карбонильной группы связан с двумя углеводородными остатками. Строение альдегидов и кетонов можно представить следующими общими формулами:



Классификация по строению углеродного скелета

Изомерия

1. Структурная изомерия:

– изомерия углеродного скелета, начиная с C_4 для альдегидов, для кетонов с C_5 ;

– для кетонов изомерия положения карбонильной группы (с C_5).

2. Межклассовая изомерия:

– межклассовая изомерия с кетонами (альдегидами), начиная с C_3 ;



- межклассовая изомерия с циклическими оксидами (с C_2 для альдегидов и с C_3 для кетонов);
- межклассовая изомерия с непредельными спиртами и простыми эфирами (с C_3).

Получение

Химические свойства

Благодаря наличию в молекулах альдегидов и кетонов карбонильной группы эти вещества очень активны в химических реакциях. При этом *альдегиды гораздо более реакционноспособны, чем кетоны.*

Все реакции альдегидов и кетонов условно можно разделить на следующие группы:

- реакции нуклеофильного присоединения;
- реакции присоединения-отщепления;
- реакция конденсации;
- реакция с участием α -углеродного атома;
- реакции полимеризации;
- реакции окисления и восстановления.

Присоединение синильной кислоты:

Присоединение гидросульфита натрия:

Присоединение воды:

Присоединение спиртов:

Альдольная конденсация:

Реакции полимеризации

Альдегиды, в отличие от кетонов, способны полимеризоваться. Реакция полимеризации протекает в обычных условиях и ускоряется в присутствии минеральных кислот. При хранении 40%-го водного раствора формальдегида (формалин), особенно при температуре ниже 9 °С, наблюдается выпадение белого осадка продукта линейной полимеризации (параформа):

Реакция галогенирования:

Задания предлабораторного контроля

Приведите уравнения реакций соединения А с реагентами Б, В, Г и назовите продукты реакции, назовите соединение А по другой номенклатуре и приведите способ его получения.

Вариант	Соединение А	Реагент Б	Реагент В	Реагент Г
1	2	3	4	5
1	метилпропилкетон	NH_2NH_2	NaHSO_3	PCl_5
2	2-метилпропаналь	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	Br_2	$\text{KMnO}_4/\text{H}^+, t$
3	пропаналь	Br_2	H_2/Pt	$\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}^+$
4	бутанон	NaHSO_3	NaBH_4	NH_2OH
5	пентанон-3	PCl_5	NaHSO_3	HCN
6	диметилуксусный альдегид	$\text{KMnO}_4/\text{H}^+, t$	HCN	PCl_5
7	диэтилкетон	H_2/Pt	HCN	NaHSO_3
8	2,2-диметилпропаналь	NaHSO_3	NaBH_4	$\text{KMnO}_4/\text{H}^+, t$
9	метилэтилкетон	Br_2	PCl_5	NaBH_4
10	этаналь	PCl_5	$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$	Br_2
11	2,2-диметилбутаналь	H_2/Pt	PCl_5	HCN
12	диметилкетон	NaHSO_3	$3\text{I}_2/\text{NaOH}$	PCl_5
13	формальдегид	$\text{KMnO}_4/\text{H}^+, t$	NaBH_4	$\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}^+$
14	изопропилтретбутилкетон	PCl_5	H_2/Pt	NaHSO_3

Лабораторная работа «Альдегиды и кетоны»

Опыт 1. Получение уксусного альдегида окислением этилового спирта

В пробирку поместите 1 см^3 этанола, 1 см^3 10%-го раствора H_2SO_4 и $0,5 \text{ см}^3$ 0,5%-го 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 см^3 раствора фуксинсернистой кислоты и прилейте $0,5 \text{ см}^3$ полученного раствора. Появляется розово-фиолетовое окрашивание – качественная реакция на альдегид.

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%-й раствор формальдегида) и ацетоном.

В пробирку налейте 1 см³ 2%-го раствора CuSO₄ и 2 см³ 10%-го раствора NaOH. Содержимое пробирки хорошо встряхните. Полученный голубой осадок Cu(OH)₂ разделите поровну на 2 пробирки. В первую пробирку прибавьте 0,5 см³ формалина, во вторую – 0,5 см³ ацетона. Содержимое пробирок нагрейте осторожно до кипения. В первой пробирке осадок приобретает сначала жёлтую окраску (CuOH), а затем – красную (Cu₂O). 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 Cu(OH)₂.

Вопросы:

1. Напишите схему реакции получения реактива Cu(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 йодоформ (CHI₃).

В пробирку поместите 0,5 см³ раствора I₂ в KI и прибавьте по каплям почти до обесцвечивания 10%-й раствор NaOH. К обесцвеченному раствору добавьте 1–2 капли ацетона. При слабом нагревании от тепла рук выпадает желтовато-белый осадок с характерным запахом – CHI₃.



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

В пробирку поместите 1 см³ насыщенного раствора NaHSO₃, добавьте 0,5 см³ ацетона. Разогревшуюся смесь встряхните и охладите под струёй холодной воды. Если осадок не выпадает, то потрите стеклянной палочкой о стенки пробирки. Наблюдается интенсивное образование кристаллического осадка.

Прилейте к осадку 1–2 см³ 10%-го HCl, наблюдается растворение осадка.

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.

ТЕМА 8. КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ

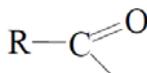
Основные термины и понятия

Карбоновые кислоты – производные углеводородов, содержащие карбоксильную группу –COOH.

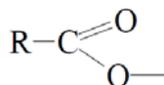
Функциональные производные карбоновых кислот – соединения, образующиеся в результате химических превращений по карбоксильной группе.

Замещенные карбоновые кислоты – кислоты, содержащие в углеводородном остатке другие функциональные группы.

Ацил – остаток карбоновой кислоты, образующийся при отщеплении –ОН-группы.

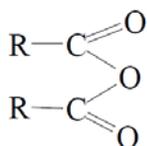


Ацилат (ацилоксигруппа) – остаток карбоновой кислоты, образующийся при отщеплении –H-атома от карбоксильной группы.

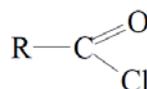


Соли карбоновых кислот – производные карбоновых кислот, у которых ацилат-анион связан с катионом металла или аммония.

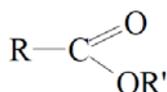
Ангидриды карбоновых кислот – производные карбоновых кислот, у которых ацил связан с ацилатом.



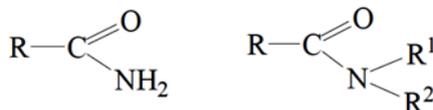
Галогенангидриды карбоновых кислот – производные карбоновых кислот, у которых ацил связан с галогеном. Например, хлорангидриды:



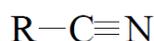
Сложные эфиры – производные карбоновых кислот, у которых ацил связан с алкоксигруппой.



Амиды карбоновых кислот – производные карбоновых кислот, у которых ацил связан с аминогруппой (замещенной аминогруппой).



Нитрилы – производные карбоновых кислот, содержащие нитрильную группу $-\text{C}\equiv\text{N}$.

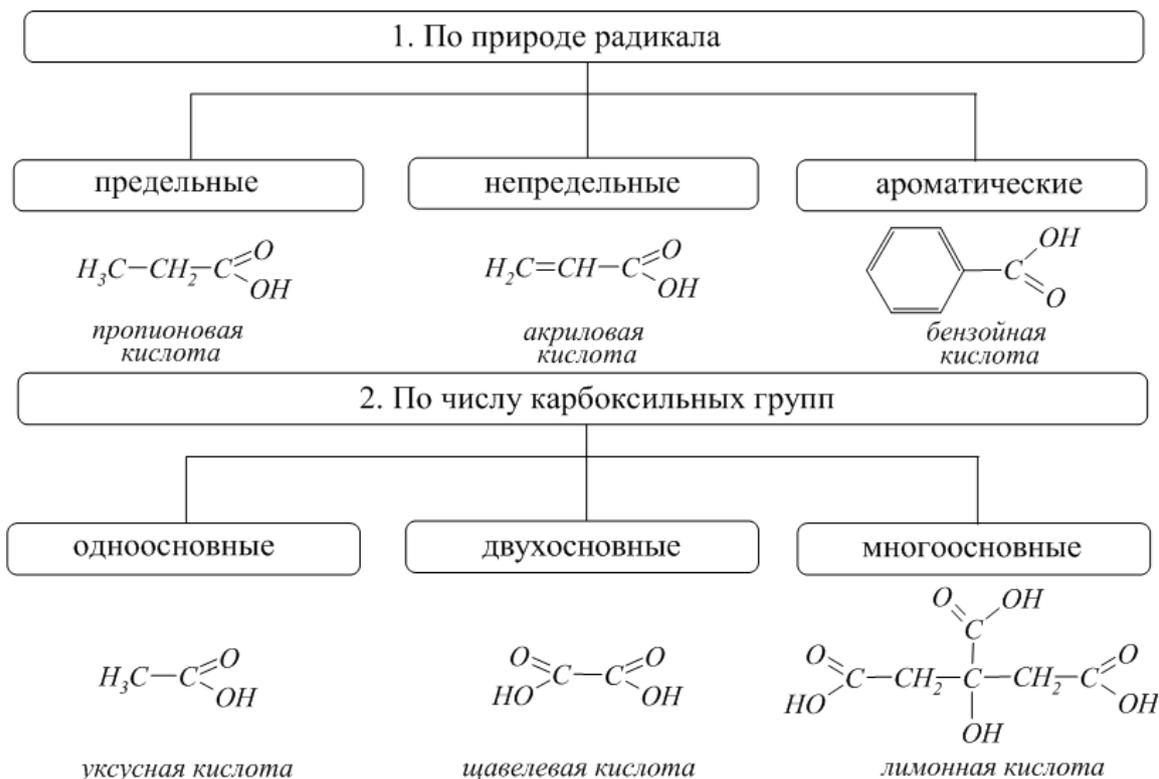


Реакция ацилирования – введение в молекулу органического соединения вместо атома водорода либо металла ацильного остатка.

Декарбоксилирование – реакции карбоновых кислот или их солей, сопровождающиеся отщеплением оксида углерода (IV).

Реакция этерификации – реакция образования сложного эфира при взаимодействии карбоновой кислоты со спиртом, катализируемая сильными кислотами.

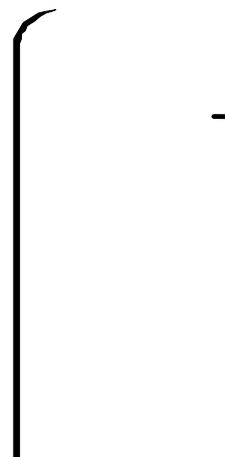
Карбоновые кислоты классифицируются:



Систематические названия карбоновых кислот составляют из названия главной углеродной цепи молекулы, суффикса **-овая** и слова кислота. Нумерацию цепи всегда начинают от углерода, образующего карбоксильную группу. Для многоосновных кислот используются суффиксы **-диовая**, **-триовая** и т. д. По рациональной номенклатуре одноосновные кислоты более чем с двумя атомами углерода рассматривают как производные уксусной кислоты, образованные замещением атомов водорода в ее метильной группе углеводородного радикала. Названия солей и эфиров кислот производят обычно от латинских названий кислот, а по международной номенклатуре – от названий углеводородов, добавляя окончание – **оат**.

Изомерия. Для карбоновых кислот характерна структурная изомерия: изомерия углеводородного радикала (начиная с C₄).

Получение одноосновных карбоновых кислот



Химические свойства

Особые свойства дикарбоновых кислот – отношение к нагреванию.

Щавелевая и малоновая кислоты при нагревании выше температуры плавления отщепляют оксид углерода (IV) и превращаются в соответствующие монокрбоновые кислоты:

При нагревании *янтарной и глутаровой кислот* декарбоксилирование не происходит, а осуществляется процесс внутримолекулярной дегидратации с образованием циклических ангидридов.

При нагревании *адипиновой кислоты* одновременно происходит декарбоксилирование и дегидратация с образованием циклического кетона – циклопентанона:

Задания предлабораторного контроля

Напишите уравнения реакций получения из кислоты А ее функциональных производных: а) натериевой соли; б) хлорангидрида; в) ангидрида; г) сложного эфира (реакцией этерификации); д) амида; е) нитрила. Назовите кислоту А по другой номенклатуре и продукты реакций.

Вариант	Кислота А	Вариант	Кислота А
1	этановая	8	2,2-диметилпропановая
2	2-метилбутановая	9	пентановая
3	диметилуксусная	10	3-метилбутановая
4	2-хлорпропановая	11	метилвторбутилуксусная
5	муравьиная	12	2-метилпропановая
6	пропионовая	13	третбутилуксусная
7	масляная	14	метилизопропилуксусная

Лабораторная работа «Карбоновые кислоты»

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 см³ 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 конденсируются 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 см³ этилового спирта ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), 2 см³ концентрированной уксусной кислоты (CH_3COOH) и 0,5 см³ концентрированной серной кислоты (H_2SO_4). Смесь в пробирке хорошо перемешайте и нагрейте на водяной бане при температуре 70 °С 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%-й раствор CaCl_2 до образования белого осадка оксалата кальция (CaC_2O_4). Осадок встряхните и разделите на 2 пробирки. В первую пробирку прибавьте 1 см^3 10%-го раствора CH_3COOH , во вторую – 1 см^3 10%-го 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 $0,5 \text{ см}^3$ 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 см^3 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 см^3 насыщенного раствора щавелевой кислоты, прибавьте 1 см^3 10%-го раствора H_2SO_4 и 2 см^3 0,5%-го раствора KMnO_4 . Пробирку закройте пробкой с газоотводной трубкой, конец которой опустите в пробирку с 2 см^3 баритовой воды. Реакционную смесь нагрейте на спиртовке до

обесцвечивания раствора. В пробирке с $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 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 .

ТЕМА 9. ГИДРОКСИКИСЛОТЫ (ОКСИКИСЛОТЫ)

Гидроксикислоты – это карбоновые кислоты с одной или несколькими гидроксильными группами при других атомах углерода. Число карбоксильных групп определяет основность кислоты. По числу гидроксильных групп, включая и те, которые находятся в составе карбоксильных групп, определяют атомность гидроксикислот.

Изомерия

Для оксикислот характерны:

1. Структурная изомерия:
 - изомерия углеродного скелета;
 - изомерия положения функциональной группы.
2. Оптическая изомерия. Таким свойством обладают молекулы, имеющие асимметричный атом углерода, связанный с четырьмя различными заместителями. Обозначают его звездочкой (*).

Оптические изомеры отличаются как предмет и его зеркальное отражение:

Число оптических изомеров определяется по формуле 2^n , где n – число асимметричных атомов углерода.

Получение

Гидролиз галогенпроизводных кислот (кроме β -оксикислот):

Гидратация α,β -непредельных кислот (для β -оксикислот):

Циангидринный способ (для α -оксикислот):

Химические свойства

Оксикислоты вступают во все реакции, характерные для кислот и для спиртов, так как одновременно содержат карбоксильные и гидроксильные группы.

Специфические свойства оксикислот:

Воздействие температуры на оксикислоты:

– α -оксикислоты при нагревании отщепляют воду и образуют лактиды:

В присутствии минеральных кислот α -оксикислоты разлагаются на альдегид (или кетон) и муравьиную кислоту:

– β -оксикислоты отщепляют воду, образуя соответствующие непредельные кислоты:

– γ - и другие оксикислоты отщепляют воду с образованием лактонов:

Задания предлабораторного контроля

Приведите уравнения реакций кислоты А с реагентами Б, В и при нагревании, приведите способ её получения, назовите продукты реакции.

Вариант	Кислота А	Реагент Б	Реагент В
1	2-гидроксипентановая	PCl_5	HCN
2	4-гидроксипентановая	HBr	NaOH
3	3-гидрокси-2-метилпентановая	HCl	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} (\text{H}^+)$
4	3-гидроксипропановая	NH_3	Na
5	2-гидроксипропановая	NaOH	$\text{CH}_3\text{COOH} (\text{H}^+)$
6	3-гидроксипентановая	HCN	PCl_5
7	2-гидроксипентановая	Na	NH_3
8	2-гидрокси-2-метилпропановая	HCN	HCl
9	3-гидроксипентановая	PCl_5	NH_3
10	4-гидроксипентановая	$\text{CH}_3\text{COOH} (\text{H}^+, \text{t})$	HCl
11	2-гидрокси-2-метилбутановая	HBr	NaOH
12	3-гидрокси-4-метилпентановая	Na	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} (\text{H}^+)$
13	2-гидрокси-5-метилгексановая	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} (\text{H}^+)$	PCl_5
14	5-гидрокси-5-метилгексановая	NaOH	$\text{CH}_3\text{COOH} (\text{H}^+, \text{t})$

Лабораторная работа «Гидроксикислоты»

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 см³ молочной кислоты и 1 см³ концентрированной серной кислоты и нагрейте над пламенем спиртовки. Отметьте, что происходит с жидкостью? Подождите 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 KMnO₄.*

В пробирку налейте 2 см³ молочной кислоты, нейтрализуйте (по лакмусу) 10%-ым раствором Na₂CO₃ и добавьте 1 см³ 5%-го раствора KMnO₄. Содержимое пробирки встряхните и нагрейте до кипения на спиртовке. Отметьте, что происходит с окраской раствора KMnO₄, объясните наблюдаемые явления.

Вопросы:

1. Напишите схему реакции взаимодействия молочной кислоты с Na₂CO₃.

2. Сравните кислотные свойства молочной и угольной кислот.

3. Напишите схему реакции окисления натриевой соли молочной кислоты (лактата натрия) раствором KMnO₄.

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

В пробирку налейте 1 см³ 15%-го раствора винной кислоты и 2 см³ 2,8%-го раствора KOH. Содержимое пробирки хорошо встряхните. Постепенно выделяется белый осадок гидротартрата калия (кислая соль). Затем добавьте в пробирку ещё раствор KOH или NaOH (2%-й 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. Наличием каких структурных фрагментов подтверждается образование двух солей винной кислоты? Каким физическим свойством они различаются?

Опыт 4. Доказательство наличия гидроксильных групп в винной кислоте.

В пробирку налейте 1 см³ 2%-го раствора сульфата меди (CuSO₄) и 1 см³ 10%-го раствора гидроксида натрия (NaOH). К выпавшему голубому осадку (Cu(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. Наличием какого структурного фрагмента обуславливается взаимодействие тартрата калия-натрия с гидроксидом меди (II)? Напишите соответствующую схему реакции.

ТЕМА 10. МОНОСАХАРИДЫ, ОЛИГО- И ПОЛИСАХАРИДЫ

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 $C_nH_{2n}O_n$, т. е. количество атомов углерода равно количеству атомов кислорода.

Моносахариды (простые сахара) – соединения с эмпирической формулой $C_n(H_2O)_n$, которые не гидролизуются. Это твердые кристаллические вещества, растворимые в воде и имеющие сладкий вкус.

Принадлежность по конфигурациям к D- или L-ряду для молекул моносахаридов определяется пространственным положением гидроксильной группы при последнем асимметрическом атоме углерода (для пентоз при четвертом атоме, для гексоз при пятом атоме).

Подавляющее большинство природных моносахаридов относится к D-ряду.

Поскольку в молекулах моносахаридов имеются два типа функциональных групп (карбонильная и спиртовая группы), то возможно их внутримолекулярное взаимодействие, приводящие к образованию циклической формы (*пиранозные* – шестичленные и *фуранозные* – пятичленные циклы) и появлению нового гидроксила – полуацетального или гликозидного.

В зависимости от расположения в пространстве полуацетального (гликозидного) гидроксила различают α - и β -формы моносахаридов (α - и β -аномеры). Между открытой и циклической формой молекулы моносахарида существует подвижное динамическое равновесие и возможен обратимый переход из одной формы в другую, т. е. наблюдается циклоцепная таутомерия или циклооксотаутомерия (таутомеры – обратимые изомеры).

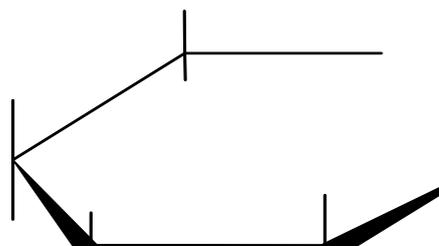
При переходе от проекций Фишера, а также формул Колли – Толленса к перспективным формулам Хеуорса учитывают следующее:

1. Заместители, расположенные слева от углеродной цепи, изображаются в формуле Хеуорса над плоскостью цикла, а заместители, расположенные справа, – под плоскостью. У α -аномера моносахаридов D-ряда полуацетальный гидроксил находится под плоскостью цикла (в транс-положении по отношению к группе $-\text{CH}_2\text{OH}$), а у β -аномера – над плоскостью.

2. У альдогексоз D-ряда в пиранозной форме группа $-\text{CH}_2\text{OH}$, а в фуранозной – фрагмент $-\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ располагается над плоскостью цикла.

В твердом состоянии моносахариды имеют циклическое строение. В водном растворе возможно существование 5 таутомерных форм. Ниже приведены таутомеры для глюкозы с привлечением формулы Хеуорса (гликозидный гидроксил обведен в рамку).

Схема кольчато-цепной таутомерии моносахаридов



Химические свойства

Химические свойства моносахаридов обусловлены присутствием в молекуле:

1. Карбонильной группы:

– восстановление (гидрирование) с образованием многоатомного спирта:

– окисление:

реакция «серебряного зеркала» – качественная реакция на альдегидную группу

реакция с гидроксидом меди (II)

2. Спиртовых гидроксильных групп:

– взаимодействие с $\text{Cu}(\text{OH})_2$ с образованием глюконата меди (II) – качественная реакция на глюкозу как многоатомный спирт

– *взаимодействие с галогеналканами с образованием простых эфиров*

– *взаимодействие с карбоновыми кислотами или их ангидридами с образованием сложных эфиров*

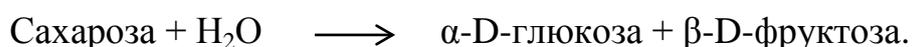
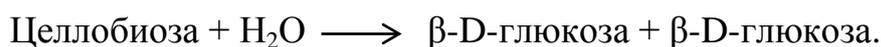
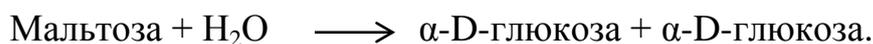
– *полуацетального (гликозидного) гидроксила.*

Взаимодействие со спиртами с образованием гликозидов

Гликозиды – это производные углеводов, у которых гликозидный гидроксил замещен на остаток какого-либо органического соединения.

Наиболее распространенными природными олигосахаридами являются дисахариды, состоящие из двух моносахаридных звеньев одинаковой или разной природы. Общая формула дисахаридов $C_{12}H_{22}O_{11}$.

Основные дисахариды и продукты их гидролиза следующие:



Возможны два типа связывания моносахаридных остатков в молекуле дисахарида:

1) гликозидный (полуацетальный) гидроксил одной молекулы и спиртовой гидроксил другой молекулы (образуется моногликозидная связь);

2) гликозидные гидроксилы обоих моносахаридов (образуется дигликозидная связь).

В первом случае в молекуле дисахарида с моногликозидной связью остается свободным полуацетальный (гликозидный) гидроксил и сохраняется способность к раскрытию цикла, т. е. к циклоцепной таутомерии. В открытой форме дисахарида появляется карбонильная группа (альдегидная) и ее восстанавливающие свойства.

Поэтому такие дисахариды называются *восстанавливающими*. К ним относятся **мальтоза, целлобиоза и лактоза**.

В дисахаридах с дигликозидной связью отсутствует свободный полуацетальный гидроксил и невозможен переход дисахарида к таутомерной открытой (альдегидной) форме. Следовательно, такие дисахариды не обладают способностью восстанавливать катионы металлов, т. е. являются *невосстанавливающими*. К ним относятся **сахароза и трегалоза** (при гидролизе трегалозы образуются две молекулы α -D-глюкозы).

В названиях дисахаридов перечисляют названия составляющих их моносахаридов, заменяя окончание **-оза** на **-озил** (для первой молекулы) или **-озид** (для того остатка моносахарида, в котором связан полуацетальный гидроксил).

В *мальтозе* остатки двух молекул D-глюкопиранозы связаны α -1,4-глюкозидной связью и аномерный атом углерода со свободной полуацетальной гидроксильной группой может иметь как α -конфигурацию (α -мальтоза), так и β -конфигурацию (β -мальтоза).

Целлобиоза (продукт неполного гидролиза полисахарида целлюлозы) состоит из двух D-глюкопиранозных остатков, связанных β -1,4-гликозидной связью.

Лактоза (молочный сахар) содержится в молоке (4–4,5 %), получается в сыроваренной промышленности из молочной сыворотки. Лактоза состоит из остатков β -D-галактопиранозы и D-глюкопиранозы, связанных β -1,4-гликозидной связью. Как и мальтоза имеет две аномерные формы: α -лактоза и β -лактоза с преобладанием в растворе β -формы.

Схема таутомерных превращений мальтозы:



Важнейший невосстанавливающий дисахарид – *сахароза* имеет огромное значение в питании человека. При действии фермента (сахаразы или инвертазы) или при действии кислоты происходит гидролиз сахарозы и образование D-глюкозы и D-фруктозы (инвертный сахар).

Дигликозидная связь в молекуле сахарозы образована между α -D-глюкопиранозой и β -D-фруктофуранозой, т. е. между первым атомом глюкозы и вторым атомом фруктозы (1,2-гликозидная связь).

Гидролиз дисахаридов (кислотный и ферментативный) происходит не только в процессе жизнедеятельности организма, но и в технологических процессах производства и обработки продуктов питания, влияя тем самым на важные качественные показатели готового изделия.

Полисахариды (полиозы) – высокомолекулярные углеводы – являются продуктами поликонденсации моносахаридов или их производных. Остатки моносахаридов соединены кислородными мостиками в длинные неразветвлен-

ные или разветвленные цепи. В образовании цепей полисахарида участвует гликозидный (полуацетальный) гидроксил одной молекулы и спиртовой гидроксил другой молекулы моносахарида, т. е. полисахариды по химической природе являются полигликозидами (полиацеталями).

В полисахаридах растительного происхождения в основном осуществляется 1,4- и 1,6-гликозидные связи. В полисахаридах животного и бактериального происхождения имеются также 1,3- и 1,2-гликозидные связи.

На конце цепи полисахарида имеется остаток моносахарида со свободным полуацетальным гидроксильной группой и возможен таутомерный переход к альдегидной группе, а значит и возможна восстанавливающая способность. Однако малая доля концевых групп цепей означает очень слабую и не проявляемую обычными методами восстанавливающую способность полисахарида. Поэтому все полисахариды являются невосстанавливающими сахарами.

Для полисахаридов характерен гидролиз, который легко протекает в кислой среде и под влиянием ферментов и может дать промежуточные продукты (при неполном гидролизе) и исходные моносахариды (при полном гидролизе).

Крахмал, общая формула $(C_6H_{10}O_5)_n$, является гомополисахаридом, состоящим из α -D-глюкопиранозы. Имеет две фракции – амилоза (линейные молекулы полимера с 1,4-гликозидными связями) и амилопектин (разветвленные молекулы с 1,4- и 1,6-гликозидными связями). Содержание амилозы в крахмале 15–25 %, амилопектина 75–85 %.

а

б

Структурные звенья крахмала:

а – амилоза, б – амилопектин

Целлюлоза (клетчатка) – линейный растительный гомополисахарид, построенный из β -глюкозы, имеет 1,4-глюкозидные связи. Структурное звено целлюлозы:

Задания предлабораторного контроля

1. Напишите проекции Фишера для соединения А, отметьте ассиметрические атомы углерода, напишите схемы образования фуранозных α и β -форм в виде перспективных формул Хеуорса.

Вариант	Соединение А	Вариант	Соединение А
1	D-глюкоза	8	L-глюкоза
2	D-фруктоза	9	L-фруктоза
3	D-галактоза	10	L-галактоза
4	D-манноза	11	L-манноза
5	D-рибоза	12	L-рибоза
6	D-ксилоза	13	L-ксилоза
7	D-арабиноза	14	L-арабиноза

2. Напишите структурные формулы мальтозы (для нечетных вариантов) и сахарозы (для четных вариантов). Напишите реакцию гидролиза дисахарида, назовите продукты реакции.

Лабораторная работа «Углеводы моно-, ди- и полисахариды»

Опыт 1. Доказательство наличия гидроксильных групп у глюкозы.

В пробирку налейте 1 см³ 0,5%-го раствора глюкозы, 3 см³ 10%-го раствора NaOH и 0,5 см³ 2%-го раствора CuSO₄. Образующийся вначале голубой осадок Cu(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 см³ 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.
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 см³ 2%-го раствора CuSO₄ и 2 см³ 10%-го раствора NaOH. К образовавшемуся голубому осадку добавьте 1 см³ глицерина и перемешайте. Голубой осадок растворяется, образуется синий раствор глицерата меди (II) – это реактив Гайнеса.

К полученному раствору прилейте 1 см³ 0,5%-го раствора глюкозы и 1 см³ 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.

Опыт 4. Доказательство наличия гидроксильных групп у сахарозы и мальтозы.

В первую пробирку налейте 1 см³ 1%-го раствора сахарозы, а во вторую – 1 см³ 1%-го раствора мальтозы. Затем в каждую пробирку добавьте по 3 см³ 10%-го раствора NaOH и по 0,5 см³ 2%-го раствора CuSO₄. Вместо ожидаемого

осадка гидроксида меди (II) $\text{Cu}(\text{OH})_2$, образуются сахараты меди светло-синего цвета. Растворы сохраните для следующего опыта.

В присутствии сахарозы и мальтозы, так же как и в присутствии глюкозы и других веществ, содержащих несколько гидроксильных групп, образующийся гидроксид меди (II) растворяется, образуя раствор комплексного соединения (сахарата) синего цвета.

Вопросы:

1. Приведите строение дисахаридов сахарозы и мальтозы.
2. Выделите диольный фрагмент в молекулах дисахаридов. Напишите схему реакции образования комплексной соли иона меди (II) с диольным фрагментом.

Опыт 5. Испытание сахарозы и мальтозы на восстановительную способность.

Растворы сахаратов меди, полученные в опыте 1, осторожно нагрейте над пламенем спиртовки так, чтобы грелась только верхняя часть раствора, а нижняя оставалась холодной для контроля. Нагревание продолжается только до начала кипения. Сравните внешние признаки результатов опыта.

Вопросы:

1. Приведите строение сахарозы. Какую конфигурацию имеют аномерные атомы углерода в остатках D-фруктозы и D-глюкозы, входящих в состав молекулы сахарозы?
2. Почему сахароза не способна к цикло-оксо-таутомерии?
3. Объясните причину отсутствия восстановительных свойств у молекулы сахарозы. Будет ли мутаротировать свежеприготовленный раствор сахарозы?
4. Приведите строение мальтозы. Какую конфигурацию имеет аномерный атом углерода в остатке D-глюкопиранозы?
5. Какой из моносахаридных остатков в молекуле мальтозы способен к цикло-оксо-таутомерии.
6. Объясните причину наличия восстановительных свойств у молекулы мальтозы.

Опыт 6. Качественная реакция на крахмал.

В пробирку налейте 1 см^3 0,5%-го крахмального клейстера и добавьте 1 каплю сильно разбавленного раствора йода. Смесь в пробирке приобретает синюю окраску (йодкрахмальная реакция). Нагрейте пробирку, при этом происходит обесцвечивание её содержимого. При охлаждении пробирки (под струей воды) окрашивание появляется вновь.

Вопросы:

1. Какой дисахарид является структурным фрагментом амилозы? Какой вид связи осуществляется в этом дисахариде между моносахаридными остатками?
2. Какую конформацию имеет цепь амилозы?

3. Какова причина появления синей окраски раствора амилозы при добавлении йода?

Опыт 7. Отсутствие восстановительной способности у крахмала.

Поместите в пробирку 1 см³ 0,5%-го раствора крахмального клейстера, добавьте 2 см³ 10%-го раствора NaOH и 1 см³ 2%-го раствора CuSO₄. При перемешивании выпадает голубой осадок Cu(OH)₂. Нагрейте содержимое пробирки.

При нагревании может наблюдаться почернение осадка, т. к. идет термическое разложение гидроксида меди (II) с образованием воды и оксида меди (II) CuO черного цвета.

При наличии восстанавливающей способности у углеводов появляется желтовато-красное окрашивание. Гидроксид меди (II) Cu(OH)₂ восстанавливается до гидроксида меди (I) CuOH, который претерпевает термическое разложение с образованием воды и оксида меди (I) Cu₂O оранжевого цвета.

Вопросы:

1. Как объяснить отсутствие восстанавливающей способности у крахмала? Приведите фрагмент строения молекулы крахмала.

2. Напишите схемы реакций термического разложения Cu(OH)₂ и CuOH. Отметьте внешние признаки этих реакций.

Опыт 8. Кислотный гидролиз крахмала.

В пробирку поместите 1 см³ 0,5%-го раствора крахмального клейстера, добавьте 2 см³ 10%-го раствора H₂SO₄ и поместите пробирку в кипящую водяную баню на 20 мин.

Мутный раствор крахмального клейстера становится прозрачным.

Пипеткой нанесите 1 каплю гидролизата на предметное стекло и добавьте 1 каплю разбавленного раствора йода в йодиде калия. Для получения такого раствора 1 каплю раствора I₂ в KI поместите в отдельную пробирку и залейте доверху водой, чтобы получился светло-жёлтый раствор.

Если проба не даёт положительной йодокрахмальной реакции – отсутствует синее окрашивание, то добавьте к продукту гидролиза 4 см³ 10%-го раствора NaOH для нейтрализации кислоты (H₂SO₄) и создания щелочной среды. Затем добавьте 1 см³ 2%-го раствора CuSO₄. Нагрейте верхнюю часть раствора в пробирке, отметьте появление жёлто-красной окраски. Это положительная проба Троммера.

Вопросы:

1. Напишите схему реакции гидролиза мальтозы, являющейся дисахаридным фрагментом крахмала. В какой среде происходит эта реакция?

2. О каких изменениях во вторичной структуре крахмала свидетельствует отсутствие синего окрашивания при добавлении йода?

3. Почему по положительной пробе Троммера можно судить о полноте гидролиза крахмала?

ТЕМА 11. АМИНЫ. АРОМАТИЧЕСКИЕ АМИНЫ

Амины – органические производные аммиака NH_3 , где один, два или три атома водорода замещены на углеводородные радикалы, так и углеводороды, в которых атомы водорода замещены на аминогруппу: $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$ – этиламин, или этанамин, $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ – триметиламин.

Группа NH_2 называется *аминогруппой*. Существуют также амины, которые содержат две, три и более аминогрупп.

По числу углеводородных радикалов, замещающих атомы водорода в молекуле NH_3 , все амины можно разделить на три типа:

Номенклатура

К названию органических остатков, связанных с азотом, добавляют слово «амин», при этом группы упоминают в алфавитном порядке: $\text{CH}_3\text{NHC}_3\text{H}_7$ – метилпропиламин, $\text{CH}_3\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ – метилдифениламин.

Для высших аминов название составляется, взяв за основу углеводород, прибавлением приставки «амино», «диамино», «триамино», указывая числовой индекс атома углерода. Для некоторых аминов используются тривиальные названия: $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ – анилин (систематическое название – фениламин).

Изомерия

Для аминов возможна изомерия углеродного скелета, изомерия положения функциональной группы, изомерия между типами.

Получение

– *восстановление нитросоединений:*

– восстановление нитрилов:

– восстановление амидов:

– взаимодействие алкилгалогенидов (галогеналканов) с аммиаком (алкилирование по Гофману):

Химические свойства



Взаимодействие с азотистой кислотой – качественная реакция на амины!

Эта реакция имеет важное аналитическое значение, так как позволяет различать первичные, вторичные и третичные амины неароматического характера.

При действии азотистой кислоты на *первичные амины* (кроме ароматических аминов) выделяется свободный азот и образуется чаще всего спирт:

Вторичные амины с азотистой кислотой дают N-нитрозамины – маслянистые жидкости с характерным запахом:

Третичные алифатические амины с азотистой кислотой не реагируют.

Аминокислоты – органические соединения, содержащие в молекуле два типа функциональных групп: карбоксильную –COOH, и аминогруппу –NH₂, т. е. относятся к гетерофункциональным соединениям.

Изомерия

Изомерия аминокислот, как и гидроксикислот, зависит от изомерии углеродной цепи и от положения аминогруппы по отношению к карбоксилу (α-, β- и γ-аминокислоты и т. д.). Все природные аминокислоты, кроме аминокусусной, содержат асимметрические атомы углерода, поэтому они имеют оптические изомеры (антиподы). Различают D- и L-ряды аминокислот.

Номенклатура

Аминокислоты обычно имеют тривиальные названия (например, аминокусусная кислота называется иначе гликоколом или глицином, а аминопропионовая кислота – аланином и т. д.). Название аминокислоты по систематической номенклатуре складывается из названия соответствующей карбоновой кислоты, производным которой она является, с добавлением в качестве приставки слова амино-. Положение аминогруппы в цепи указывается цифрами.

Химические свойства

Химические свойства аминокислот определяются их функциональными группами – кислотного характера (COOH) и основного характера (NH₂).

Поэтому аминокислоты являются амфотерными соединениями, образуя соли как со щелочами, так и кислотами:

Одновременное присутствие в молекуле аминокислоты кислотной и основной группы обуславливает их внутримолекулярное взаимодействие, приводящее к образованию внутренней соли или биполярного иона (цвиттер-иона).

При определённых условиях молекулы аминокислот могут реагировать друг с другом:

В ходе реакции от карбоксильной группы одной молекулы аминокислоты отщепляется группа $-\text{OH}$, а от аминогруппы другой молекулы – атом водорода. В результате формируется ковалентная связь между двумя аминокислотными остатками, и образуется молекула воды. Группа атомов $-\text{NH}-\text{CO}$ называется *пептидной*, или амидной, группой, а связь между аминокислотными остатками – пептидной, или амидной, связью. Благодаря этим связям остатки аминокислот соединяются в молекулах белков и некоторых волокон (например, в капроне).

Реакция *дезаминирования* лежит в основе метода определения содержания азота и количества аминогрупп в аминокислотах (метод Ван-Слайка):

Различное отношение аминокислот к нагреванию:

– *α -аминокислоты* при нагревании, отщепляя воду, образуют циклические соединения – дикетопиперазины:

– *β -аминокислоты* при нагревании выделяют аммиак и превращаются в непредельные кислоты:

– γ -, δ - и ε -аминокислоты при нагревании, теряя воду, превращаются в внутренние циклические амиды – лактамы:

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:

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 связан с атомом азота, а не является заместителем в бензольном кольце, перед названием радикала ставится символ **N**:

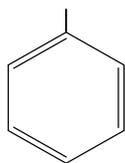
N-метиланилин N,N-диметиланилин

Рациональная: метилфениламин; диметилфениламин.

Заместительная: N-метиламинобензол; N,N-диметиламинобензол.

Получение

Впервые способ получения ароматических аминов путем восстановления нитросоединений был осуществлен русским ученым Н.Н. Зининым:



Химические свойства

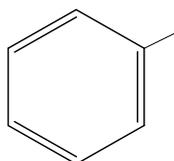
Химические свойства ароматических аминов обусловлены наличием аминогруппы и бензольного кольца в своем составе. Бензольное кольцо уменьшает основные свойства аминогруппы по сравнению с алифатическими аминами и даже с аммиаком. Анилин не реагирует с водой, но реагирует с сильными кислотами, образуя соли. Бензольное кольцо в анилине становится более активным в реакциях замещения, чем у бензола.

Взаимодействие с азотистой кислотой – качественная реакция на амины!

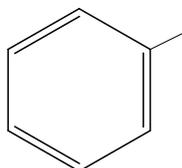
При взаимодействии *первичных* ароматических аминов с азотистой кислотой образуются устойчивые соли диазония, которые нашли широкое синтетическое применение. Фактическим реагентом при этом взаимодействии является смесь соляной (или серной) кислоты и нитрита натрия:

Реакцию получения ароматических солей диазония называют *диазотированием*. Впервые эту реакцию провел П. Грисс в 1858 г.

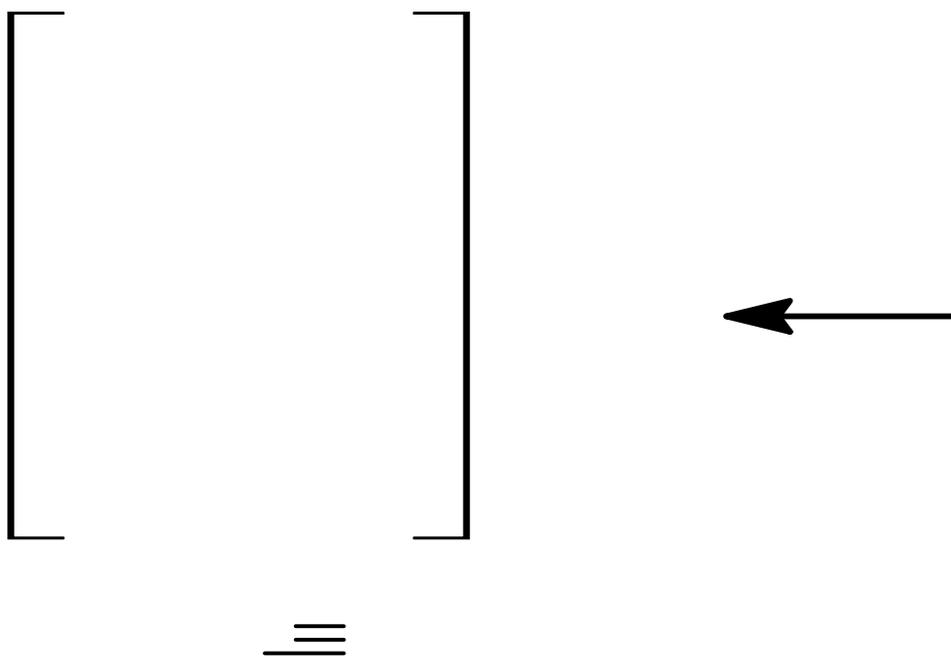
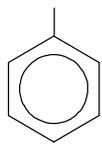
Вторичные амины при взаимодействии с азотистой кислотой образуют N-нитрозоамины (нитрозамины):



Третичные амины ароматического ряда реагируют с азотистой кислотой, но реакция нитрозирования идет не по аминогруппе, а в ароматическое ядро как электрофильное ароматическое замещение. В качестве продукта образуется C-нитрозосоединение:



Химические свойства ароматических аминов в обобщенном виде представлены на схеме:



Задания предлабораторного контроля

1. Для амина приведите уравнения реакций со следующими реагентами:
а) 2-бромпропан (1 моль)/NaOH, H₂O; б) хлорангидрид уксусной кислоты;
в) азотистая кислота

Вариант	Амин	Вариант	Амин
1	4-изопропиланилин	8	метилпропиламин
2	пропиламин	9	4-метиланилин
3	4-этиланилин	10	вторбутиламин
4	пропан-1-амин	11	3-нитроанилин
5	2-хлоранилин	12	изопропиламин
6	2-метилбутан-2-амин	13	N,N-диметиланилин
7	N-метиланилин	14	метилэтиламин

2. Дайте определение реакции diazotирования. Получите из амина соль диазония и напишите для нее реакцию взаимодействия с 2-хлорфенолом.

Вариант	Амин	Вариант	Амин
1	2-метиланилин	8	2-хлоранилин
2	3-нитроанилин	9	3-броманилин
3	2-этиланилин	10	фениламин
4	3-хлоранилин	11	2-изопропиланилин
5	3-метиланилин	12	2-броманилин
6	3-аминобензойная кислота	13	4-метиланилин
7	2-нитроанилин	14	анилин

Лабораторная работа «Амины. Ароматические амины»

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 см³ 5%-го раствора NaNO₂ (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 см^3 1%-го раствора глицина. Добавьте 1 каплю 0,2%-го 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 внутрикомплексной медной соли глицина.

В две пробирки поместите по 1 см^3 2%-го раствора CuSO_4 . В одну пробирку добавьте 1 см^3 1%-го раствора глицина, а другую оставьте для сравнения окраски. Затем в обе пробирки прилейте по 1 см^3 10%-го 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 см^3 1%-го раствора глицина и 1 см^3 5%-го раствора нитрита натрия (NaNO_2). Затем добавьте $0,5 \text{ см}^3$ 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 см³ 1%-го раствора глицина и 1–2 капли 0,1%-го раствора нингидрина. Содержимое пробирки встряхните и нагрейте до появления фиолетовой окраски. Эта реакция является качественной на α -аминокислоты.

Опыт 7. *Растворимость анилина в воде.*

В пробирку налейте 1 см³ анилина C₆H₅NH₂, добавьте 3 см³ воды и встряхните. Образуется мутная жидкость – эмульсия анилина в воде. Сохраните эмульсию для следующего опыта.

Вопросы:

1. Почему анилин плохо растворяется в воде?

Опыт 8. *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 см³ эмульсии анилина в воде. В первую пробирку добавьте 1 см³ 10%-го раствора HCl, во вторую – 1 см³ 10%-го раствора H₂SO₄ и встряхните.

В первой пробирке эмульсия растворилась, во второй образовался кристаллический осадок. Раствор первой пробирки сохраните для опыта 9.

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 9. *Взаимодействие анилина с бромной водой (качественная реакция).*

В пробирку налейте 1 см³ раствора бромной воды и добавьте несколько капель раствора фениламмоний хлорида (C₆H₅NH₃)Cl, полученного в опыте 8 Б. 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 10. *Цветные реакции солей анилина с $K_2Cr_2O_7$ (бихроматом калия) и с хлорной известью $Ca(OCl)_2$.*

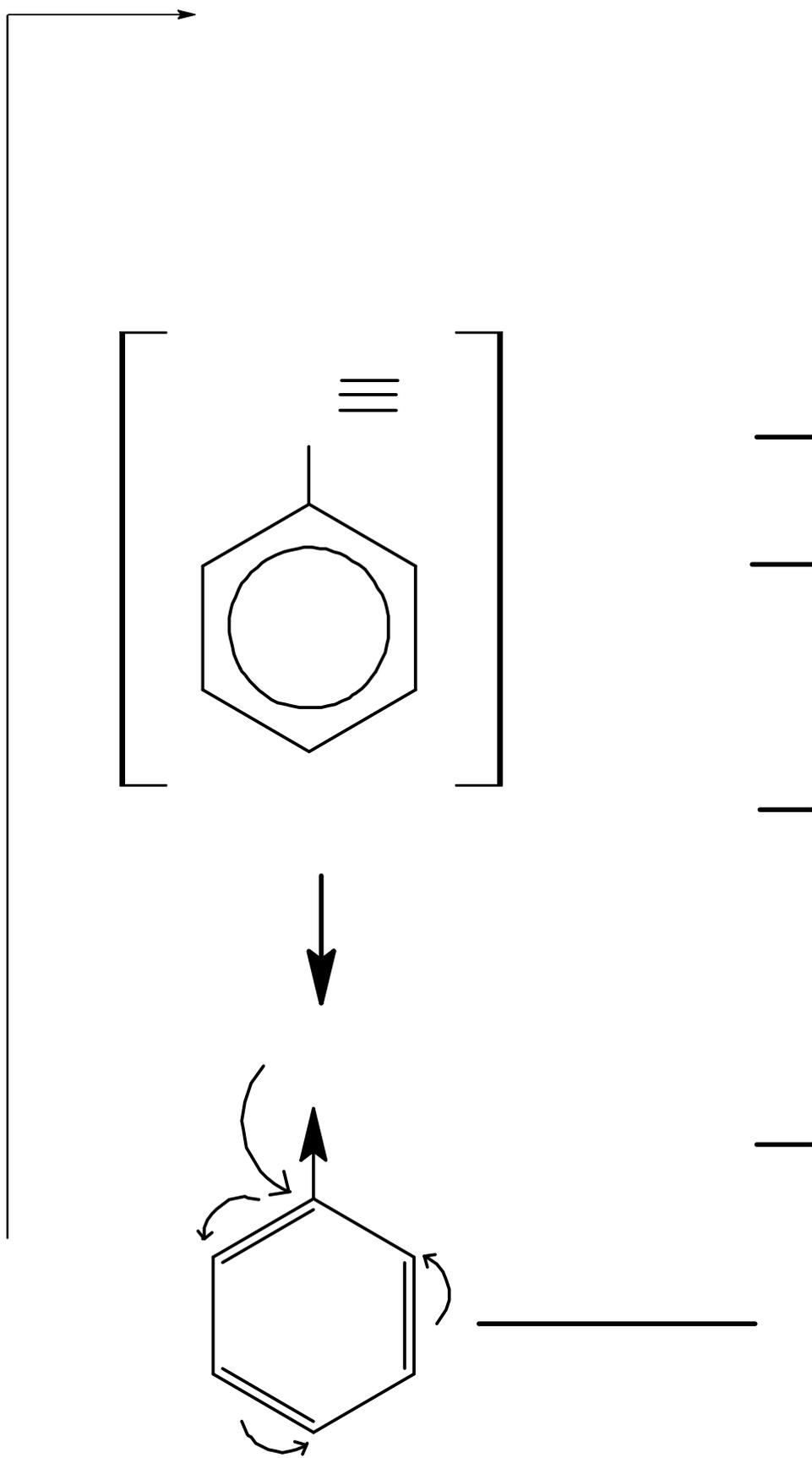
На предметное стекло дважды нанесите по 1 капле соли фениламмоний хлорида, полученного в опыте 8 Б. Добавьте к одной – 1 каплю 5%-го раствора $K_2Cr_2O_7$, а к другой – 1 каплю насыщенного раствора хлорной извести. Первая капля приобретает темно-синее, а вторая – темно-фиолетовое окрашивание. Эти цветные реакции используют для обнаружения анилина в растворе и основаны они на образовании окрашенных продуктов окисления анилина.

ТЕМА 12. ФЕНОЛЫ

Фенолы – органические соединения, в молекулах которых гидроксильная группа непосредственно связана с атомом углерода ароматического ядра. Изомерия фенолов обусловлена взаимным положением заместителей в бензольном кольце:

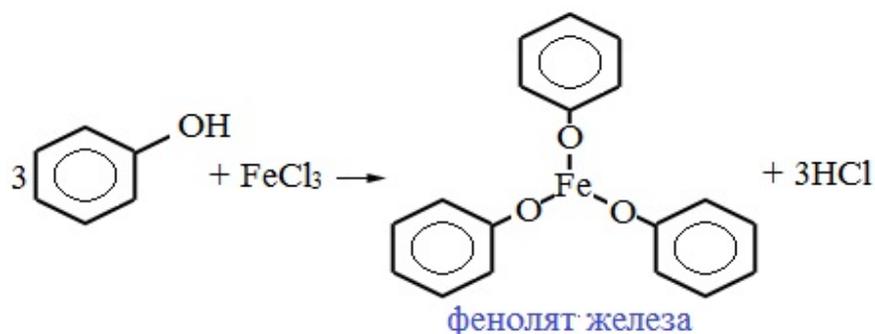


Химические свойства фенолов



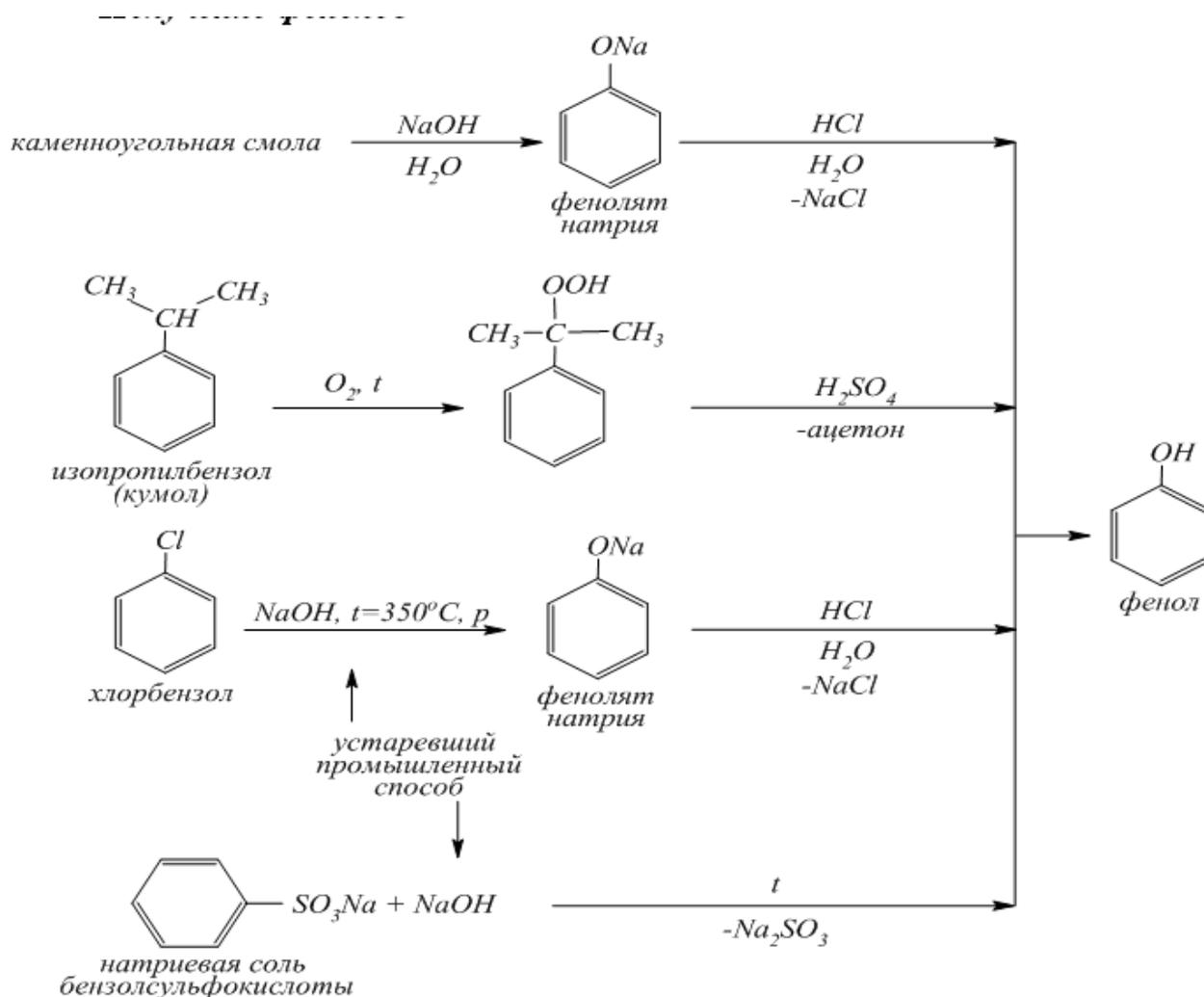
Качественная реакция! – обнаружение фенола

Для обнаружения фенолов используется качественная реакция с хлоридом железа (III). Одноатомные фенолы дают устойчивое сине-фиолетовое окрашивание, что связано с образованием комплексных соединений железа. Образование фиолетового окрашивания при добавлении раствора FeCl_3 служит качественной реакцией на фенол:



Для фенолов реакции по связям С-О не характерны, поскольку атом кислорода прочно связан с атомом углерода бензольного кольца за счет участия своей неподеленной электронной пары в системе сопряжения.

Получение фенолов



Задания предлабораторного контроля

Задание 1. Напишите уравнения реакций получения бензилового спирта из толуола.

Задание 2. Напишите уравнения реакций фенола с водным раствором едкого натра, уксусным ангидридом, азотной кислотой (в присутствии хлорного железа). Все вещества назовите.

Задание 3. Осуществите следующее превращение: бензол – фенол – фенолят натрия – дифениловый эфир.

Задание 4. Напишите уравнения реакций: а) бензоиновой конденсации бензальдегида; б) сульфирование фенола; в) образование п-крезолята натрия; г) окисления пирокатехина.

Лабораторная работа «Фенолы»

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

1. Растворение фенола в воде. К 0,5 г фенола кристаллического добавьте 1 см³ воды и хорошо встряхните. При этом образуется мутная жидкость – эмульсия фенола.

2. К 1 см³ эмульсии фенола по каплям добавьте 10%-й раствор NaOH до образования прозрачного раствора фенолята натрия. К полученному прозрачному раствору добавьте несколько капель 10%-го 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 см³ воды и добавьте постепенно насыщенного водного раствора брома (1 см³ брома в 100 см³ 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 $FeCl_3$ – качественная реакция на одно- и многоатомные фенолы.

Возьмите 5 пробирок и в каждую налейте по 1 см^3 1%-х 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%-го раствора $FeCl_3$. Растворы фенолов приобретают различную окраску, соответственно: 1 – красно-фиолетовую, 2 – зелёную, 3 – фиолетовую, 4 – зелёную, переходящую в жёлтую, 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 см^3 5%-го водного раствора фенола прилейте 1 см^3 10%-го раствора Na_2CO_3 и по каплям добавляйте 0,5%-й раствор $KMnO_4$, встряхните пробирку. Окраска розового раствора $KMnO_4$ изменяется.

Вопросы:

1. Напишите схему реакции окисления фенола.

ТЕМА 13. КЛАССИФИКАЦИЯ ВМС

Высокомолекулярными соединениями, или полимерами, называются соединения, в которых более или менее регулярно чередуется большое число одинаковых или неодинаковых атомных группировок, соединённых химическими связями в длинные линейные цепи или цепи, имеющие боковые ответвления, а также в пространственные сетки. Простейшим органическим полимером является полиэтилен – продукт полимеризации этилена. *Этилен* – ненасыщенный углеводород, вступающий в реакции присоединения. Две молекулы этилена, соединяясь, образуют молекулу *бутилена*. Исходное вещество этилен называется *мономером*. Образующийся бутилен – *димером*. При присоединении трех молекул этилена образуется тример, четырех – тетрамер и т. д. Если соединяются n молекул мономера, образуется полимер (от слова «поли» – много).

Многократно повторяющиеся группировки, которые являются остатками мономеров, называются *звеньями*, или *мономерными звеньями*. Молекула, состоящая из мономерных звеньев, называется *макромолекулой*, или *полимерной цепью*.

Группы, стоящие на конце цепи, называются *концевыми группами*. Число звеньев в цепи – это *степень полимеризации*, она обозначается буквой **n**.

$$n = M_p / M_э,$$

где $M_э$ – молекулярная масса элементарного звена.

Произведение степени полимеризации n на молекулярную массу звена равно молекулярной массе полимера.

Полимеры с молекулярной массой 500–5000 называют олигомерами, занимают промежуточное положение между мономерами и полимерами. Физические свойства у них изменяются при добавлении или удалении одного или нескольких элементарных звеньев его молекулы. Полимеры с высокой степенью полимеризации являются высокомолекулярными соединениями. Степень полимеризации можно варьировать в широких пределах: от n , равного нескольким единицам, до n равного 5000–1000000 и более. Название полимера обычно складывается из названия мономера и приставки «поли-». Например, продукт полимеризации этилена называется полиэтиленом, стирола – полистиролом и т. д.

I. По происхождению высокомолекулярные соединения подразделяют на:

1. *Природные* (натуральные или естественные). Характерными представителями таких соединений являются природные белки, натуральный каучук, шелк, шерсть и др.

2. *Искусственные*, получаемые путем химической обработки натуральных высокомолекулярных соединений. К числу таких материалов относятся: нитроцеллюлоза (используемая для получения целлулоида и этрола), ксантогенат целлюлозы (вискоза), ацетат целлюлозы.

3. *Синтетические*, представляющие собой продукты процессов полимеризации или поликонденсации низкомолекулярных соединений. К этому наиболее важному классу высокомолекулярных соединений относятся полиэтилен, поливинилхлорид, полиамиды, полистиролы, фенолоформальдегидные смолы, полиуретаны и многие другие соединения.

II. По природе высокомолекулярные соединения подразделяются на:

1. *Органические*, в состав которых входят атомы углерода, водорода, азота, кислорода и других органогенов. Типичными представителями таких соединений являются белки, полиолефины, поливинилхлорид, фенолоформальдегидные и эпоксидные смолы и т. д.

2. *Неорганические*, к которым можно отнести соединения на основе серы, кремния, фосфора и других неметаллов, таких как самородная сера, кварц, тальк, корунд и др.

3. *Элементоорганические*, к числу которых относятся высокомолекулярные соединения, макромолекулы которых содержат наряду с углеводородными группами неорганические фрагменты, в первую очередь атомы поливалентных металлов (цинка, магния, меди), а также кремния, фосфора и др. К таким соединениям относятся: кремнийорганические (полиорганосилоксаны), бор- и фосфорсодержащие полимеры.

III. По типу реакций получения высокомолекулярные соединения делятся на:

1. *Полимеризационные*, получаемые из низкомолекулярных соединений (мономеров) с помощью реакции полимеризации. Химический (элементарный) состав таких соединений одинаков с составом низкомолекулярных соединений (мономеров), из которых получено высокомолекулярное соединение, т. к. реакции полимеризации протекают без выделения побочных продуктов. Типичными представителями их являются: полиэтилен, поливинилхлорид, полистирол и др.

ПОЛИМЕР			ПОЛИМЕР		
Название	Формула	Формула мономера	Название	Формула	Формула мономера
Полиэтилен	$(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	Полибутадиен	$(-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-)_n$	$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$
Полипропилен	$(-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-)_n$	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)$	Полиизопрен	$(-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}-\text{CH}_2-)_n$	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$
Полистирол (поливинилбензол)	$(-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-)_n$	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$	Полихлоропрен	$(-\text{CH}_2-\text{C}(\text{Cl})=\text{CH}-\text{CH}_2-)_n$	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{Cl})-\text{CH}=\text{CH}_2$
Поливинилхлорид	$(-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{Cl})-)_n$	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{Cl})$	Бутадиен-стирольный каучук (СКК) сополимер бутадиена и стирола	$(-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)-)_n$	
Тефлон	$(-\text{CF}_2-\text{CF}_2-)_n$	$\text{CF}_2=\text{CF}_2$			
Полиметилметакрилат	$(-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3)-)_n$	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)(\text{COOCH}_3)$			

2. *Поликонденсационные*, получаемые из низкомолекулярных соединений с помощью реакций поликонденсации, протекающих с выделением побочных продуктов (воды, спирта и др.). В связи с этим химический состав таких высокомолекулярных соединений отличается от состава исходных продуктов (мономеров). К поликонденсационным соединениям относятся полиамиды, полиэферы, эпоксидные смолы, феноло-формальдегидные смолы и др.

ПОЛИМЕР		Формулы мономеров	
Название	Формула		
Лавсан	$[-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-]_n$	$\text{HO}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$	$\text{HO}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$
Капрон (полиамид-6)	$[-\text{NH}-(\text{CH}_2)_5-\text{C}(=\text{O})-]_n$	$\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-$ (полимеризация)	$\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_5-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$ (поликонденсация)
Найлон (полиамид-6,6)	$[-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_4-\text{C}(=\text{O})-]_n$	$\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$	$\text{HO}-\text{C}(=\text{O})-(\text{CH}_2)_4-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$
Феноло-формальдегидные смолы	$[-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})-\text{CH}_2-]_n$ новолак, резол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	$\text{H}_2\text{C}=\text{O}$
	$[-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_2-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})-\text{CH}_2-]_n$ резит		

IV. По отношению к действию повышенных температур высокомолекулярные соединения подразделяют на:

1. *Термопластичные* – высокомолекулярные соединения, изменения свойств которых при нагревании (выше температур плавления или размягчения) носят обратимый характер. К материалам такого типа относятся полиэтилен, поливинилхлорид, полистирол, полиамиды, поликарбонаты и др.

2. *Терморезистивные* – высокомолекулярные соединения, переходящие при нагревании до определенных температур в неплавкое и нерастворимое состояние. К таким соединениям относятся феноло-формальдегидные, меламиноальдегидные и эпоксидные смолы.

V. В зависимости от состава основной (главной) цепи высокомолекулярные соединения делят на два больших класса:

1. *Карбоцепные* высокомолекулярные соединения, основная цепь которых построена только из углеродных атомов. К соединениям этого класса относятся: полиэтилен, поливинилхлорид, полистирол, полиметилметакрилат (органическое стекло) и др.

2. *Гетероцепные* – высокомолекулярные соединения, в основной цепи которых помимо углеродных атомов содержатся атомы других элементов, чаще всего азота, кремния, кислорода, фосфора. Типичными представителями этого класса соединений являются природные белки, целлюлоза, полиамиды, полиэфир (например, полиэтилентерефталат), мочевино-формальдегидные смолы и др.

VI. По структуре макромолекул высокомолекулярные соединения могут подразделяться на:

1. *Линейные*, характеризующиеся молекулами вытянутой или зигзагообразной формы без боковых ответвлений или с ответвлениями малой длины. Представителями этого класса являются: полиэтилен, поливинилхлорид, полиамиды, полистирол и др.

2. *Разветвленные* высокомолекулярные соединения, у которых длина основной цепи соизмерима с длиной боковых ответвлений. К таким соединениям относятся ряд полиакрилатов, различные сополимеры и блок-сополимеры, крахмал и др.

3. *Пространственные* (сетчатые, трехмерносшитые) высокомолекулярные соединения, представляющие собой связанные химическими связями во всех трех направлениях пространства отрезки макромолекул. Представителями этого класса соединений являются отвержденные феноло-формальдегидные, эпоксидные карбамидные смолы, сшитые (вулканизированные) каучуки (резины, эбонит и др.

Пластмассами (пластическими массами, пластиками) называют материалы, представляющие собой композицию полимера или олигомера с различными ингредиентами, находящуюся при формовании изделий в вязкотекучем или высокоэластическом состоянии, а при эксплуатации – в стеклообразном (аморфном) или кристаллическом. В качестве ингредиентов могут входить различные наполнители, отвердители, стабилизаторы, пластификаторы, красители

и т.п. К пластикам относятся полиэтилен, полистирол, непластифицированный поливинилхлорид, полиметилметакрилат, полиамиды (капрон, нейлон), полиэтиленгликольтерефталат (лавсан) и др.

Эластомерами называют полимерные материалы, находящиеся в температурном диапазоне эксплуатации в высокоэластическом состоянии. К ним относятся каучуки и резины, некоторые полиуретаны, термоэластопласты, пластифицированный ПВХ и другие.

Задания предлабораторного контроля

1. Чем отличаются элементоорганические полимеры от органических?
2. Дайте определение понятиям: макромолекула, элементарное звено, степень полимеризации, мономер, молекулярная массы полимера.
3. Какие материалы называют пластиками?
4. Какие полимеры относятся к карбоцепным?
5. Напишите группировки атомов основной цепи характерные для класса гетероцепных полимеров: сложные полиэферы, полиамиды, полиуретаны, простые полиэферы, полиимиды, поликарбонаты, поликарбамиды, полиэпоксиды.

Лабораторная работа «Распознавание пластмасс»

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 13.1.

Таблица 13.1 – 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 13.2.

Таблица 13.2 – Поведение пластмасс при нагревании и горении

Вид пластмассы	Отношение к горению	Характер горения	Окраска пламени	Запах продуктов горения
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 ⁰ С, выше 110–120 ⁰ 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 см³ 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 13.3, где растворимость указана буквой Р.

Таблица 13.3 – Растворимость полимеров

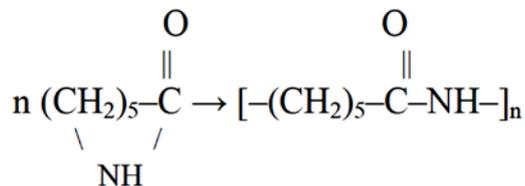
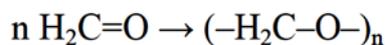
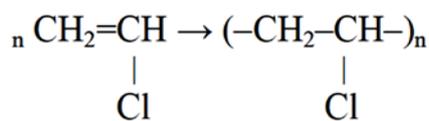
Полимер	Вода дистиллированная	Этиловый спирт	Ацетон	Хлороформ или дихлорэтан	Бензол	Этилацетат
Полиэтилен	-	-	-	Р	Р при t	-
Полипропилен	-	-	-	Р	Р при t	-
Полистирол	-	-	Р	Р	Р	-
Поливинилхлорид	-	-	Ограниченно набухает	Р	Ограниченно набухает	-
Полиметилметакрилат	-	-	Р	Р	Р	Р
Поливинилацетат	-	Р	Р	Р	Р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

ТЕМА 14. СИНТЕЗ ПОЛИМЕРОВ

Полимеры синтезируют по реакциям *полимеризации, полиприсоединения (ступенчатой полимеризации) и поликонденсации.*

Полимеризация. В процессе *полимеризации* как правило не происходит выделения побочных низкомолекулярных продуктов, поэтому химический состав полимера соответствует химическому составу исходного мономера (если не учитывать состав концевых групп).

Для получения полимеризационных ВМС используют мономеры, содержащие кратные связи ($C=C$, $C\equiv C$, $C=O$, $C=N$, $C\equiv N$, $C=S$ и др.), а также циклические соединения. Например:



В полимеризации могут участвовать одинаковые молекулы мономеров (*гомополимеризация*) или различные (две или более) – *сополимеризация*. Образующиеся продукты реакции соответственно называют *гомополимерами* или *сополимерами*.

По типу промежуточных продуктов, образующихся на стадии роста полимерной цепи, различают цепную и ступенчатую полимеризацию. Если промежуточные продукты нестабильны (свободные радикалы, ионы), то полимеризация протекает по цепному механизму (*цепная полимеризация*). Если промежуточные продукты являются стабильными веществами, то это *ступенчатая полимеризация (полиприсоединение)*.

Цепной полимеризацией называют реакцию получения полимеров путем последовательного присоединения молекул мономера к активному центру растущей макромолекулы в результате разрыва двойных связей или раскрытия цикла. После каждого акта присоединения молекулы мономера, на конце увеличенной макромолекулы регенерируется (воспроизводится) новый активный центр.

Механизм реакции цепной полимеризации определяется в соответствии с природой активного центра, растущей цепи. Если концевая группа растущей цепи макромолекулы обладает неспаренным электроном, т.е. является свободным радикалом, то полимеризацию называют **радикальной**. Если активная группа растущей макромолекулы имеет положительный заряд, то это **катионная полимеризация**, если отрицательный заряд – **анионная полимеризация**.

Радикальная полимеризация является одним из наиболее распространенных в химической промышленности методом синтеза полимеров. Этим методом получают полиэтилен, поливинилхлорид, поливинилацетат, полистирол, полиакрилонитрил, политетрафторэтилен (тефлон), бутадиеновый, хлоропреновый каучуки и др.

Цепной процесс радикальной полимеризации включает в себя три последовательно идущие стадии:

1) **инициирование** – процесс образования активного центра (свободного радикала), из которого вырастает макромолекула; свободные радикалы являются очень активными, но не стабильными частицами;

2) **рост цепи** – последовательное присоединение молекул мономера к активному центру, с сохранением каждый раз в концевом звене неспаренного электрона (свободного радикала);

3) **прекращение роста цепи** в результате утраты реакционной способности активного центра в концевом звене.

Прекращение роста цепи может происходить по двум механизмам:

а) обрыв кинетической цепи – безвозвратное уничтожение активного центра;

б) передача кинетической цепи – передача активного центра от концевого звена растущей цепи (макрорадикала) к другим частицам, из которых может вырасти новая макромолекула.

Инициирование радикальной полимеризации может проводиться различными способами:

1) при воздействии на мономер высокой температуры (**термическое инициирование**);

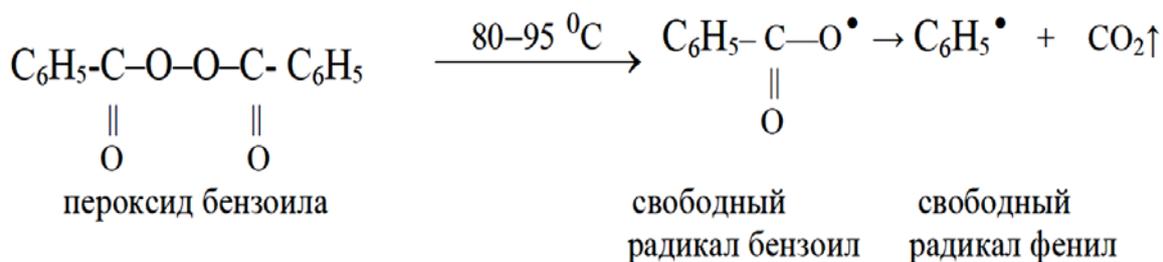
2) при световом облучении мономера (**фотоинициирование**);

3) при действии радиоактивного облучения (**радиационное инициирование**);

4) при прохождении окислительно-восстановительных реакций, в результате которых генерируются свободные радикалы (**окислительно-восстановительное инициирование**);

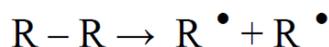
5) при использовании особых веществ – инициаторов, которые при сравнительно невысокой температуре (50–100 °С) или облучении светом легко распадаются с образованием свободных радикалов (**химическое инициирование**).

Например, пероксид бензоила при нагревании распадается с образованием свободного радикала – фенила и выделением углекислого газа.

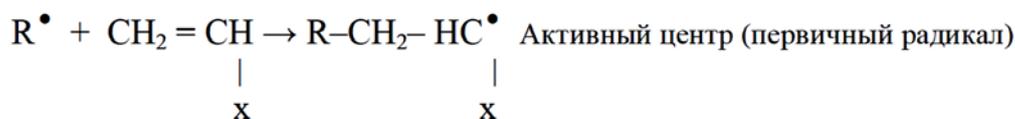


В качестве примера рассмотрим **механизм радикальной полимеризации** мономера винилового ряда $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{X}$ с химическим инициированием, где в качестве инициатора используется вещество типа $\text{R}-\text{R}$.

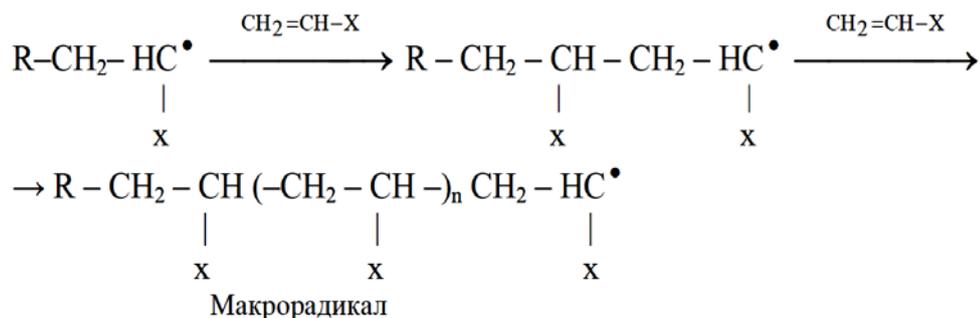
1. Инициирование. Ковалентная связь в молекуле инициатора под воздействием различных факторов (чаще всего повышенной температуры или при облучении светом) подвергается гомолитическому распаду с образованием свободных радикалов R^\bullet :



Образовавшиеся радикалы вступают во взаимодействие с молекулами мономера винилового ряда:



3. **Рост цепи** заключается в последовательном многократном присоединении молекул мономера к активным центрам:



4. **Прекращение роста цепи** возможно в результате процессов рекомбинации или диспропорционирования (обрыв цепи) или передачи цепи, например:



В отличие от обрыва при передаче цепи кроме устойчивой макромолекулы образуется новый свободный радикал, который может послужить основой для роста новой цепи.

В промышленности используют различные следующие *технические способы проведения полимеризации*:

1. **Полимеризация в блоке (массе)** проводится в реакционной смеси, состоящей только из мономера и инициатора. При использовании этого метода можно получать изделия полимера в форме сосуда, в котором проводится процесс.

2. **Полимеризация в растворе** осуществляется двумя способами:

– с использованием растворителя, в котором полимер и мономер растворимы;

– с использованием растворителя, где растворим только мономер, а образующийся полимер в растворителе нерастворим и выпадает в осадок.

3. Полимеризация в эмульсии (эмульсионная полимеризация) – сущность этого способа состоит в диспергировании (раздроблении) жидкого мономера в несмешивающейся с ним другой жидкости (например, воде) и получении эмульсии. Для предотвращения слипания и осаждения капель мономера в систему вводят поверхностно-активное вещество (эмульгатор), например, различные мыла и др.

В качестве инициаторов используют растворимые в воде пероксиды и окислительно-восстановительные, образующие свободные радикалы. Полученный полимер, в виде мельчайших твердых частиц, отфильтровывают и высушивают. Этим способом можно синтезировать полимеры с высокой молекулярной массой.

4. Суспензионная (гранульная) полимеризация отличается от эмульсионной тем, что в качестве инициаторов используют вещества, растворимые не в воде, а в мономере. В этом суспензионная полимеризация напоминает блочную, только, в данном случае, здесь блоками являются мельчайшие капельки мономера, а затем и полимера, взвешенные в воде. Размеры частиц мономера при суспензионной полимеризации могут быть крупнее, чем при эмульсионной и находятся в пределах от 1 мкм до 1 мм. Для предотвращения оседания и слипания частиц в систему вводят эмульгаторы и стабилизаторы (поливиниловый спирт, крахмал, желатин и др.).

Задания предлабораторного контроля

1. Что называется полимеризацией? Какие соединения могут вступать в реакции полимеризации?

2. Какими способами может проводиться иницирование радикальной полимеризации?

3. Напишите уравнения всех стадий полимеризации:

а) стирола в присутствии пероксида бензоила;

б) бутадиена в присутствии пероксида водорода.

Лабораторная работа «Синтез ВМС методом полимеризации»

Опыт 1. Получение полиметилметакрилата

В сухую пробирку поместите 2–3 см³ метилметакрилата, добавьте лопаточку пероксида бензоила (или 0,5 см³ 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.

Поликонденсация. *Поликонденсацией* называется процесс образования полимеров путем ступенчатого взаимодействия молекул би- и полифункциональных мономеров, а также молекул n-меров, накапливающихся в ходе реакции. Процесс поликонденсации обычно сопровождается выделением побочных низкомолекулярных продуктов (воды, хлороводорода, спиртов и др.), поэтому молекулярная масса продуктов поликонденсации не является суммой молекулярных масс молекул.

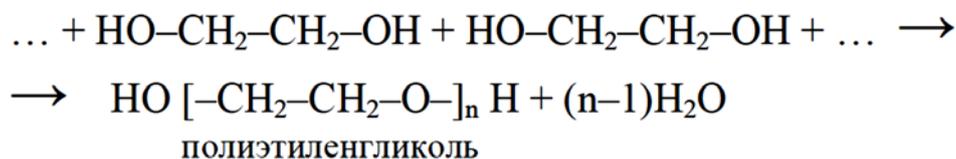
Молекулы мономера, участвующие в процессе поликонденсации, должны иметь не менее двух реакционноспособных функциональных групп (–ОН, СООН, –NH₂ и др.).

Различают следующие виды реакций поликонденсации: гомополиконденсация, гетерополиконденсация, линейная поликонденсация, пространственная поликонденсация.

Гомополиконденсация – процесс, в котором участвуют однородные молекулы мономера с двумя или большим числом функциональных групп. Для проведения гомополиконденсации используют мономеры двух типов:

1) мономер с одинаковыми функциональными группами.

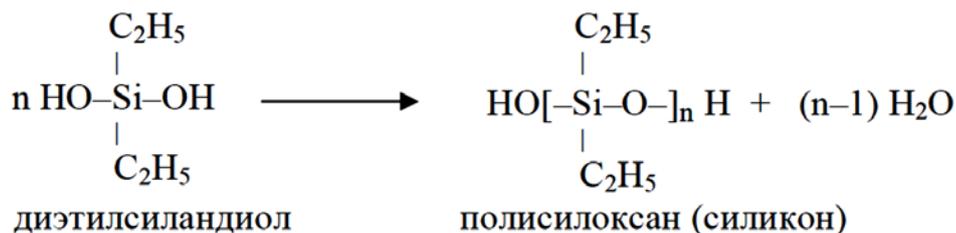
Пример 1. Реакция образования полиэтиленгликоля – простого полиэфира из этиленгликоля:



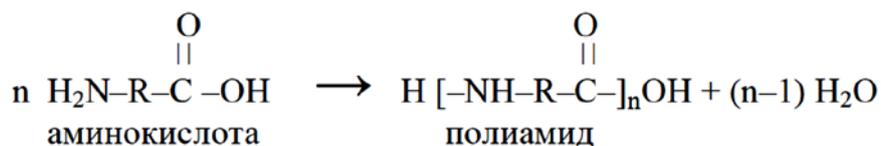
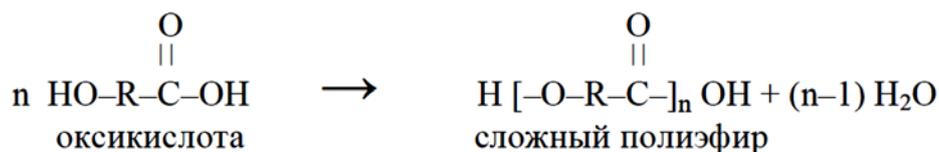
Эту реакцию можно записать в виде схемы:



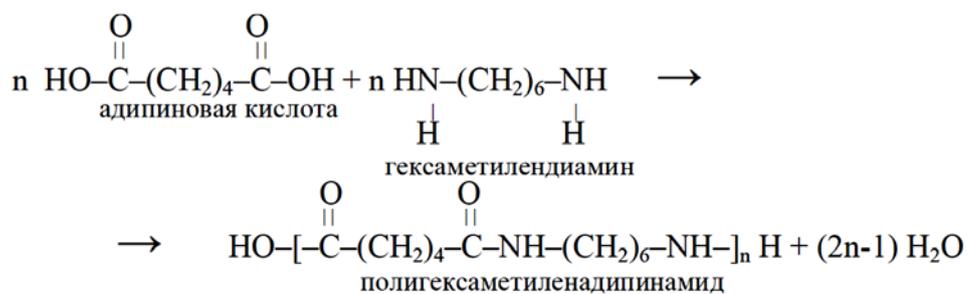
Пример 2. Образование кремнийорганического полимера полисилоксана (силикона):



2) мономер с различными функциональными группами:



Гетерополиконденсация – процесс, в котором участвуют молекулы разнородных мономеров, имеющих одинаковые или разные функциональные группы. Типичным примером гетерополиконденсации является синтез полигексаметиленадипинамида (полиамид-6,6), который используется для производства синтетического волокна анид (Россия), найлон-6,6 (США), перлон-Т (ФРГ) и др.



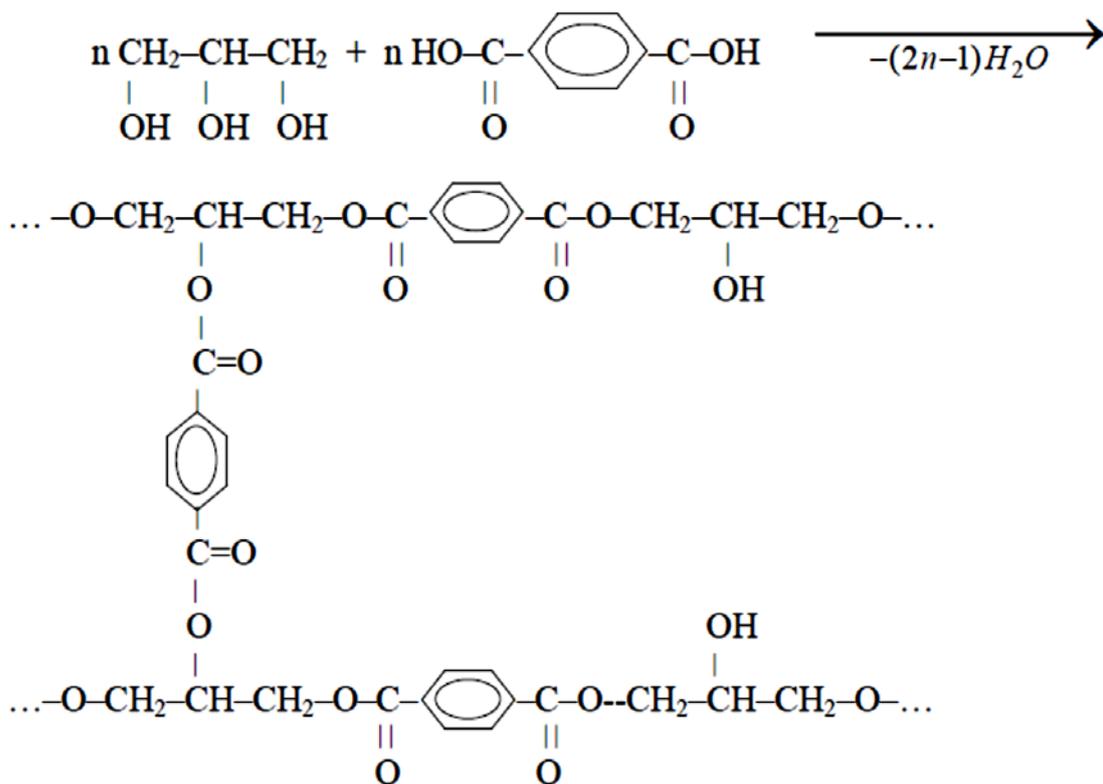
Линейная поликонденсация – процесс, в котором участвует только бифункциональные молекулы мономеров, при этом образуются макромолекулы линейного строения. Примером линейной поликонденсации служит поликонденсация терефталевой кислоты и этиленгликоля с образованием сложного полиэфира – полиэтилентерефталата.



Полиэтилентерефталат используется для производства синтетического волокна или пленки *лавсан* (Россия), *дакрон* (США), *терелен* или *полиэстер* (Англия), а также для изделий, полученных литьём под давлением или раздувным формованием (бутылки для газированных напитков и др.).

Пространственная (трехмерная) поликонденсация – процесс, в котором участвуют молекулы мономера с тремя или большим числом функциональных групп, при этом могут образоваться макромолекулы разветвленного или сетчатого (пространственного, трехмерного) строения.

Такой процесс можно иллюстрировать схемой поликонденсации терефталевой кислоты с трехатомным спиртом – глицерином с образованием сложного полиэфира сетчатого строения.

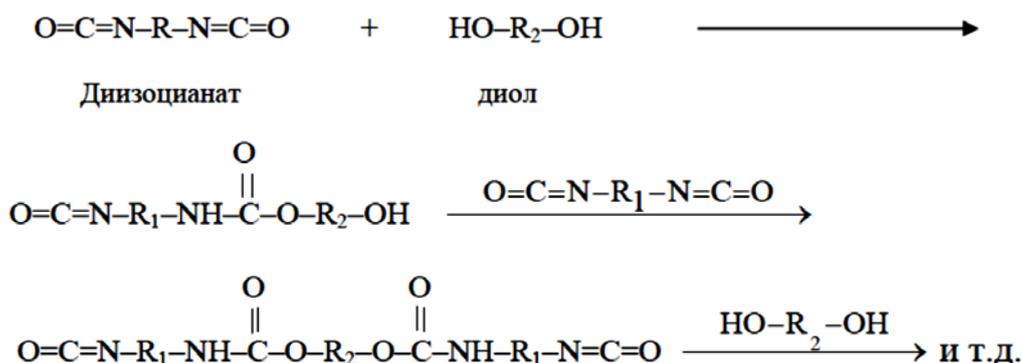


Реакция пространственной полимеризации протекает в две стадии. На первой стадии поликонденсации образуются макромолекулы линейного и разветвленного строения, на второй – эти продукты соединяются (сшиваются) между собой в сетчатую структуру.

Кроме поликонденсации, к ступенчатым процессам получения полимеров относят *полиприсоединение* (ступенчатую, миграционную полимеризацию).

Полиприсоединение по своим закономерностям, а также структуре образующегося полимера сходна с поликонденсацией. В отличие от поликонденсации, в реакции полиприсоединения не выделяются побочные низкомолекулярные продукты. На каждой стадии полиприсоединения образуются устойчивые соединения, и этим ступенчатая полимеризация отличается от цепной полимеризации.

Присоединение каждого последующего мономера к растущей цепи осуществляется путем перемещения (миграции) атома водорода.



Задания предлабораторного контроля

1. Дайте определение поликонденсации.
2. Что называют функциональной группой в молекуле мономера?
3. Какие функциональные группы могут содержать мономеры для поликонденсации?
4. Как классифицируют поликонденсацию в зависимости от природы мономера?
5. Напишите реакции получения полиэтиленгликоля, силикона, полиэтилентерефлата. К каким видам поликонденсации относятся эти реакции?

Лабораторная работа «Синтез ВМС методом поликонденсации»

Опыт 1. Получение карбамидоформальдегидной смолы

В круглодонную колбу поместите 3 г карбамида (мочевины), 20 см³ формалина и 5–6 капель раствора аммиака. Колбу закройте пробкой с обратным холодильником и нагрейте на кипящей водяной бане 30 мин. Через полчаса колбу снимите, добавьте ещё 3 г карбамида и 4 см³ спирта и нагрейте на водяной бане ещё 30 мин. Затем содержимое колбы вылейте в фарфоровую чашку, поставьте на плитку и нагревайте, постоянно помешивая стеклянной палочкой, до образования сиропа.

В полученном сиропе пропитайте кусочек ткани, подсушите в сушильном шкафу, а затем замочите в растворе NH₄Cl, придайте форму и снова высушите.

Пропитанную и высушенную ткань промойте под краном водой и снова высушите. Отметьте, будет ли промытая ткань размягчаться и изменять свою форму.

Напишите схемы протекающих реакций:

- получения карбамидоформальдегидной смолы;
- отверждение смолы под действием температуры.

Вопросы:

1. Почему реакция получения карбамидоформальдегидной смолы является необратимой?
2. Почему пропитанная сиропом ткань и высушенная в присутствии NH₄Cl не размягчается и сохраняет приданную ей форму?
3. Сделайте вывод, какая реакция называется поликонденсацией.

Опыт 2. Исследование свойств отверждённой и нетермоотверждённой смолы на растворимость и способность плавиться

А. В пробирки налейте растворители (дистиллированная вода, этиловый спирт, ацетон, бензол, хлороформ) и добавьте по 2–3 капли полученного сиропа. Отметьте, что наблюдаете.

Б. Оставшуюся в чашке смолу доведите до состояния густого сиропа и охладите. Смола становится твёрдой и хрупкой. Испытайте такую смолу на растворимость и сделайте вывод.

В. В пробирку поместите кусочек твёрдой смолы и нагрейте на пламени спиртовки. Отметьте, что наблюдаете.

Сделайте вывод о свойствах отверждённой и неотверждённой смолы.

Вопрос:

1. Почему жидкая смола растворяется, а термоотверждённая – не растворяется в растворителях и не плавится при нагревании?

ТЕМА 15. ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

Химические реакции полимеров не отличаются от классических органических реакций, однако вследствие больших размеров макромолекул и сложности их строения реакции полимеров имеют специфические особенности.

Основными отличиями реакций полимеров от реакций низкомолекулярных соединений являются:

1. Для полимеров возможны реакции, не присущие низкомолекулярным соединениям, например, деполимеризация. Деполимеризация – это последовательное отщепление от цепи звеньев мономера.

1. В отличие от реакций низкомолекулярных соединений, когда конечные и промежуточные продукты реакций можно отделить от исходных соединений, в случае реакций полимеров конечные и промежуточные продукты входят в состав одной и той же макромолекулы и их невозможно разделить.

Полимеры способны давать истинные растворы, т. е. растворы, в которых полимер диспергирован до молекулярного состояния. Большая длина молекулярной массы молекулы растворенного полимера приводит к тому, что даже в растворах сравнительно низких концентраций (1–2 %) возникает возможность контакта между отдельными участками полимерных цепей.

Межмолекулярное взаимодействие в точках контакта способствует возникновению в растворе подвижной флуктуационной сетки, поэтому такие растворы не подчиняются закономерностям, характерным для идеальных растворов и имеют высокую вязкость даже у разбавленных растворов.

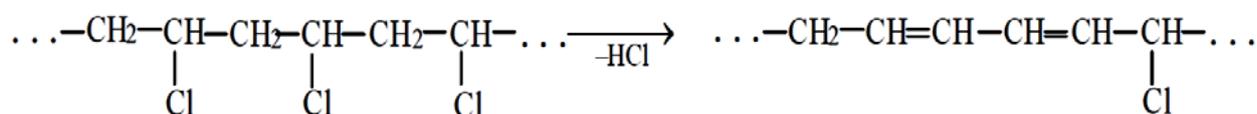
Растворы полимеров делятся на разбавленные (до 1 %) и концентрированные. Высококонцентрированные метастабильные растворы называются студнями или гелями. Кроме истинных растворов полимеров, существуют их дисперсии. Двухфазные системы полимер-растворитель называют полимерными дисперсиями (латексы, суспензии, пластизоли). Полимерные дисперсии – это взвеси мельчайших твердых частиц полимера в жидкости. Например, кау-

чуковые латексы представляют собой взвеси частиц каучука (натурального или синтетического) в водной среде, пластизоли – это дисперсии пластифицированного ПВХ в жидком пластификаторе (они применяются для производства полимерной обуви: сапоги, пляжная обувь, а также игрушек), дисперсии поливинилацетата в воде (клей ПВА, водно-дисперсионные краски).

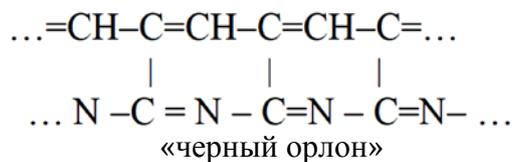
Внутримолекулярные реакции ВМС. Это реакции ВМС, в которых участвуют функциональные группы или атомы одной и той же макромолекулы.

Примеры внутримолекулярных реакций:

а) дегидрохлорирование поливинилхлорида при его нагревании (при температуре более 140 °С). Данная реакция сопровождается выделением низкомолекулярных продуктов и приводит к образованию макромолекул с сопряженными двойными связями (полиеновой структуры).



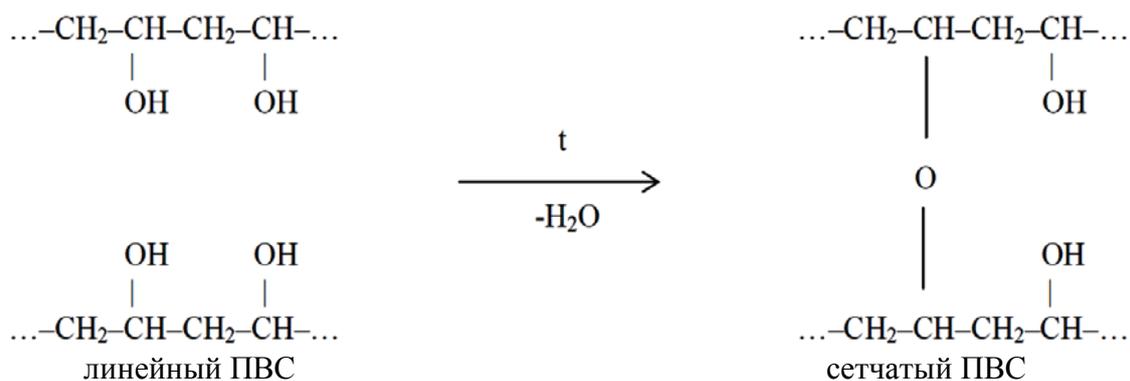
б) циклизация полимеров, приводит к синтезу термостойких лестничных полимеров. Например: при пиролизе полиакрилонитрила (орлона) в контролируемой кислородной среде образуются продукты следующего строения:



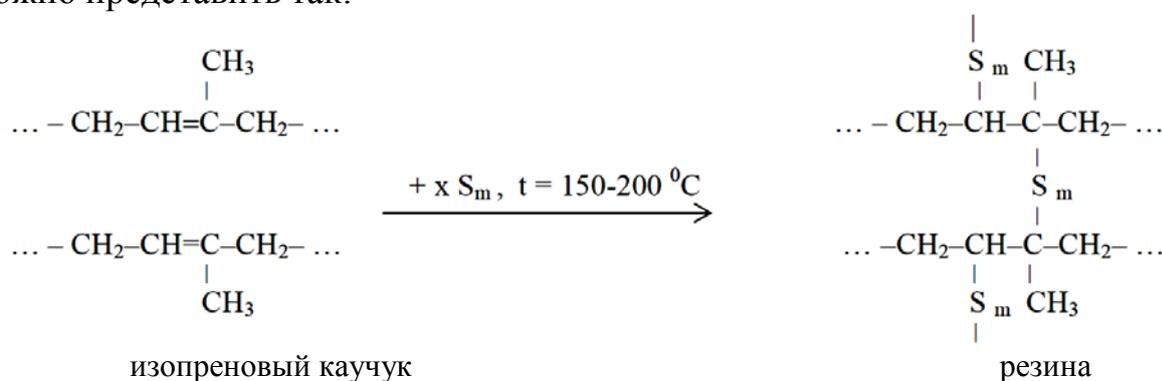
К **межмакромолекулярным реакциям (реакциям сшивания)** относят реакции, приводящие к образованию сетчатых (пространственных) полимеров. Межмакромолекулярные реакции имеют большое научное и практическое значение, т. к. они составляют основу важнейших технологических процессов: вулканизация каучуков, отверждение термореактивных полимеров, олигомеров, клеев, дубление натуральной кожи и др.

Межмолекулярные (поперечные) химические связи могут образоваться двумя способами: либо непосредственно между макромолекулами при химическом взаимодействии их функциональных групп, либо при участии низкомолекулярного реагента (сшивающего агента, отвердителя, вулканизирующего агента), что приводит к возникновению единой трехмерной сетчатой структуры полимера.

Примером межмолекулярной реакции без участия сшивающего агента является реакция сшивания поливинилового спирта при взаимодействии гидроксильных групп полимера под действием высокой температуры:



Примером межмакромолекулярной реакции с участием сшивающего агента является вулканизация, т. е. образование сшитых трехмерных продуктов (резины) из макромолекул каучука. Схематично вулканизацию каучука серой можно представить так:



Вулканизацию каучука можно осуществить и без участия сшивающего агента, например, путем облучения гамма-лучами. Реакции сшивания полимеров могут также протекать под воздействием радиации и света (ультрафиолетового излучения).

Другим примером образования сшитых полимеров может служить реакция отверждения эпоксидных олигомеров (смола).

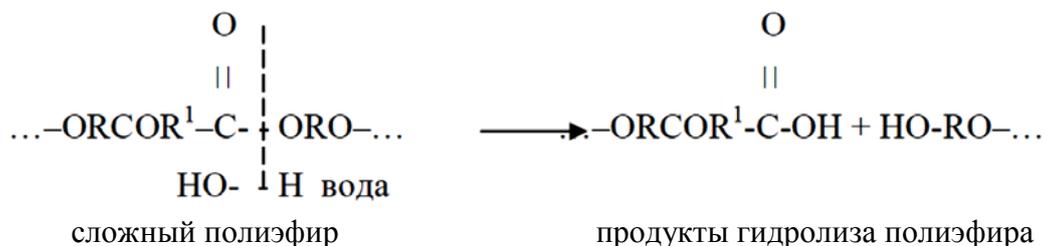
К **реакциям деструкции** относят реакции полимеров, которые протекают с разрывом химических связей в основных цепях макромолекул. При этом снижение молекулярной массы происходит без существенного изменения химического состава полимера.

В результате деструктивных процессов, протекающих в полимерах в процессе получения, хранения и эксплуатации изделий, их механические и физические свойства ухудшаются.

В зависимости от природы агента, который вызывает разрыв цепи, различают физическую или химическую деструкцию. **Физическая деструкция** осуществляется под действием различных физических факторов: тепла (термическая деструкция), света (фотохимическая деструкция), ионизирующего излучения (радиационная деструкция), механических нагрузок (механическая деструкция).

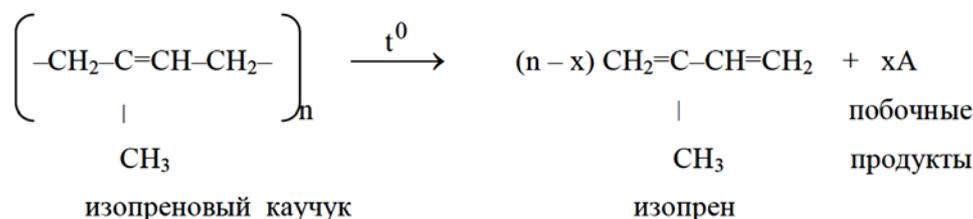
Химическая деструкция протекает под действием химических реагентов (окисление, гидролиз, и т. д.) или ферментов.

Разрыв цепи макромолекул может происходить по различному механизму. С **деструкцией по закону случая** связан разрыв связей в основной цепи, который имеет независимый, случайный характер. Осколки макромолекул во много раз превышают размеры мономерного звена, однако в итоге могут образоваться мономеры.



При **цепной деструкции** разрыв связей в основной цепи вызывается активными центрами радикального или ионного типа, которые образуются в результате инициирования под воздействием тепла, света, радиации, ионов или свободных радикалов.

Деполимеризация является частным случаем деструкции. Процесс деполимеризации протекает путем последовательного отщепления мономерных звеньев от макромолекулы:



Для предотвращения или замедления нежелательных процессов деструкции в полимеры в процессе их получения или при переработке вводят различные соединения – **антистарители и стабилизаторы**.

Набухание и растворение ВМС. Процесс растворения полимеров отличается от процесса растворения НМС. Полимеры растворяются через стадию набухания. **Набухание** – это процесс увеличения объема образца полимера вследствие проникновения в него низкомолекулярного растворителя. Процесс набухания характеризуется **степенью набухания** α :

$$\alpha = \frac{V - V_0}{V_0},$$

где, V_0 – объём исходного полимера; V – объём набухшего полимера.

Степень набухания можно определить только для ограниченного набухания полимера. Набухание может быть ограниченным и неограниченным. Не-

ограниченное набухание – это набухание, переходящее в растворение, когда от образца набухшего полимера макромолекулы отрываются и переходят в раствор. При ограниченном набухании макромолекулы полимера не переходят в раствор. Ограниченное набухание имеет место в случаях, если:

- 1) берется недостаточное количество растворителя;
- 2) растворитель и полимер смешиваются ограниченно;
- 3) полимер имеет редкосетчатое строение.

Густосетчатые полимеры, как правило, не способны набухать. Явление набухания связано с большой протяженностью цепей полимеров и межмолекулярными связями. У низкомолекулярных веществ молекулы, освобожденные от соседних молекул, быстро отделяются и переходят в раствор, у полимеров макромолекулы отделяются постепенно.

Процесс растворения полимеров сводится к разрыву межмолекулярных связей между макромолекулами.

Факторы, определяющие набухание и растворение ВМС:

1. *Влияние природы полимеров и растворителя.* Набухание и растворение полимеров зависят от химического строения цепей макромолекул и их полярности. При растворении действует эмпирическое правило: «подобное растворяется в подобном». Полимеры растворяются в растворителях близких по химическому составу и строению. Например, диеновые каучуки (высокомолекулярные углеводороды) – хорошо растворяются в углеводородных растворителях (алканах, циклоалканах, ароматических углеводородах), а полистирол, имеющий в своем составе бензольные кольца, хорошо растворяется в ароматических углеводородах (бензоле, толуоле и др.).

Полярные полимеры (полиакрилонитрил, полиамидокислоты) растворяются в полярных растворителях (диметилформамид), поливиниловый спирт (ПВС) в воде. Неполярные полимеры (полибутадиен, полиизопрен) хорошо растворяются в неполярных растворителях (бензине) и не растворяются в сильнополярных (воде, спирте).

2. *Влияние гибкости цепи полимера.* Полимеры с гибкими цепями набухают и растворяются значительно легче, чем жесткоцепные полимеры, т.к. жесткоцепные имеют более высокую плотность упаковки и более сильные межмолекулярные взаимодействия в звеньях цепи. Пример: жесткоцепная целлюлоза трудно растворима даже в сильных растворителях, а гибкоцепной каучук легко растворим во многих видах растворителей.

3. *Влияние кристалличности полимера и плотности упаковки макромолекул.* Аморфные полимеры набухают и растворяются легче, чем кристаллические. Особенно легко растворяются разветвленные полимеры, т. к. плотность упаковки макромолекул у них небольшая. Для растворения кристаллических полимеров требуется затратить дополнительную энергию на разрушение кристаллических образований в полимерах, поэтому они, как правило, растворяются только при повышенных температурах.

4. *Влияние формы макромолекул.* Разветвленные полимеры растворяются легче, чем линейные, а сетчатые нерастворимы.

5. *Влияние молекулярной массы полимера.* С увеличением длины макромолекул возрастает энергия межмолекулярного взаимодействия, что затрудняет взаимодействие полимеров с растворителем. Поэтому полимеры с высокой молекулярной массой растворяются хуже.

Пластификация – это введение в полимер особых веществ (пластификаторов), повышающих эластичность полимеров в условиях эксплуатации, улучшающих морозостойкость и облегчающих переработку полимера в изделия.

Задания предлабораторного контроля

1. Назовите основные типы реакций в химических превращениях полимеров.
2. Какие реакции полимеров называются деструкцией? Почему этот процесс является нежелательным?
3. Укажите виды и механизмы деструкции.
4. Дайте определение деполимеризации. Какие полимеры легко деполимеризуются? Приведите уравнения реакций.
5. В чем заключается особенность растворения ВМС?
6. Почему один и тот же полимер в одних растворителях растворяется, а в других – набухает? Приведите примеры таких полимеров.
7. Перечислите факторы, влияющие на растворение и набухание полимеров.

Лабораторная работа «Термическая деструкция. Влияние природы растворителя на скорость набухания полимера»

Опыт 1. Деполимеризация полиметилметакрилата

В пробирку поместите 5–6 г измельченного полиметилметакрилата, закройте её пробкой с газоотводной трубкой, которую соедините с холодильной трубкой длиной 25–30 см. Конец холодильной трубки опустите в сухую пробирку, поместив её в стакан со льдом. Пробирку с полимером укрепите в держателе и нагревайте на пламени спиртовки до полного разложения полимера. В пробирке, находящейся в охладительной смеси, образуется желтоватая жидкость.

Опыт 2. Испытание полученной жидкости на наличие двойной связи

В пробирку налейте 2–3 см³ бромной воды и добавьте 1–2 капли полученной жидкости. Наблюдается обесцвечивание бромной воды.

Вопросы:

1. Почему бромная вода обесцвечивается?
2. Что образуется из полимера при его нагревании?

3. Напишите уравнение реакции термического разложения полиметилметакрилата и взаимодействие продукта реакции с бромной водой.

4. Сделайте вывод, какая реакция полимера называется деполимеризацией.

Опыт 3. Исследование влияния природы растворителя на скорость набухания полимера

Полученные навески разверните, запишите данные и закрепите кусочки резины на конце медной проволоочки. На другом конце проволоочки 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 проволоочкой до набухания; m_{τ} – масса резины с проволоочкой после пребывания в растворителе t мин; τ – время набухания от начала опыта.

Исходные и полученные данные внесите в таблицу 15.1.

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.

Таблица 15.1 – 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										

Задания предлабораторного контроля

1. Какая молекулярная масса называется среднечисловой? Дайте характеристику определения молекулярной массы полимеров методом концевых функциональных групп.

2. Какая молекулярная масса называется среднемассовой или средневязкостной? Дайте характеристику определения молекулярной массы полимера вискозиметрическим методом.

Лабораторная работа «Определение вязкости и молекулярной массы ВМС»

Методика выполнения

Определение молекулярной массы по характеристической вязкости основано на применении уравнения, учитывающего влияние формы молекул на зависимость между вязкостью раствора и молекулярной массой полимера:

$$[\eta]_x = K_m * M^\alpha$$

и проводится следующим образом:

1. Приготовление растворов полимера концентрацией 0,05 %; 0,1 %; 0,2 %; 0,5 %; 0,8 %. Концентрацию раствора выражают в г/см³ или в г/100 см³.

Приготовьте растворы указанных концентраций из 1%-ного раствора ПВС. Для этого смешайте указанные ниже количества ПВС и воды в колбочках и подпишите концентрацию полученного раствора (табл. 15.2):

Таблица 15.2 – Рецепт приготовления растворов

ПВС 1 % см ³	0,5	1,0	2,0	5,0	8,0
H ₂ O см ³	9,5	9,0	8,0	5,0	2,0
C %	0,05	0,1	0,2	0,5	0,8

2. Определение относительной вязкости ($\eta_{отн}$)

Относительную вязкость ($\eta_{отн}$) вычисляют по формуле:

$$\eta_{отн} = \frac{\eta_{раствора}}{\eta_{растворитель}} = \frac{\tau_{раствора}}{\tau_{растворителя}}$$

Время (τ) истечения раствора и растворителя определяют в вискозиметре.

Сначала измерьте время истечения чистого растворителя. Для этого 5 см³ дистиллированной воды залейте в более широкое колено вискозиметра и с помощью резиновой груши засасывайте растворитель выше верхней метки над

шарообразным расширением. Затем засасывание прекратите, и вода начинает переливаться в широкое колено вискозиметра. Как только уровень воды опустится до верхней метки, включите секундомер, а когда вода опустится до нижней метки, выключите секундомер и запишите время, в течение которого вода вытекает из капилляра. Измерения повторите 3–4 раза, после чего вычислите среднее время истечения воды (τ растворителя) из капилляра. Таким же образом определите время истечения приготовленных растворов полимера. Для всех концентраций берётся одинаковый объём – 5 см³, измерения проводить в последовательности, соответствующей возрастанию концентрации. После каждого измерения вискозиметр надо промыть раствором следующей концентрации.

1. Определение удельной вязкости ($\eta_{уд}$)

Удельной вязкостью раствора полимера называется относительное приращение вязкости растворителя при добавлении к нему полимера.

Удельную вязкость растворов рассчитывают по формуле:

$$\eta_{уд} = \frac{\eta_{p-ра} - \eta_{p-мель}}{\eta_{p-мель}} = \frac{\eta_{p-ра}}{\eta_{p-мель}} - 1 = \eta_{отн} - 1$$

2. Определение приведенной вязкости ($\eta_{прив}$)

Приведенная вязкость или отношение удельной вязкости к концентрации раствора данного полимера при бесконечно большом разбавлении.

Рассчитайте приведенную вязкость:

$$\eta_{прив} = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{уд}}{C} \right)$$

3. Характеристическая вязкость ($\eta_{хар}$)

Характеристической вязкостью называется предельное значение приведенной вязкости $\eta_{уд}/C$.

Результаты определений вязкостей растворов поливинилового спирта представьте в таблице 15.3.

Таблица 15.3 – Определение вязкости растворов ПВС

С % раствора полимера	Время истечения (τ), среднее значение	$\eta_{отн}$	$\eta_{уд}$	$\eta_{уд}/C$
вода				
0,05				
0,10				
0,20				
0,50				
0,80				

На основании полученных данных постройте кривую зависимости $\eta_{уд}/C$ от C , продлите её до пересечения с осью ординат и по значению $\eta_{уд}/C$ в точке пересечения рассчитайте величину молекулярной массы по формуле:

$$[\eta]_x = K_m \cdot M^\alpha$$

$$\lg [\eta]_x = \lg K_m + \alpha \cdot \lg [M]$$

$$\lg M = \frac{\lg[\eta]_x - \lg K_m}{\alpha}$$

Сделайте вывод по работе.

Значения K_m и α для некоторых пар полимер-растворитель приведены в таблице 15.4.

Таблица 15.4 – Константы K_η и α в уравнении Марка – Хаувинка – Флори

Полимер	Растворитель	t, °C	$K_\eta \cdot 10^4$ дл/г	α
1	2	3	4	5
Полистирол	Бензол	25	4,17	0,6
	Толуол	25	1,18	0,72
	Хлопроформ	25	1,12	0,73
Поливинилхлорид	Циклогексанол	25	0,14	1,00
	Диметилформаид	25	2,07	0,79
Поливиниловый спирт	Вода	25	5,95	0,63
Поливинилацетат	Этилацетат	25	1,95	0,68
	Ацетон	25	1,88	0,69
Полиакрилонитрил	Диметилформаид	20	3,07	0,76
Полиэтилентерефталат	Фенол	50	5,52	0,71
	Фенолдихлорэтан (40 : 60)	20	0,92	0,85
Поликапроамид	о, м, п-крезол	25	32,00	0,62
	Муравьиная кислота 85 %	20	7,50	0,70
Полигексаметиленадипамид	Муравьиная кислота 85%	20	6,70	0,72
	о, м, п-крезол	20	38,00	0,55

Константы K_η и α взяты из книги Геллер, Б. Э. и др. Практическое руководство по физикохимии волокнообразующих полимеров. / Б.Э. Геллер [и др.] – М. : Химия, 1996.

Вопросы:

1. Как связана между собой характеристическая вязкость и молекулярная масса растворённого высокомолекулярного соединения?
2. В чём смысл экстраполяции $\eta_{уд}/C$ к нулевой концентрации?
3. От чего зависят коэффициенты K и α в уравнении Марка – Хаувинка – Флори?

Литература

1. Артёменко, А. И. Органическая химия: учебник / А. И. Артёменко. – 3-е изд., перераб. и доп. – Москва: Высшая школа, 1994. – 560 с.
2. Барковский, Е. В. Общая химия: учебное пособие / Е. В. Барковский, С. В. Ткачев, Л. Г. Петрушенко. – Минск: Вышэйшая школа, 2013. – 639 с.
3. Грандберг, И. И. Органическая химия: учебник / И. И. Грандберг. – 6-е изд. стереотип. – Москва, 1974. – 672 с.
4. Грибанова, О. В. Общая и неорганическая химия: учебное пособие / О. В. Грибанова. – Ростов-на-Дону: Феникс, 2013. – 249 с.
5. Минченко, Т. В. Основы химии и физики полимеров: учебное пособие / Т. В. Минченко. – УО «ВГТУ». – Витебск, 2005. – 352 с.
6. Общая и неорганическая химия: учебное руководство по курсу для студентов нехимических специальностей / И. Е. Шиманович, В. А. Красицкий, В. Н. Хвалюк и др.; Министерство образования Республики Беларусь, Белорусский государственный университет, Кафедра общей химии и методики преподавания химии ; под ред. И. Е. Шимановича. – 5-е изд. – Минск: РИВШ, 2014. – 114 с.
7. Петров, А. А. Органическая химия: учебник для вузов/ А. А. Петров, Х. В. Бальян, А. Т. Трощенко. – Москва: Высшая школа, 1981. – 592 с.
8. Прокопчук, Н. Р. Химия и физика пленкообразующих веществ: учебное пособие / Н. Р. Прокопчук, А. Л. Шутова, П. П. Казаков. – Минск, 2014. – 365 с.
9. Угай, Я. А. Общая и неорганическая химия: учебник для вузов / Я. А. Угай. – 2-е изд., испр. – Москва: Высшая школа, 2000. – 527 с.
10. Ясинская, Н. Н. Химия: лабораторный практикум: учебно-методическое пособие / Н. Н. Ясинская, Е. П. Попко. – Витебск : УО «ВГТУ», 2023. – 237 с.

Учебное издание

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Лабораторный практикум

Составители:

Попко Елена Павловна
Бужинская Карина Олеговна

Редактор *Р. А. Никифорова*
Компьютерная верстка *Л. А. Коваленко*

Подписано к печати 18.12.2023. Формат $60 \times 90 \frac{1}{16}$. Усл. печ. листов 6,9.
Уч.-изд. листов 8,6. Тираж 30 экз.. Заказ № 311.

Учреждение образования

«Витебский государственный технологический университет»
210038, г. Витебск, Московский пр-т, 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.