

Н.Г. ВАЛЕЕВА, Т.Н. КАЙПНАЗАРОВ

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

*Допущено министерством высшего
и среднего специального образования
Республики Узбекистан
в качестве учебного пособия*

Ташкент 2022

УДК 546.79

ЛБЛ 540 Г54

Валеева Н.Г., Кайпназаров Т.Н.

Органическая химия. Учебное пособие. - Ташкент. 2022. С. 287.

Рецензенты:

Халиков Т.С. – каф. «Органическая химия», НУУз, доцент;

Турдиалиева Ш.И. – каф. «Общая химия» Ташкентского
государственного технического университета, PhD, доц.;

Учебное пособие составлено в соответствии с программой курса «Органическая химия» направления 5630100–Экология и охрана окружающей среды. В пособии приведены описание опытов, для каждой лабораторной и практической работы, краткую теоретическую часть, примеры решения задач и упражнений, упражнения и задачи для самостоятельного решения, соответствующих теме. Целью курса «Органическая химия» является предоставление студентам всех доступных материалов в этой области и научить их, как решать конкретные практические задачи на основе теоретических знаний.

Рекомендовано к публикации Министерством Высшего и среднего специального образования Республики Узбекистан на основании приказа за № 166 от 13 мая 2022 года рег. № 166-546

АННОТАЦИЯ

Учебное пособие составлено в соответствии с программой курса «Органическая химия» направления 5630100–Экология и охрана окружающей среды. В пособии приведены описание опытов, для каждой лабораторной и практической работы, краткую теоретическую часть, примеры решения задач и упражнений, упражнения и задачи для самостоятельного решения, соответствующих теме. Целью курса «Органическая химия» является предоставление студентам всех доступных материалов в этой области и научить их, как решать конкретные практические задачи на основе теоретических знаний.

ANNOTATSIYA

Ushbu o'quv qo'llanma 5630100 - Ekologiya va atrof-muhitni muhofaza qilish yo'nalishi bo'yicha "Organik kimyo" kursi dasturiga muvofiq tuzilgan. Qo'llanmada har bir laboratoriya va amaliy ishlar uchun o'tkazilgan tajribalar tavsifi, qisqacha nazariy qism, masalalar va mashqlarni echish namunalari, mavzuga mos keladigan mustaqil echim uchun mashqlar va topshiriqlar keltirilgan. "Organik kimyo" kursining maqsadi talabalarni ushbu yo'nalishdagi barcha materiallar bilan ta'minlash va nazariy bilimlarga asoslangan holda aniq amaliy muammolarni hal qilishni o'rgatishdir.

ANNOTATION

The study guide is compiled in accordance with the program of the course "Organic chemistry" direction 5630100 - Ecology and environmental protection. The guide contains a description of the experiments for each laboratory and practical work, a brief theoretical part, examples of solving problems and exercises, exercises and tasks for independent solution corresponding to the topic. The aim of the course "Organic Chemistry" is to provide students with all available materials in this area and teach them how to solve specific practical problems based on theoretical knowledge

ВВЕДЕНИЕ

Национальная программа подготовки кадров требует качественного подхода обучения студентов. В связи с этим, разработка учебного пособия для практических и лабораторных занятий является в настоящее время актуальной.

В преподавании органической химии важное место занимают лабораторные и практические занятия, проводимые параллельно лекционному курсу. Эти занятия способствуют развитию навыков у студентов по практическому применению освоенного ими материала лекций и учебников. Настоящее учебное пособие «Органическая химия» для лабораторных работ и практических занятий написано в соответствии с учебной программой, разработанной согласно Государственного стандарта для бакалавров по органической химии для технических вузов Республики Узбекистан. Оно может быть полезно также и учащимся академических лицеев естественного направления для углубления знаний по органической химии.

В начале пособия приведены обобщенные теоретические данные при рассмотрении каждого типа превращений органических соединений. Особое внимание уделено важнейшим методам получения органических веществ, а также характерным реакциям главных функциональных групп.

Представлены общие указания по методам работы и рекомендации по правилам техники безопасности, к которым студент должен обращаться постоянно в процессе выполнения лабораторных работ.

Для повышения роли самостоятельного приобретения знаний в конце приводятся задачи с решениями и задачи для самостоятельного решения.

ЧАСТЬ 1. ПРАКТИЧЕСКИЕ ЗАНЯТИЯ

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 1

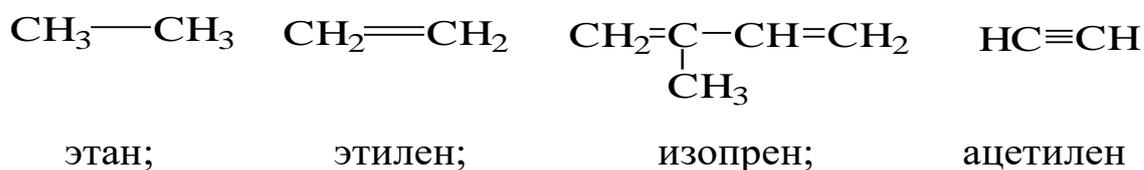
Классификация органических соединений и их номенклатура. Гибридизация. Решение задач и упражнений по теме: Алканы

Классификация органических веществ основывается на теории химического строения органических соединений, изложенной А.М. Бутлеровым в 1861 г. Известно, что к одному классу должны относиться соединения, сходные по структуре.

Основу любого органического вещества составляет последовательность химически связанных атомов углерода, т.е. углеродный скелет наиболее прочная и мало изменяемая часть сложного органического вещества. По строению углеродного скелета органические вещества принято разделять на три большие группы: ациклические, карбоциклические и гетероциклические.

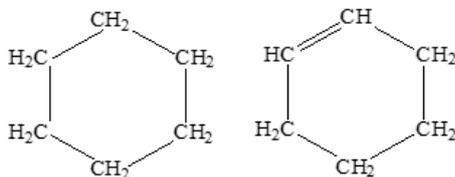


Ациклические соединения – вещества, содержащие в молекуле прямую или разветвленную, но не замкнутую цепь углеродных атомов. К этой группе относятся предельные и непредельные углеводороды и их производные, такие как



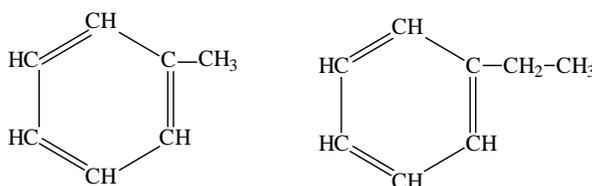
Карбоциклические соединения – вещества, имеющие в составе своей молекулы циклы (кольца) из углеродных атомов. Среди них различают соединения:

а) *алициклические* предельные и непредельные



циклогексан циклогексен

б) *ароматические* (с бензольным ядром)



толуол; этилбензол

Гетероциклические соединения - вещества, содержащие в составе своих молекул замкнутые кольца, в которые кроме атомов углерода входят атомы других элементов (гетероатомы), например:

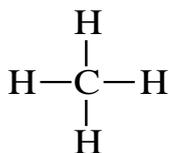


фуран пиридин пиррол тиофен

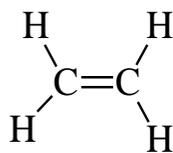
В гетероциклических органических соединениях название «углеродный скелет» становится условиями, также как в него входят не только атомы углерода.

Каждая группа делится на классы веществ, молекулы которых содержат характерные для данного класса группы атомов, называемые функциональными группами. Примеры функциональных групп: галогены (-F, -Cl, -Br, -I), гидроксил (-OH), карбонил (>C=O), карбоксил (-COOH), аминогруппа(-NH₂), нитрогруппа (-NO₂), сульфогруппа (-SO₃H). Функциональные группы определяют главнейшие направления химических превращений органических веществ, т.е. обуславливают химические свойства данного класса соединений. Органические

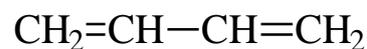
вещества, в которых к углеродному скелету присоединены только водородные атомы, называются углеводородами:



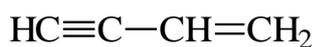
Метан



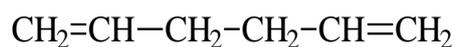
Этилен, Этен



Бутадиен-1,3;



Винилацетилен;
Бутен-3-ин-1



Гексадиен-1,5; Диаллил

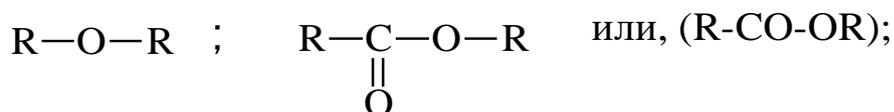
Дивинил



Пропин;
Этилацетилен

Таким образом, органические соединения можно разделить на следующие основные классы:

1. Углеводороды (R-H);
2. Галоидопроизводные (R-Hal);
3. Спирты (R-OH);
4. Эфиры простые и сложные



5. Карбонильные соединения – альдегиды и кетоны



6. Карбоновые кислоты



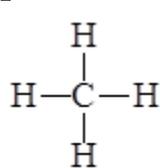
7. Амины (R-NH₂; R₂NH; R₃N);
8. Нитросоединения (R-NO₂);
9. Сульфокислоты (R-SO₃H);
10. Элементарорганические соединения (R-Э); где Э: S, N, O и т.д.

В приведенных формулах R- это одновалентный углеводородный радикал формулы C_nH_{2n+1} , т.е. остаток который получается при отнятии от молекулы предельного углеводорода одного атома водорода.

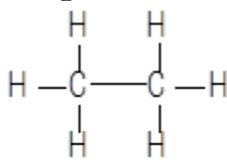
Радикалы – это группировки атомов (или часть молекулы), имеющие определенную (но не абсолютную) устойчивость, остающиеся незатронутыми при химических превращениях, переходящие без изменений из одного соединения в другое. В свободном виде они не могут быть выделены, однако понятие о радикалах можно использовать при составлении названий сложных углеводородов и других органических соединений.

Для углеводородов, кроме классификации по функциональным группам, существует также деление по виду связей в углеводородной цепи. Соединения с простыми (одинарными) углерод-углеродными связями называются предельными или насыщенными, или парафинами. Соединения с кратными (двойными, тройными) углерод-углеродными связями, называются непредельными или ненасыщенными. Например :

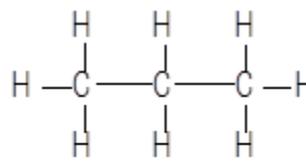
а) Предельные углеводороды



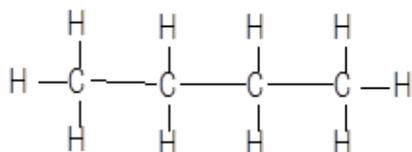
метан



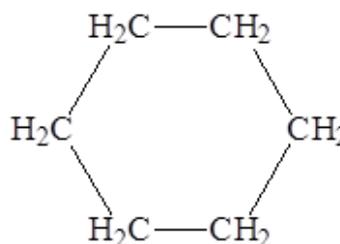
этан



пропан

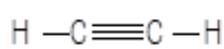


бутан

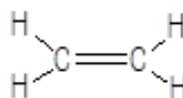


циклогексан

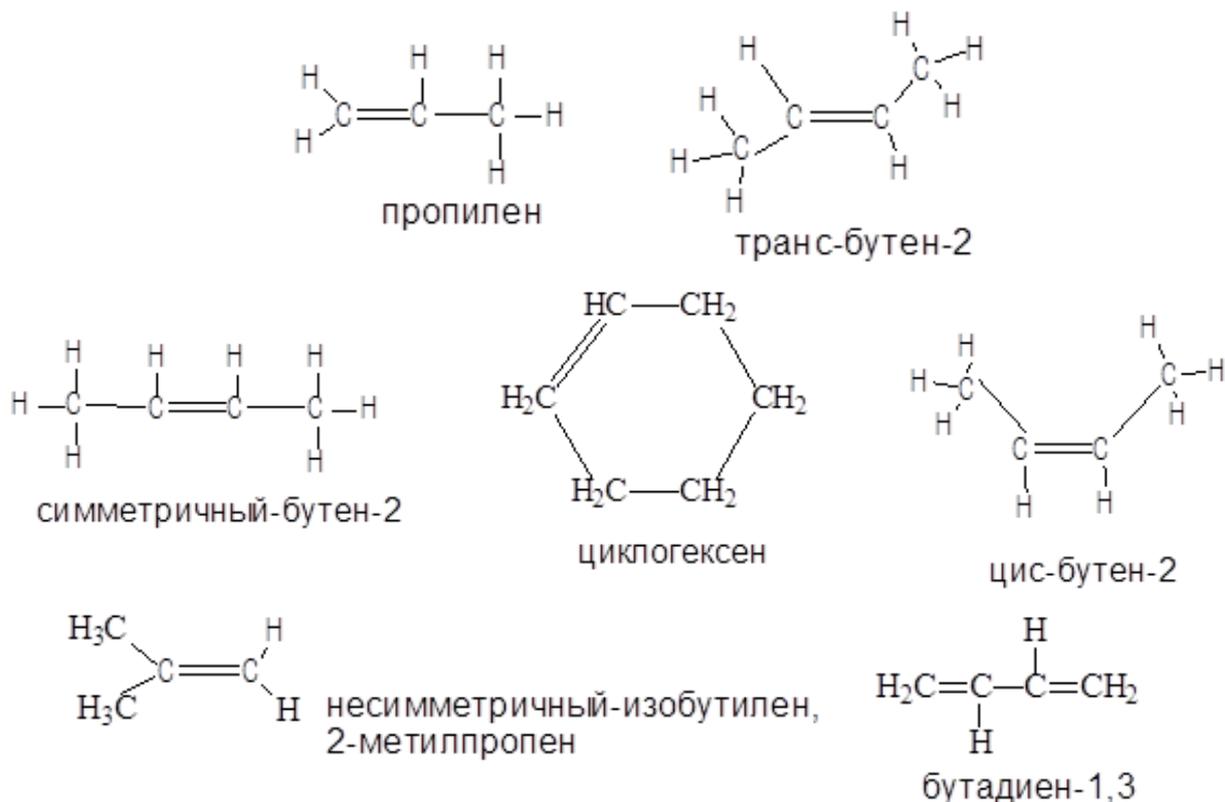
б) Непредельные углеводороды



ацетилен;
этин.



этилен



Соединения с близкими химическими свойствами, отличающиеся по строению друг от друга на любое число групп -CH₂-, образуют гомологический ряд, а отдельные члены этого ряда называются гомологами.

Явление гомологии связано со способностью углеводородных атомов соединяться между собой в длинные цепи. Например, предельные углеводороды можно расположить в следующий гомологический ряд:

CH ₄	метан	C ₆ H ₁₄	гексан
C ₂ H ₆	этан	C ₇ H ₁₆	гептан
C ₃ H ₈	пропан	C ₈ H ₁₈	октан
C ₄ H ₁₀	бутан	C ₉ H ₂₀	нонан
C ₅ H ₁₂	пентан	C ₁₀ H ₂₂	декан

Соединения, имеющие одинаковый состав и молекулярный вес, но различное строение молекул, а потому обладающие разными свойствами, называются *изомерами*.

Например, для веществ формулы C_2H_6O существует два изомера, относящихся к разным классам и обладающих совершенно разными свойствами – это этиловый спирт C_2H_5OH с температурой кипения $+78,4^{\circ}C$ и диметиловый эфир CH_3-O-CH_3 с температурой кипения $-23^{\circ}C$.

Явление изомерии связано с неодинаковым расположением атомов в молекулах органических веществ, которое и обуславливает многообразие органических соединений.

В зависимости от расположения заместителя у различных углеродных атомов (радикалов) каждый член гомологического ряда также образует ряд изомеров, например:



Таким образом, классификация органических соединений основывается на сходстве и различиях их строения, отображаемых структурными формулами. Поэтому она является генетической, т.е. показывает развитие органического вещества от простейшего углеводорода до сложного соединения.

Предельные (метановые) углеводороды (алканы, парафины)

Для прочного усвоения номенклатуры органических соединений особенно важно знать номенклатуру предельных углеводородов, так как названия большого числа органических соединений других классов являются производными от наименований предельных углеводородов.

Как уже отмечено ранее, предельными (насыщенными) углеводородами или парафинами называются углеводороды, в молекулах которых атомы углерода связаны между собой простой (одинарной) связью, причем все валентности, не затраченные на связь между углеродными атомами, насыщены атомами водорода.

В международной номенклатуре такие соединения называют алканами. Общая формула гомологического ряда алканов C_nH_{2n+2} .

Наименование углеводородов этого ряда оканчиваются на «ан». Первые четыре алкана имеют исторически сложившиеся названия:

CH_4	C_2H_6	C_3H_8	C_4H_{10}
метан	этан	пропан	бутан

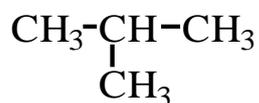
Названия остальных углеводородов образуются от греческих или латинских числительных, которые соответствует числу атомов углерода в молекуле углеводорода, с добавлением окончания «ан»:

C_5H_{12}	C_6H_{14}	C_7H_{16}	C_8H_{18}
пентан	гексан	гептан	октан
C_9H_{20}	$C_{10}H_{22}$	$C_{11}H_{24}$	$C_{12}H_{26}$
нонан	декан	ундекан	додекан
$C_{13}H_{28}$	$C_{14}H_{30}$	$C_{20}H_{42}$	$C_{30}H_{62}$
тридекан	тетрадекан	эйкозан	триконтан

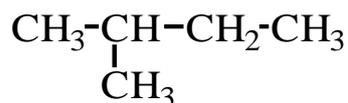
Название изомеров с разветвленной цепью производится от наименований простейших одновалентных органических радикалов, т.е. остатков, образующихся в результате отрыва одного атома водорода от предельных углеводородов. Название одновалентных радикалов образуются путем замены окончания «ан» предельных углеводородов, от которых они произошли, на «ил». Общее название одновалентных углеводородных радикалов - алкилы:

CH_3-	метил	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2-$	октил
CH_3CH_2-	этил	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2-$	нонил
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$	пропил	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2-$	децил
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$	бутил	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}_2-$	ундецил
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2-$	амил	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2-$	додецил
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2-$	гексил	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{CH}_2-$	тридецил
$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_2-$	гептил	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_2-$	тетрадецил

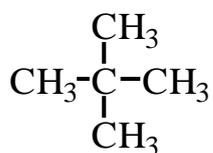
Для изомеров предельных углеводородов алканов сохранились также исторические названия, образованные от названий углеводородов с тем же числом атомов с добавлением приставки «изо» или «нео».



Изобутан



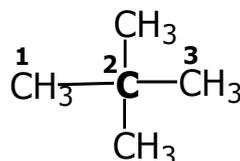
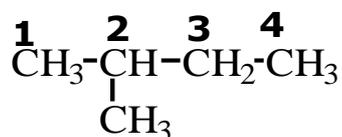
Изопентан



Неопентан

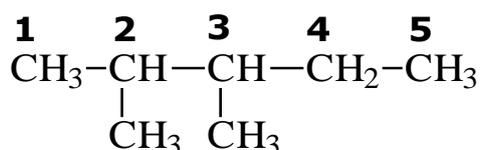
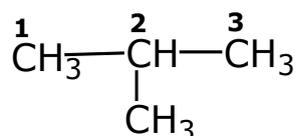
В рациональной номенклатуре предельные углеводороды рассматриваются как производные метана. Название их образуется следующим образом: выбирается атом углерода, связанный с небольшим числом других углеродных атомов: его считают углеродным атомом метана. Затем называют все заместители (от простого к сложному) и добавляют слово «метан». Если имеется несколько одинаковых заместителей, то перед их названием

вставляются соответствующие греческие числительные – «ди», «три», «тетра» и т.д.:



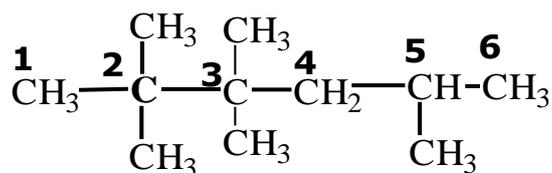
диметилэтилметан;
(2-метилбутан)

тетраметилметан;
(2,2-диметил-пропан)



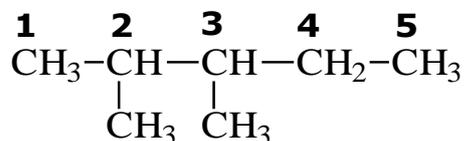
триметилметан;
(2-метилпропан)

метилэтилизопропилметан;
(2,3-диметилпентан).

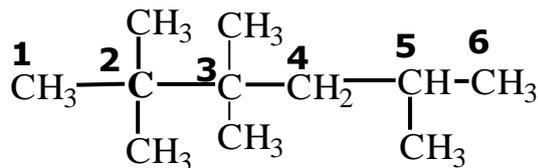


диметилизопропилтретбутил-метан;
(2,2,3,3,5-пентаметилгексан).

Необходимо усвоить, что атом углерода, связанный только с одним углеродным атомом, называются **первичным**, с двумя – **вторичным**, с тремя – **третичным**, с четырьмя – **четвертичным**. Например, в формуле метилэтилизопропил-метана:



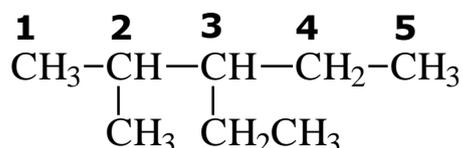
первый и пятый атомы углерода – *первичные*, второй и третий атом – *третичный*, четвертый – *вторичный*. В формуле диметилизопропил-третбутилметана центральные атомы углерода в 2,3-положениях, соединенный с четырьмя углеродными атомами (метильными группами), является четвертичным.



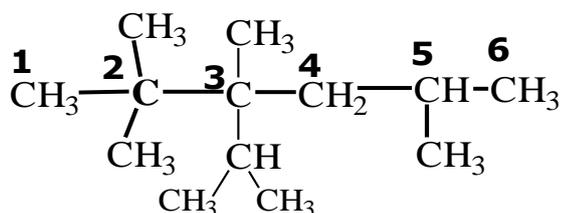
Рациональная номенклатура позволяет называть сравнительно простые органические соединения. При переходе к более сложным соединениям она становится громоздкой, в связи с чем была введена международная номенклатура.

В основу международной номенклатуры положены названия предельных углеводородов. По этой номенклатуре сохранены исторические названия предельных углеводородов. В этом случае за основание принимается название углеводорода, которому отвечает в рассматриваемом соединении самая длинная цепь. Далее вся цепь нумеруется, начиная с того конца, к которому ближе *радикал – заместитель*. Цифрой в названии показывают место радикала-заместителя и называют этот заместитель, затем называют углеводород, которому отвечает главная цепь. Одинаковые радикалы суммируются добавлением приставок «*ди*», «*три*», «*тетра*» и т.д.

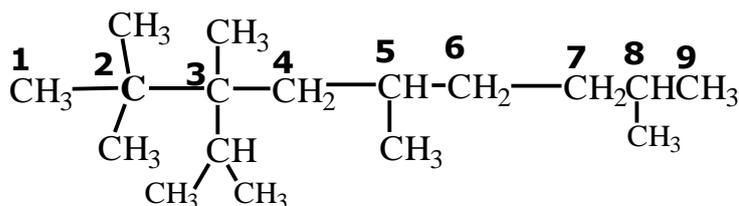
Например:



2-метил-3-
этилпентан



2,2,3,5-
тетраметил-3-
изопропил-
гексан.



2,2,3,5,8-
пентаметил-
3-изопропил-
нонан.

Физические свойства алканов

Предельные углеводороды с числом атомов от 1 до 4 при обычных условиях представляют собой газы; углеводороды с числом атомов от 5 до 15 – жидкости; углеводороды с числом атомов более 16 представляют собой твердые вещества.

Температура плавления и кипения углеводородов повышается с укрупнением молекул.

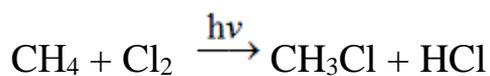
Предельные углеводороды очень плохо растворяются в воде, в большинстве органических растворителей они растворяются.

Первые представители ряда предельных углеводородов – метан и этан – не обладают запахом. Легко летучие низшие углеводороды обладают запахом бензина. Высшие представители алканов, входящие в состав нефтяных масел и парафина, также не имеют запаха, обладая очень малой летучестью.

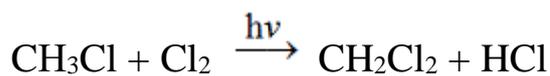
Химические свойства алканов

1. Основные реакции алканов – реакции замещения водорода, идущие по свободно-радикальному механизму.

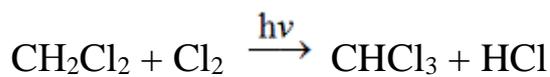
1.1 Галогенирование



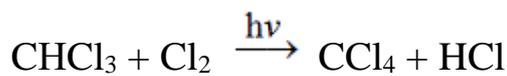
метан хлорметан



хлорметан дихлорметан

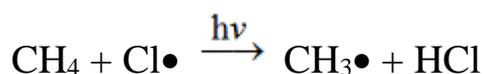
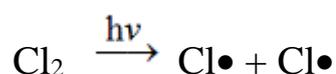


дихлорметан трихлорметан (хлороформ)



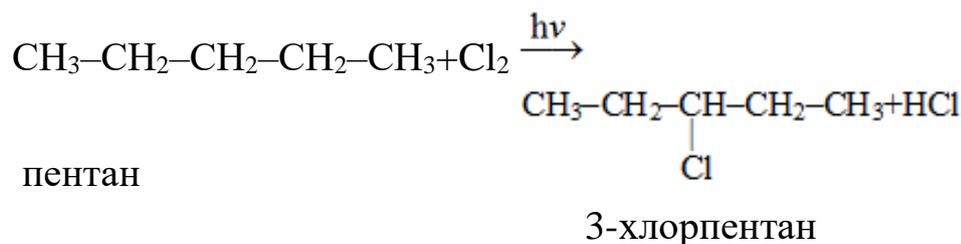
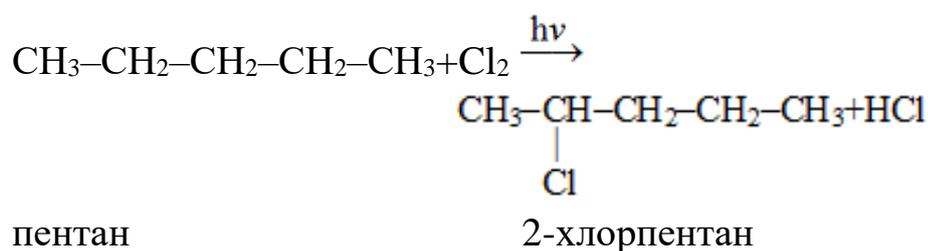
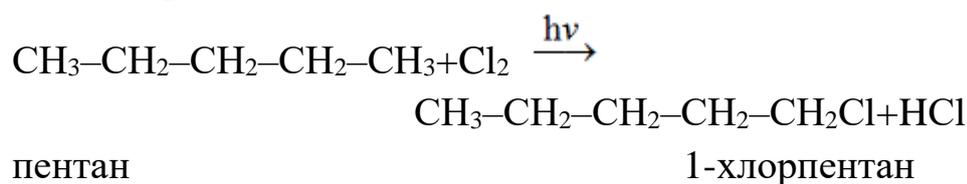
трихлорметан тетрахлорметан
(четырёххлористый углерод)

Механизм протекания этого процесса – свободнорадикальное замещение:





При галогенировании гомологов метана образуется смесь галогенпроизводных:



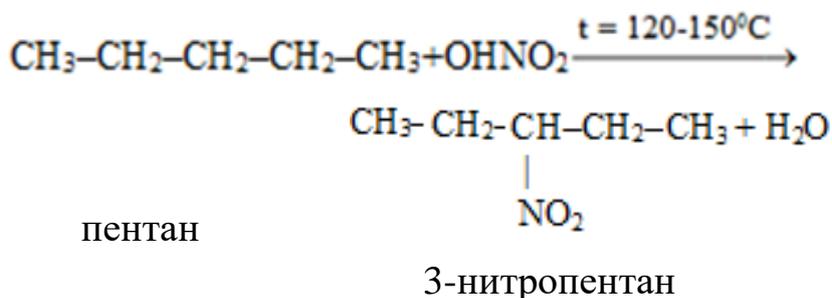
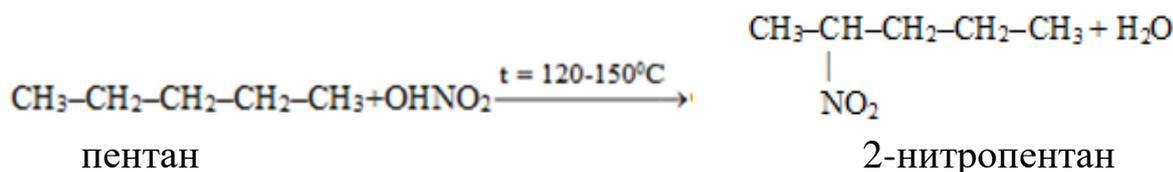
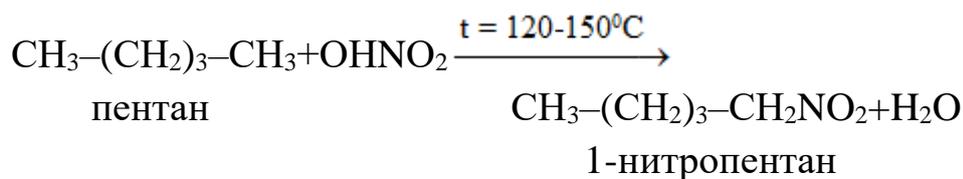
На первой стадии реакции в молекуле пентана замещение атома водорода будет происходить как у первичного, так и у вторичного атома углерода, в результате чего образуется смесь изомерных монохлорпроизводных.

Однако энергия связи атома водорода с первичным атомом углерода больше, чем со вторичным атомом углерода и больше, чем с третичным атомом углерода, поэтому легче идет замещение атома водорода, связанного с третичным атомом углерода. Данное явление называется селективностью. Оно выражено ярче у менее активных галогенов (брома, иода). При повышении температуры селективность ослабляется.

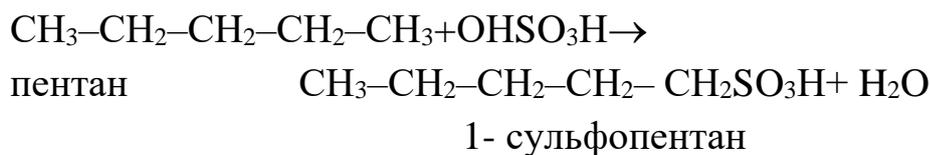
1.2. Нитрование (реакция М.М. Коновалова)



В результате реакции образуется смесь нитропроизводных.

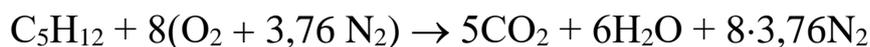


1.3. Реакция сульфирования (концентрированная $\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{OH}\text{SO}_3\text{H}$)

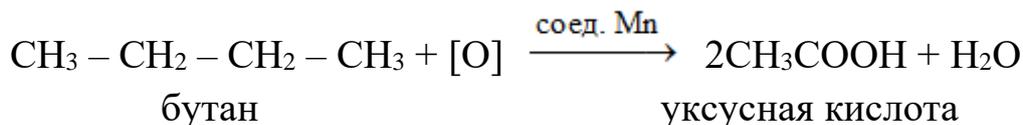


2. Реакции окисления.

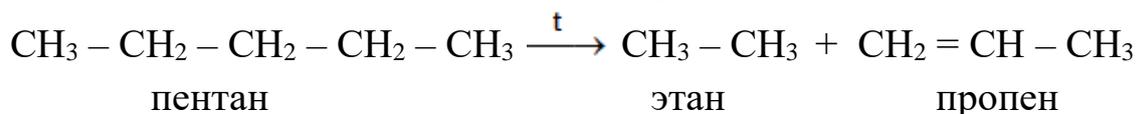
Полное окисление – горение.



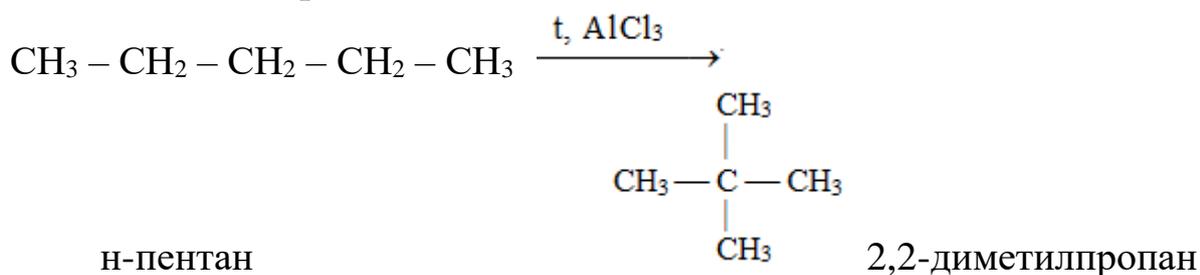
Каталитическое окисление (промышленность)



4. Крекинг – реакция расщепления с образованием алкана и алкена



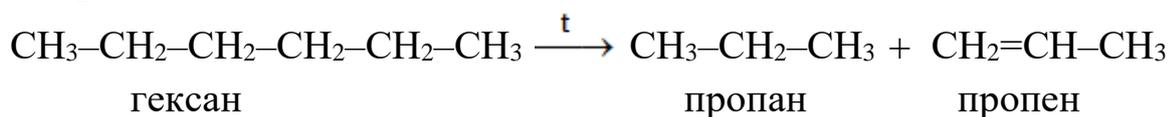
6. Реакция изомеризации



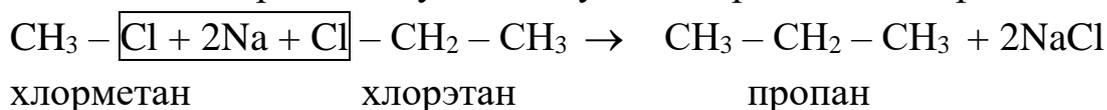
Способы получения алканов

1. Практически все алканы можно получить из нефти и природного газа.

2. Крекинг алканов



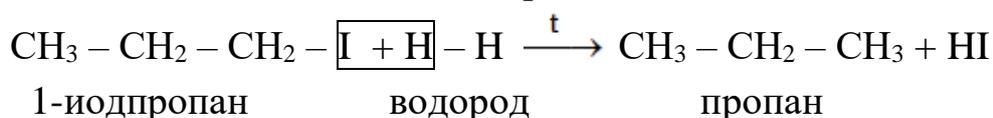
3. Реакция Вюрца между галогенуглеводородами и натрием



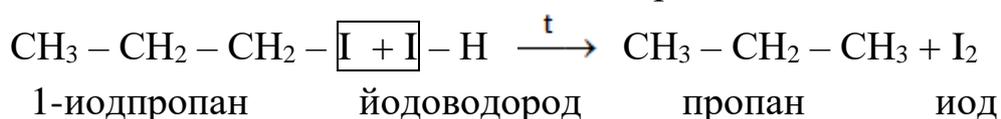
В результате реакции Вюрца получаются алканы с большим числом атомов углерода в цепи.

4. Восстановление галогенпроизводных алканов

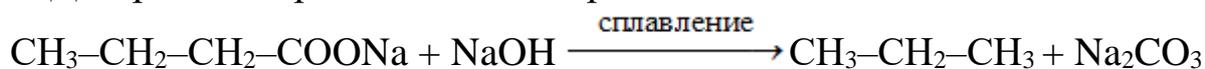
4.1. Восстановление водородом



4.2. Восстановление галогенводородом



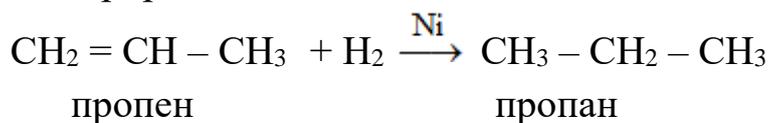
5. Декарбоксилирование солей карбоновых кислот



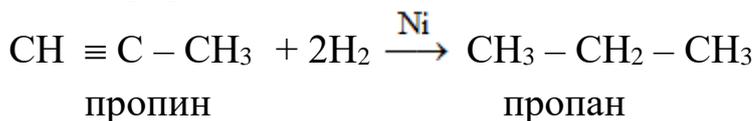
В результате реакции получается алкан с числом атомов углерода в цепи на 1 меньше, чем в исходной карбоновой кислоте.

6. Гидрирование непредельных и циклических углеводородов

6.1. Гидрирование алкенов



6.2. Гидрирование алкинов



6.3. Гидрирование циклоалканов

$$\Delta + \text{H}_2 \xrightarrow{\text{Ni}} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$$

циклопропан пропан

7. Гидролиз карбида алюминия

$$\text{Al}_4\text{C}_3 + 12\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CH}_4 + 4\text{Al}(\text{OH})_3$$

карбид метан
алюминия

Применение алканов

Алканы используются в качестве топлива для различных двигателей внутреннего сгорания и отопительных систем.

В органическом синтезе они используются для получения хлорпроизводных, для получения метанола, формальдегида, органических кислот. Алканы используются для получения непредельных углеводородов (сырье для производства полимеров).

Контрольные вопросы:

1. Сформулируйте основные положения теории химического строения А.М. Бутлерова. Охарактеризуйте ее значение для развития органической химии.
2. Что положено в основу классификации органических соединений? По какому принципу определяется принадлежность органического соединения к определенному ряду, классу?
3. Дайте определение основным типам химической связи ионной и ковалентной.
4. Какие углеводороды называют предельными?
5. Дайте определение понятию гомологического ряда. Какая общая формула ряда алканов? Напишите молекулярные формулы

предельных углеводородов, содержащих семь, девять, четырнадцать атомов углерода.

6. Изобразите структурные формулы всех изомерных алканов состава C_7H_{16} . Укажите в них первичные, вторичные и третичные атомы углерода. Назовите все соединения.
7. Напишите структурные формулы углеводородов: а) 2,5 диметилгексана, б) 3 метил 3 этилпентана, в) 4 изопропил 2 метилгептана, г) 2,3,3 триметил 4 изопропилоктана, д) диэтил втор бутилметана.

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 2

Решение задач и упражнений по теме Алкены.

(этиленовые углеводороды, олефины)

АЛКЕНЫ- это углеводороды с одной двойной связью, называемые алкенами или олефинами. Общая формула алкенов: C_nH_{2n} . первый представитель этого гомологического ряда – этилен, поэтому все алкены называются **этиленовыми углеводородами**.

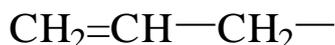
Гомологический ряд этиленовых углеводородов получают заменой атома водорода на углеводородные радикалы. Исторические названия алкенов характеризуется добавлением окончания «ен» к названию радикалов предельных углеводородов с тем же числом углеродных атомов в молекуле:

C_2H_4	этилен	C_8H_{16}	октилен
C_3H_6	пропилен	C_9H_{18}	нонилен
C_4H_8	бутилен	$C_{10}H_{20}$	децилен
C_5H_{10}	пентилен	$C_{11}H_{22}$	ундецилен
C_6H_{12}	гексилен	$C_{12}H_{24}$	додецилен
C_7H_{14}	гептилен	$C_{13}H_{26}$	тридецилен

Необходимо запомнить названия двух радикалов, образованных из алкенов, часто встречающихся в химической литературе:



винил

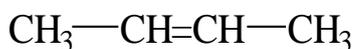


винилаллил

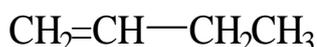
Рациональная номенклатура рассматривает этиленовые углеводороды как производные этилена, полученный заменой атома водорода на радикалы. В случае необходимости уточняют положение радикалов у разных атомов этиленовой группировки буквами α - и β -. Например:



Метилэтилен



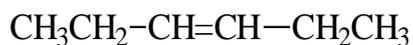
Диметилэтилен; α, β -диметилэтилен



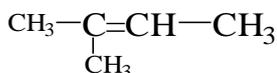
Этилэтилен



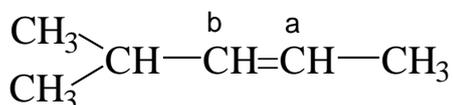
Метилэтилэтилен



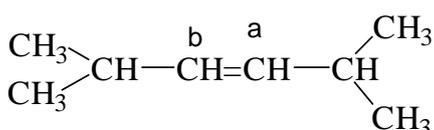
Диэтилэтилен; α, β -диэтилэтилен



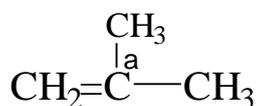
Триметилэтилен



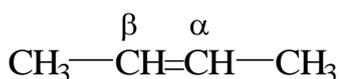
Метилизопропилэтилен;
 α -метил- β -изопропил-этилен



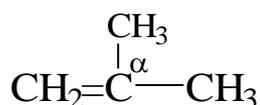
Диизопропилэтилен;
 α, β -диизопропилэтилен



Несимметричный диметилэтилен;



α, β -диметилэтилен



α, α -диметилэтилен

В международной номенклатуре названия алкенов строятся подобно названиям алканов, но окончание «ан» заменяется окончанием «ен». Цифрой в конце названия обозначается номер

первого атома углерода, при котором находится двойная связь. Счет ведут так, чтобы двойная связь была ближе к началу нумерации:

$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	Этен
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$	Пропен
$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	Бутен-2
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_3$	Бутен-1
$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	Пентен-2
$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_3$	Гексен-3
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2-метилбутен-2
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} - \text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_3$	4-метилпентен-2
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array} - \text{CH}=\text{CH}-\begin{array}{c} \text{CH} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH}_3 \end{array}$	2,5-диметилгексен-3
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_3 \end{array}$	2-метилпропен

Физические свойства этиленовых соединений

Первые три представителя ряда алкенов при обычных условиях являются газами, начиная с C_5H_{12} , – жидкости; высшие алкены, начиная с $\text{C}_{19}\text{H}_{38}$, – твердые вещества. Плотность, а также температура кипения алкенов выше, чем у соответствующих предельных соединений.

Химические свойства этиленовых углеводородов

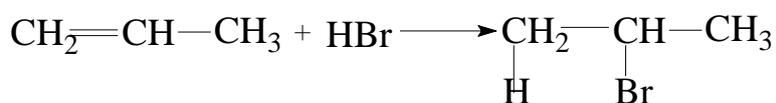
1. Основные реакции – реакции присоединения по месту разрыва кратной связи

1.1. Реакции гидрирования (гидрогенизации) – присоединение водорода



1.2. Реакции гидрогалогенирования – присоединение галогеноводородов.

Для несимметричных непредельных соединений присоединение происходит по **правилу В.В. Марковникова**: водород присоединяется к **наиболее** гидрогенизированному атому углерода (т.е. связанному с большим числом атомов H).

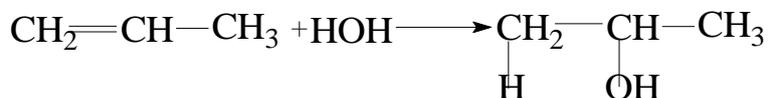


пропен

2-бромпропан

1.3. Реакции гидратации – присоединение воды. Катализатор – разбавленная H_2SO_4 .

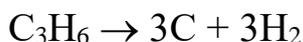
Для несимметричных непредельных соединений присоединение происходит по правилу Марковникова



пропен

пропанол-2 (спирт)

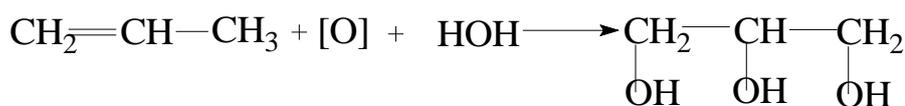
2. Термическое разложение. Реакция протекает при высокой температуре $600 - 1000^\circ\text{C}$.



3. Реакции окисления



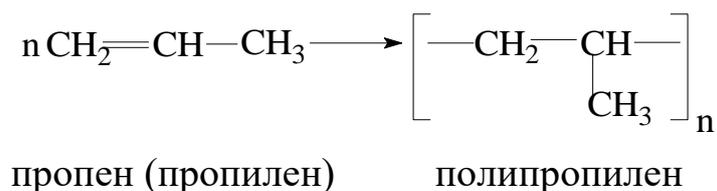
3.2. Частичное окисление (раствором перманганата калия KMnO_4)



пропен

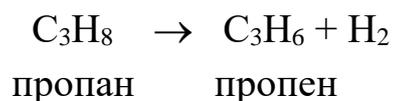
пропантриол-1,2,3,
глицерин (трехатомный спирт)

4. Реакции полимеризации

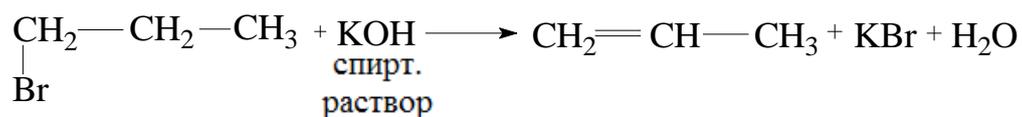


Способы получения этиленовых углеводородов

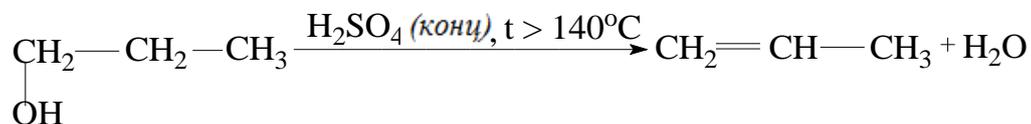
1. Реакции дегидрирования алканов. Реакции идут при высокой температуре (600 – 1000°C), катализаторы (Cr₂O₃) :



2. Дегидрогалогенирование галогенпроизводных (– HHal). Реакции идут в спиртовом растворе щелочи - гидроксида калия KOH.



3. Дегидратация спиртов



Этилен производится в большом объеме и используется как сырье для производства технического этилового спирта.

Из этилена получают разнообразные галогенпроизводные (используются как растворители).

Полимеризацией этилена получают полиэтилен.

Интересно применение этилена в качестве вещества, ускоряющего созревание фруктов (например, бананов).

Контрольные вопросы.

1. Что такое непредельные углеводороды? Их типы и основные различия.
2. К какому гомологическому ряду относится этилен? Дайте структурные формулы изомеров гексена и назовите их по систематической и рациональной номенклатуре.

3. Напишите структурные формулы изомерных углеводородов состава C_6H_{12} . Назовите их.
4. Напишите формулы геометрических изомеров: а) бутен 2; б) пентен 2; в) 2,5 диметил 3 гексена; г) 3 метил 2 пентена.
5. Напишите структурные формулы углеводородов: а) 2 метил 3 гексена; б) 2,3 диметил 1 пентен; в) 2,2,4 триметил 3 пентена; г) 2,5,5
6. Правильно ли названы по номенклатуре ИЮПАК следующие углеводороды: 5 гексен, 2 этил 2 бутен, 2,3 диэтил 2 бутен, 2,6 диметил 4 октен? Исправьте неверные названия.
7. Напишите структурные формулы всех изомерных алкенов состава C_5H_{10} . Назовите их.

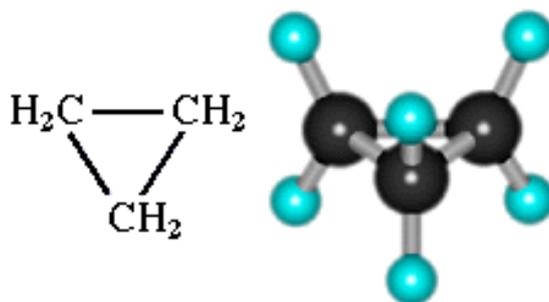
ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 3

Решение задач и упражнений по теме: Циклоалканы

Циклоалканы (циклопарафины, нафтены, цикланы, полиметилены) – предельные углеводороды с замкнутой (циклической) углеродной цепью.

Атомы углерода в циклоалканах, как и в алканах, находятся в sp^3 -гибризованном состоянии и все их валентности полностью насыщены.

Простейший циклоалкан – циклопропан C_3H_6 – представляет собой плоский трехчленный карбоцикл

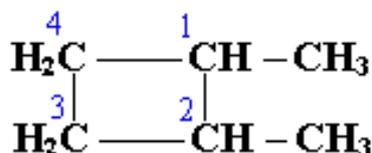


Остальные циклы имеют неплоское строение вследствие стремления атомов углерода к образованию тетраэдрических валентных углов.



По правилам международной номенклатуры в циклоалканах главной считается цепь углеродных атомов, образующих цикл. Название строится по названию этой замкнутой цепи с добавлением приставки "цикло" (циклопропан, циклобутан, циклопентан, циклогексан и т.д.). При наличии в цикле заместителей нумерацию атомов углерода в кольце проводят так, чтобы ответвления получили возможно меньшие номера.

Так, соединение



следует назвать 1,2-диметилциклобутан, а не 2,3-диметилциклобутан, или 3,4-диметилциклобутан.

Молекулы циклоалканов содержат на два атома водорода меньше, чем соответствующие алканы. Например, бутан имеет формулу C_4H_{10} , а циклобутан – C_4H_8 . Поэтому общая формула циклоалканов C_nH_{2n} . Структурные формулы циклоалканов обычно изображаются сокращенно в виде правильных многоугольников с числом углов, соответствующих числу атомов углерода в цикле.

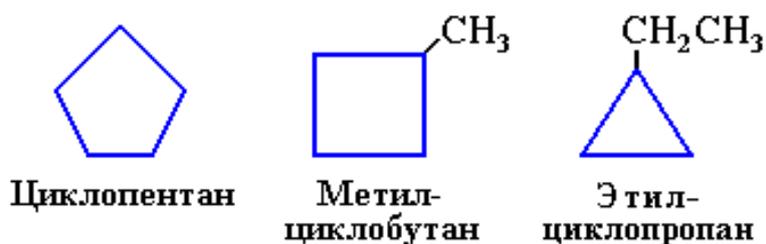
Изомерия циклоалканов

Для циклоалканов характерны как структурная, так и пространственная изомерия.

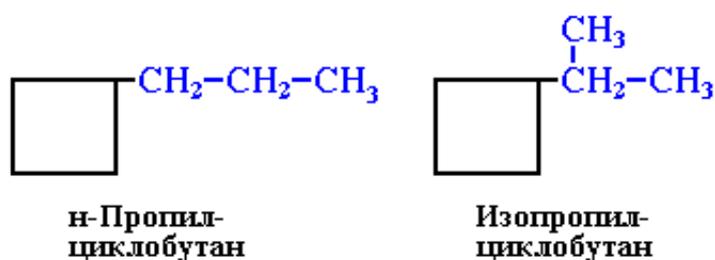
Структурная изомерия

1. Изомерия углеродного скелета:

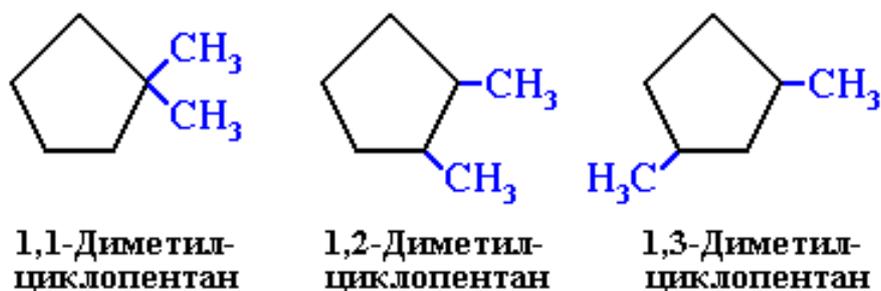
а) кольца



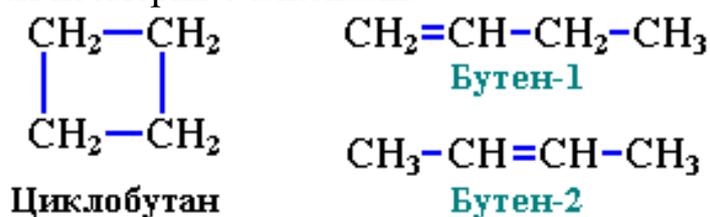
б) боковых цепей



2. Изомерия положения заместителей в кольце:

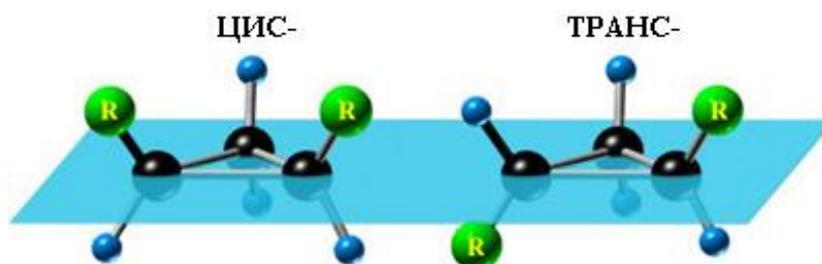


3. Межклассовая изомерия с алкенами:



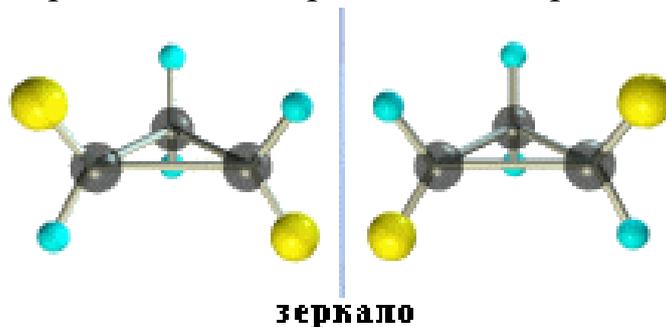
Пространственная изомерия

1. Цис-транс-изомерия, обусловленная различным взаимным расположением в пространстве заместителей относительно плоскости цикла.

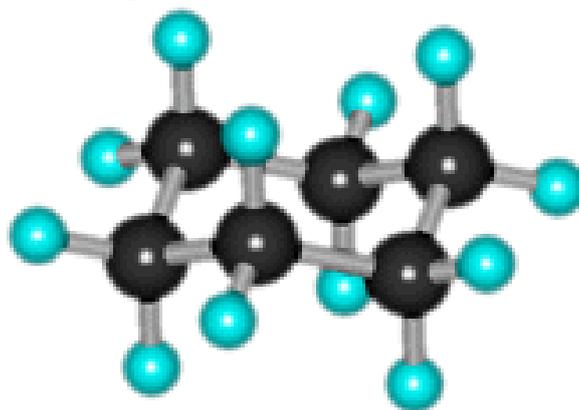


В *цис*-изомерах заместители находятся по одну сторону от плоскости кольца, в *транс*-изомерах – по разные:

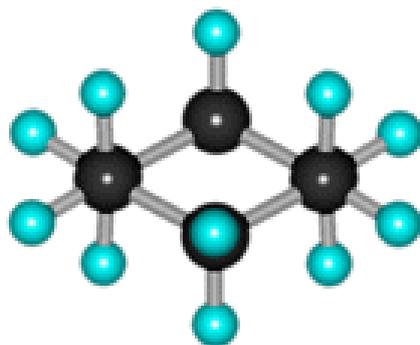
2. *Оптическая* (зеркальная) изомерия некоторых ди- (и более) замещенных циклов. Например, *транс*-1,2-диметилциклопропан может существовать в виде двух оптических изомеров, относящихся друг к другу как предмет и его зеркальное изображение.



3. *Поворотная* изомерия циклоалканов. Все циклы, кроме циклопропана, имеют неплоское строение, что обусловлено стремлением атомов углерода к образованию нормальных (тетраэдрических) углов между связями. Это достигается поворотами по σ -связям С–С, входящим в цикл. При этом возникают различные конформации (поворотные изомеры) с разной энергией и чаще реализуются те из них, которые обладают наименьшей энергией, т.е. более устойчивые. Например, в циклогексане наиболее устойчивой является конформация "кресла".



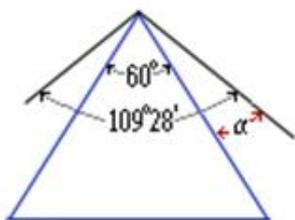
В этой пространственной форме отсутствует угловое напряжение, т.к. все валентные углы имеют нормальные для sp^3 -гибридизованных атомов значения $109^\circ 28'$. Кроме того, каждая пара соседних атомов углерода (фрагмент этана) находится в заторможенной конформации



Свойства циклоалканов

Физические свойства циклоалканов закономерно изменяются с ростом их молекулярной массы. При нормальных условиях циклопропан и циклобутан – газы, циклоалканы $C_5 - C_{16}$ – жидкости, начиная с C_{17} , – твердые вещества. Температуры кипения циклоалканов выше, чем у соответствующих алканов. Это связано с более плотной упаковкой и более сильными межмолекулярными взаимодействиями циклических структур.

Угловое напряжение в циклопропане



$$\alpha = \frac{109^{\circ}28' - 60^{\circ}}{2} = 24^{\circ}44'$$

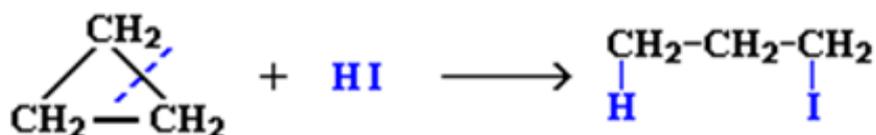
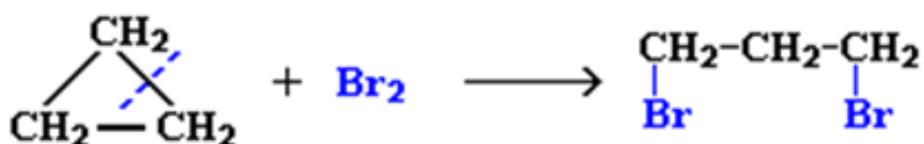
Химические свойства циклоалканов сильно зависят от размера цикла, определяющего его устойчивость. Трех- и четырехчленные циклы (*малые циклы*), являясь насыщенными, тем не менее, резко отличаются от всех остальных предельных углеводородов. Валентные углы в циклопропане и циклобутане значительно меньше нормального тетраэдрического угла $109^{\circ}28'$, свойственного sp^3 -гибризованному атому углерода. Это приводит к большой напряженности таких циклов и их стремлению к раскрытию под действием реагентов. Поэтому циклопропан, циклобутан и их производные вступают в реакции присоединения, проявляя характер ненасыщенных соединений. Легкость реакций присоединения уменьшается с уменьшением напряженности цикла в ряду: циклопропан > циклобутан >> циклопентан.

Наиболее устойчивыми являются 6-членные циклы, в которых отсутствуют угловое и другие виды напряжения.

Малые циклы (C₃ – C₄) довольно легко вступают в реакции гидрирования:

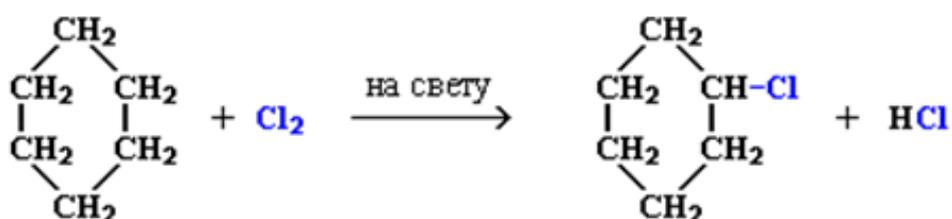


Циклопропан и его производные присоединяют галогены и галогеноводороды:



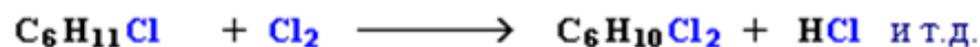
В других циклах (начиная с C₅) угловое напряжение снимается благодаря неплоскому строению молекул. Поэтому для циклоалканов (C₅ и выше) вследствие их устойчивости характерны реакции, в которых сохраняется циклическая структура, т.е. **реакции замещения**.

Хлорирование циклогексана



Циклогексан

Хлорциклогексан



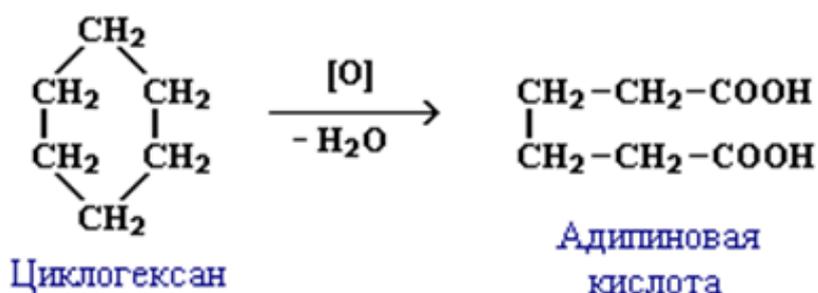
Хлорцикло-
гексан

Дихлорцикло-
гексан

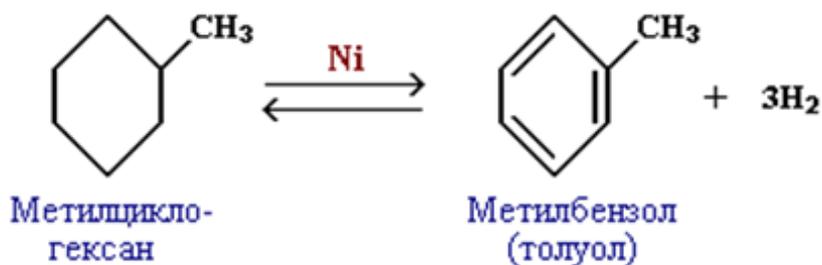
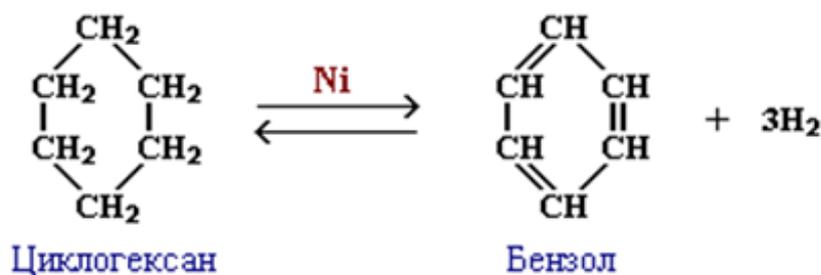
Реакция идет по цепному радикальному механизму (подобно замещению в алканах).

Эти соединения, подобно алканам, вступают также в реакции дегидрирования, окисления в присутствии катализатора и др.

Окисление циклогексана



Дегидрирование циклогексана и его алкильных производных



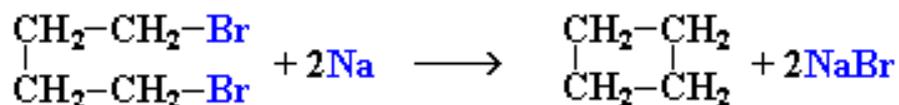
Столь резкое отличие в свойствах циклоалканов в зависимости от размеров цикла приводит к необходимости рассматривать не общий гомологический ряд циклоалканов, а отдельные их ряды по размерам цикла.

Например, в гомологический ряд циклопропана входят: циклопропан C_3H_6 , метилциклопропан C_4H_8 , этилциклопропан C_5H_{10} и т.д.

Получение циклоалканов

1. Циклоалканы содержатся в значительных количествах в нефтях некоторых месторождений (отсюда произошло одно из их названий – *нафтенy*). При переработке нефти выделяют главным образом циклоалканы C_5 - C_7 .

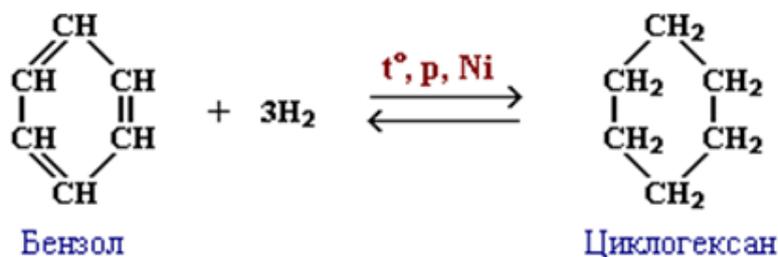
2. Действие активных металлов на дигалогензамещенные алканы (реакция Вюрца) приводит к образованию различных циклоалканов:



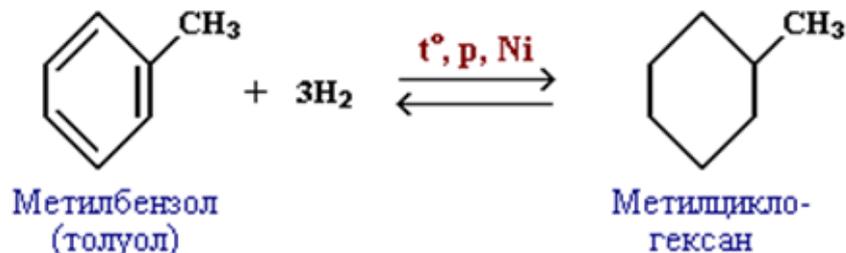
(вместо металлического натрия используется также порошкообразный цинк).

Существуют и другие методы получения циклоалканов.

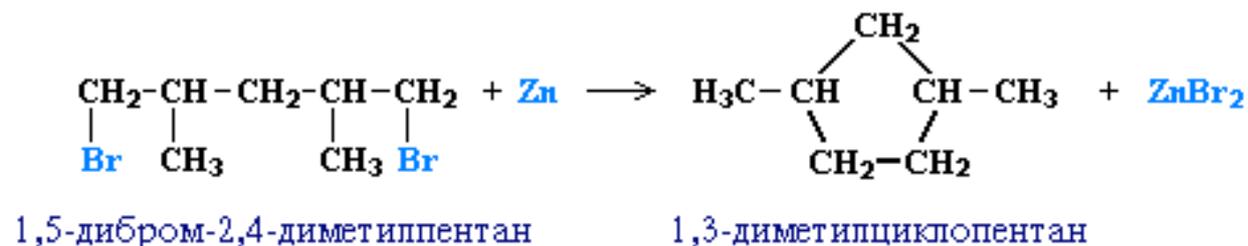
Гидрирование бензола и его гомологов



Так, например, циклогексан и его алкильные производные получают гидрированием бензола и его гомологов, являющихся продуктами нефтепереработки.



Строение образующегося циклоалкана определяется структурой исходного дигалогеналкана. Этим путем можно получать циклоалканы заданного строения. Например, для синтеза 1,3-диметилциклопентана следует использовать 1,5-дигалоген-2,4-диметилпентан:



Контрольные вопросы

1. Укажите общую формулу циклоалканов.
2. Сколько структурных изомеров циклоалканов соответствует молекулярной формуле C_5H_{10} ?
3. Сколько пространственных изомеров имеет 1,2-диметилциклобутан?
4. С какими реагентами взаимодействуют а) циклопропан; б) циклогексан.
5. Какие соединения образуются в реакции хлорирования: а) циклопропана; б) циклогексана?
6. Какие соединения образуются при действии металлического натрия на 1,4-дихлорпентан?
7. Составьте уравнение реакции взаимодействия металлического натрия с 2,4-дибром-3-метилпентан?

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 4

Решение задач и упражнений по теме: Алкины

Ацетиленовыми (Алкинами) называются углеводороды, в молекулах которых имеются атомы углерода, затрачивающие на соединение с соседними атомами углерода три валентности, т.е. образующие тройную связь. Общая формула гомологического ряда ацетиленовых углеводородов C_nH_{2n-2} . Родоначальником этого ряда является ацетилен $HC\equiv CH$. От ацетилена замещением в его молекуле атома водорода на алкилы (радикалы предельных углеводородов) выводится гомологический ряд углеводородов с одной тройной связью (алкины). Историческое название в этом ряду имеет только ацетилен.

В рациональной номенклатуре гомологи ацетилена рассматриваются как производные ацетилена. Поэтому названия ацетиленовых углеводородов по этой номенклатуре производятся от названия алкинов с добавлением слова «ацетилен»:



$\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-CH}_3$	Диметилацетилен, (бутин-2)
$\text{CH}\equiv\text{C-CH}_2\text{-CH}_2\text{CH}_3$	Пропилацетилен, (пентин-1)
$\text{HC}\equiv\text{C-CH}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	Изопропилацетилен, (3-метилбутин-1)
$\text{CH}_3\text{-C}\equiv\text{C-CH}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	Метилизопропилацетилен, (4-метилпентин-2)
$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C-C-C}\equiv\text{C-CH}\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \\ \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	Изопропилтретбутилацетилен, (2,2,5-триметилгексин-3)
$\text{CH}_2=\text{CH-C}\equiv\text{CH}$	Винилацетилен, (бутен-3-ин-1)
$\text{CH}\equiv\text{C-CH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2$	Аллилацетилен, (пентен-4-ин-1)

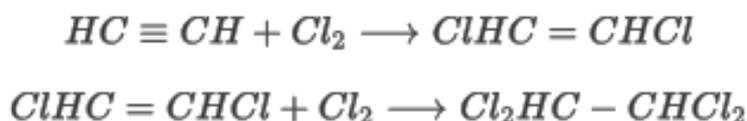
В международной номенклатуре названия ацетиленовых углеводородов производятся от названия алканов с тем же числом углерода в молекуле путем замены окончания «ан» на «ин». Цифра в конце названия указывает номер атома углерода, у которого находится тройная связь. Счет ведется с того конца, к которому ближе тройная связь. В приведенных выше примерах в скобках приведены названия алкинов в международной номенклатуре. Необходимо запомнить название винил-ацетилена $\text{CH}_2=\text{CH-C}\equiv\text{CH}$, важного производного ацетилена, называемого в международной номенклатуре бутенином или бутен-3-ин-1.

Химические свойства алкинов обусловлены наличием в молекулах тройной связи, поэтому алкины преимущественно вступают в реакции электрофильного присоединения A_E . Отличие алкинов от алкенов заключается в том, что реакции присоединения могут протекать в две стадии. На первой стадии идет присоединение к тройной связи с образованием двойной связи, а на второй стадии — присоединение к двойной связи. Реакции присоединения для алкинов протекают медленнее, чем для алкенов. Это объясняется тем, что π -электронная плотность тройной связи

расположена более компактно, чем в алкенах, и поэтому менее доступна для взаимодействия с различными реагентами. Рассмотрим подробнее типы этих реакций.

Реакции присоединения.

1. Галогенирование (присоединение молекулы галогена). Алкин способен присоединить две молекулы галогена (хлора, брома), при этом реакция протекает в две стадии (первая - медленная, вторая - быстрая):

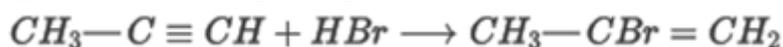


Реакции протекают при обычных условиях без присутствия катализатора. Поэтому алкины, так же, как и алкены, обесцвечивают бромную воду (качественная реакция на кратную связь).

2. Гидрогалогенирование (присоединение галогеноводорода).

Реакция присоединения галогеноводорода к несимметричным алкинам, в соответствии с электрофильным механизмом, протекает в две стадии, причем на обеих стадиях выполняется *правило Марковникова*, поэтому преимущественно образуются 2,2-дигалогеналканы:

1 стадия - (образование 2-бромпропена):



2 стадия - (образование 2,2-дибромпропана):



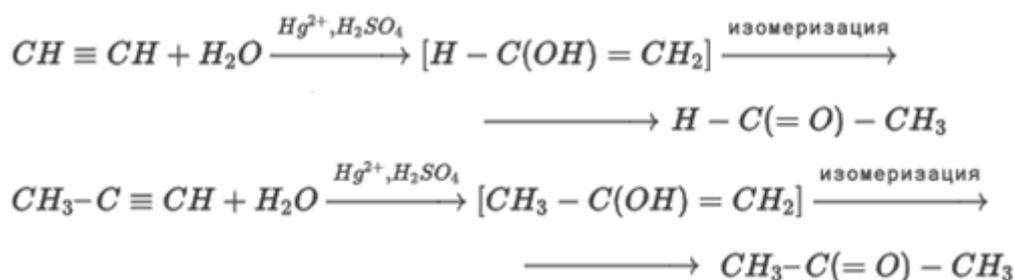
Реакции протекают в присутствии катализаторов - кислот Льюиса ($AlCl_3$, $FeCl_3$, $HgCl_2$). Реакции галогенирования и гидрогалогенирования используются при промышленном производстве тетрахлорэтилена, трихлорэтилена, винилхлорида и др. хлорсодержащих соединений.

3. Гидратация (присоединение воды) алкинов.

Большое значение для промышленного синтеза кетонов имеет реакция присоединения воды (гидратация), которую называют **реакцией Кучерова**. Реакцию проводят в присутствии солей ртути (II). В результате реакции на первой стадии происходит присоединение молекулы воды в соответствии с правилом Марковникова и образуется

промежуточный неустойчивый продукт - **енол**, то есть непредельный спирт, в котором гидроксильная группа находится непосредственно у атома углерода при двойной связи. В момент образования енолы изомеризуются в более стабильные карбонильные соединения (альдегиды или кетоны) за счет переноса протона от гидроксильной группы к соседнему атому углерода при двойной связи. При этом π -связь между атомами углерода разрывается, и образуется π -связь между атомом углерода и атомом кислорода. Причиной изомеризации является большая прочность двойной связи $C=O$ по сравнению с двойной связью $C=C$.

Конечными продуктами гидратации ацетиленов является уксусный альдегид, а других замещенных алкинов - кетоны:

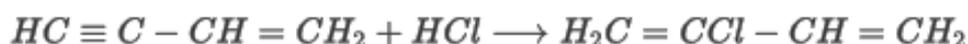


4. Реакции полимеризации

4.1. **Димеризация.** В присутствии катализаторов алкины могут реагировать друг с другом, причем, в зависимости от условий, образуются различные продукты. Так, под действием солей одновалентной меди $CuCl$ в водном растворе ацетилен димеризуется, образуя винилацетилен:



Винилацетилен обладает большой реакционной способностью: присоединяя хлороводород, он образует хлоропрен:



который при полимеризации образует искусственный каучук:

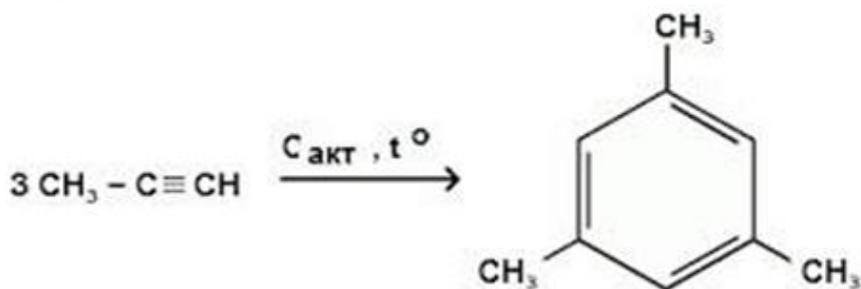


4.2. **Тримеризация.** При пропускании ацетилена над активированным углем образуется смесь продуктов, одним из которых является бензол. Таким образом, бензол является продуктом тримеризации -

присоединения и одновременной циклизации, протекающей через образование неустойчивого переходного комплекса:



Эта реакция лежит в основе подтверждения количественного и качественного состава молекулы бензола. В аналогичные реакции тримеризации могут вступать также и ближайшие гомологи ацетилена, например - пропин.



В этом случае при тех же условиях в результате тримеризации образуется 1,3,5-триметилбензол

5. Окисление алкинов

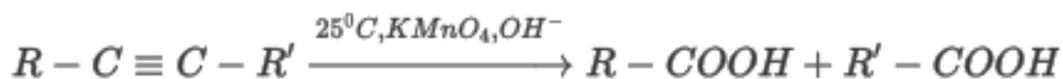
5.1. Горение (жесткое окисление). Ацетилен и другие алкины горят в кислороде с выделением очень большого количества теплоты, то есть реакция является экзотермической:



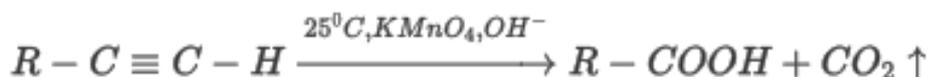
На этой реакции основано действие кислород-ацетиленовой горелки, пламя которой имеет очень высокую температуру (более 3000°C), что позволяет использовать ее для резки и сварки металлов.

5.2. Окисление неорганическими окислителями (мягкое окисление). Алкины, как и алкены, обесцвечивают подкисленные растворы перманганата калия, при этом происходит разрушение кратной связи и продуктами окисления являются, в зависимости от

условий, карбоновые кислоты (KMnO₄ в кислой среде) или их соли (KMnO₄ в нейтральной или щелочной среде). В общем виде уравнение реакции можно записать следующим образом:

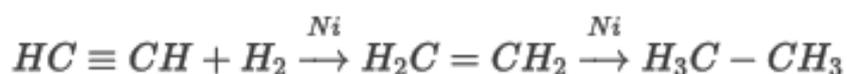


Первичный атом углерода в алкинах с концевой тройной связью окисляется до углекислого газа:

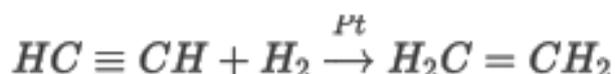


6. Восстановление алкинов

В присутствии металлических катализаторов (никеля) алкины восстанавливаются путем последовательного присоединения молекул водорода, превращаясь сначала в алкены, а затем в алканы:



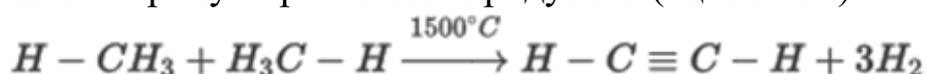
При использовании платинового катализатора алкины восстанавливаются лишь до алкенов:



Получение алкинов

Получение ацетилена

1. **Метановый способ (пиролиз метана, электрокрекинг метана).** Нагревание метана до температуры 1500°C без доступа воздуха (или в присутствии воздуха и паров воды) приводит к образованию ацетилена. Данная реакция - эндотермическая, то есть происходит с поглощением тепла, поэтому (в соответствии с принципом Ле-Шателье) повышение температуры приводит к смещению химического равновесия в сторону образования продуктов (ацетилена):

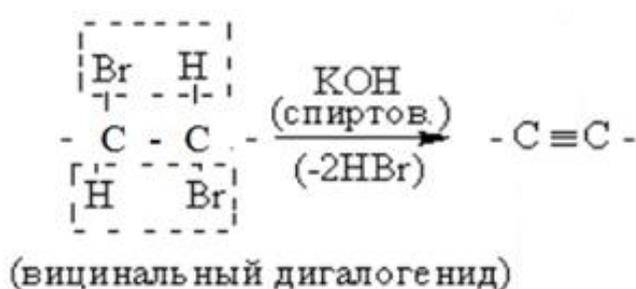


На выходе газовую смесь необходимо быстро охладить, чтобы предотвратить разложение образовавшегося ацетилена. Такой метод относится к промышленным способам получения ацетилена.

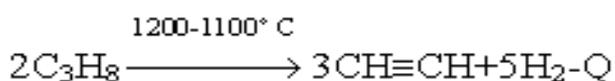
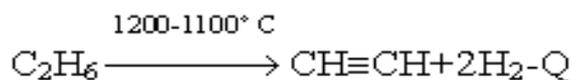
2. **Карбидный способ.** Давно известным и достаточно удобным способом получения ацетилена является гидролиз карбида кальция. В свою очередь, карбид кальция получают взаимодействием оксида кальция, образовавшегося при обжиге (термическом разложении) карбоната кальция, с углем:



3. **Дегидрогалогенирование** дигалогенпроизводных алканов (например, 1,1- или 1,2-дибромэтана) в спиртовом растворе щелочи относится к лабораторным методам:



3. **Дегидрирование этана и этилена.** Термическое дегидрирование этана при 550-650 °С приводит к образованию этилена, при температурах свыше 800 °С - ацетилена. Процесс дегидрирования этана подчиняется тем же закономерностям, что и пиролиз, поэтому для его осуществления необходимо поддерживать высокую температуру и низкое давление.



Применение алкинов

Алкины являются сырьем для производства большого количества органических соединений и материалов: альдегидов, кетонов, растворителей (тетрагалогенэтанов), исходных веществ для получения синтетических каучуков, поливинилхлорида и других полимеров.

Наиболее широко используется ацетилен.

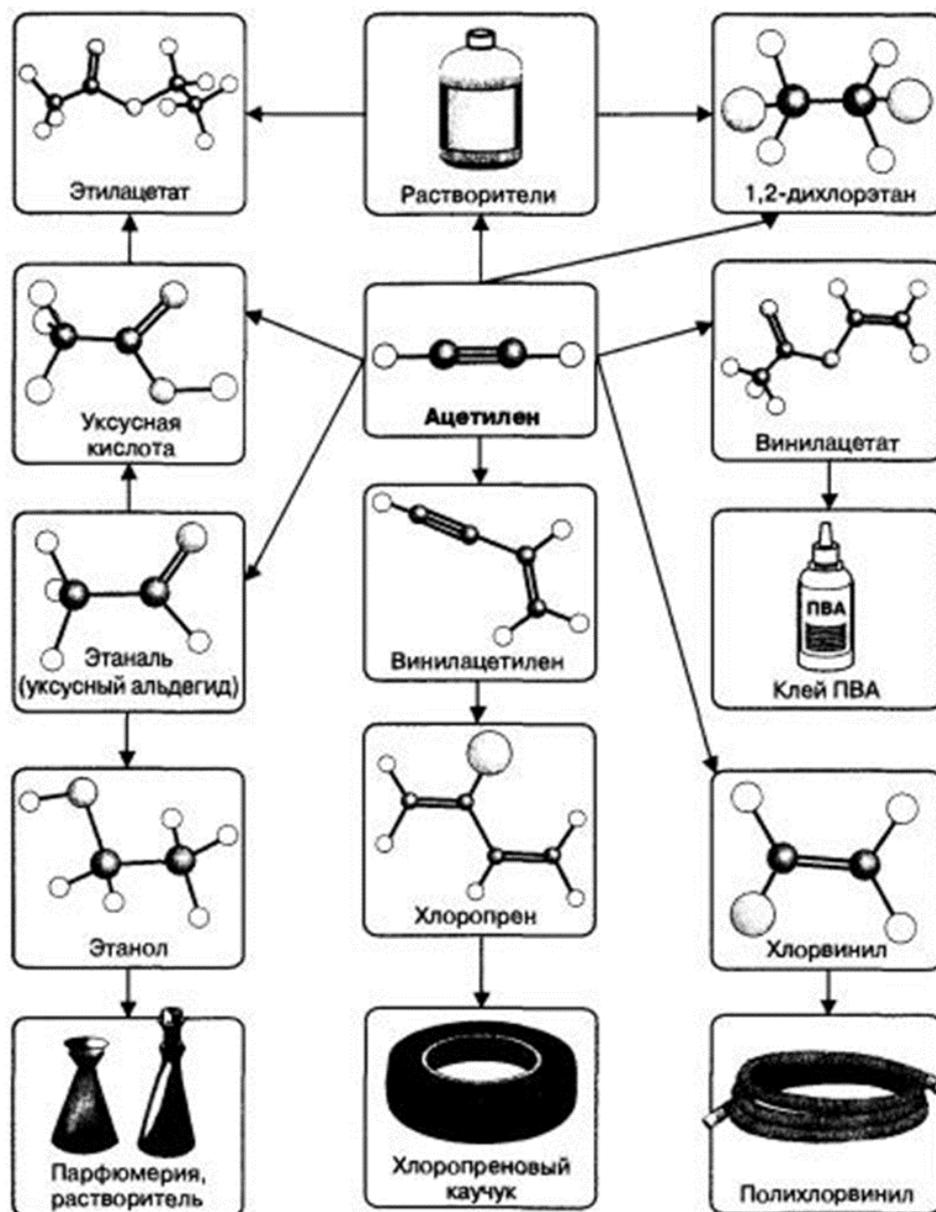


Рис. 1.1. Сферы применение ацетилена

Помимо применения в промышленности, ацетилен также применяют в газовых ацетиленовых горелках в смеси с кислородом. Температура ацетиленового пламени может достигать 3000 °С, поэтому такие горелки используют для сварки и резки металлов.



Рис. 1.2. Применение ацетилена для сварки и резки металлов

Контрольные вопросы.

1. Какие вещества относятся к углеводородам ряда ацетилена?
2. Напишите схемы реакций бромирования ацетилена, метилацетилена, Укажите, в каких реакциях необходимо использовать катализатор (и какой)?
3. Напишите схему получения ацетилена из карбида кальция.
4. Напишите схемы реакций окисления ацетилена раствором перманганата калия
5. Напишите схемы реакций гидробромирования ацетилена и метилацетилена.
6. Какая изомерия характерна для алкинов?
7. Опишите получение ацетилена в лабораторных и промышленных условиях.

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 5

Решение задач и упражнений по теме: Алкадиены

Алкадиены – ненасыщенные углеводороды, содержащие две двойные связи. **Общая формула алкадиенов** C_nH_{2n-2} .

По взаимному расположению двойных связей все алкадиены подразделяют на: **кумулярованные** (связи находятся в положениях 1 и 2) (1), **сопряженные** (двойные связи расположены через одну одинарную связь) (2) и **изолированные** (две двойные связи разделяет больше, чем одна одинарная связь –C-C-) (3):

$CH_2 = C = CH_2$ пропADIен -1,2 (1);

$CH_3-CH = CH-CH = CH_2$ пентадиен – 1,3 (2);

$\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH} = \text{CH}-\text{CH}_3$ гептадиен -1,5 (3).

В молекулах алкадиенов атомы углерода находятся в sp^2 гибридизации. Атом углерода, связанный двойными связями с двух сторон, имеющийся в составе кумулированных алкадиенов, находится в sp -гибридизации.

Для всех алкадиенов, начиная с пентадиена, характерна изомерия углеродного скелета (1) и изомерия положения двойных связей (2); для алкадиенов, начиная с пентадиена — 1,3, характерная цис-транс изомерия. Поскольку общая формула алкадиенов совпадает с формулой для алкинов, следовательно, между этими классами соединений возможна межклассовая изомерия (3).

$\text{CH}_2 = \text{C} = \text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ пентадиен – 1,2 ;

$\text{CH}_2 = \text{C} = \text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3$ 3-метилбутадиен – 1,2 (1).

$\text{CH}_2 = \text{C} = \text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ пентадиен – 1,2 ;

$\text{CH}_3-\text{CH} = \text{CH}-\text{CH} = \text{CH}_2$ пентадиен – 1,3 (2).

$\text{CH}_2 = \text{C} = \text{CH}_2$ пропандиен -1,2 ;

$\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ пропин (3).

Физические свойства алкадиенов

Низшие диены — бесцветные легкокипящие жидкости. 1,3-Бутадиен и аллен (1,2 — пропандиен) — легко сжижающиеся газы, обладающие неприятным запахом. Высшие диены представляют собой твердые вещества.

Получение алкадиенов

Основные способы получения алкадиенов – дегидрирование алканов (1),

реакция Лебедева (2), дегидратация гликолей (3), дегалогенирование дигалогенпроизводных (4) алкенов и реакции перегруппировки (5):

$\text{H}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CH} = \text{CH}_2$ (1);

$2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CH} = \text{CH}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$ (2);

$\text{CH}_3-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH} \rightarrow \text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CH} = \text{CH}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ (3);

$\text{CH}_2 = \text{C}(\text{Br})-\text{CH}_2-\text{Br} + \text{Zn} \rightarrow \text{CH}_2 = \text{C} = \text{CH}_2 + \text{ZnBr}_2$ (4);

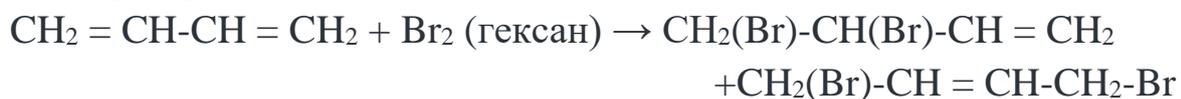
$\text{HC}\equiv\text{C}-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3 + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_2 = \text{C} = \text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_3$ (5).

Основная сфера использования диенов и их производных – это производство каучука.

Химические свойства алкадиенов

Для алкадиенов характерны реакции, протекающие по механизмам электрофильного и радикального присоединения, причем, наиболее реакционноспособными являются сопряженные алкадиены.

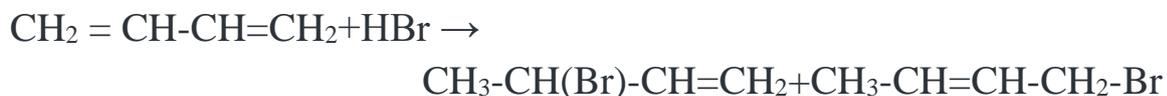
Галогенирование. При присоединении к алкадиенам хлора или брома образуются тетрагалогеноалканы, причем, возможно образование продуктов как 1,2-, так и 1,4- присоединения. Соотношение продуктов зависит от условий проведения реакции: типа растворителя и температуры.



При температуре -80°C соотношение продуктов 1,2 – и 1,4 – присоединения – 80/20%; -15°C – 54/46%; $+40^\circ\text{C}$ – 20/80%; $+60^\circ\text{C}$ – 10/90%.

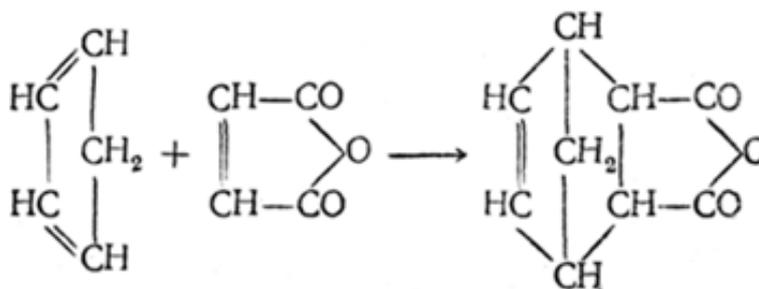
Присоединение галогенов возможно и по радикальному механизму – под действием УФ-излучения. В этом случае также происходит образование смеси продуктов 1,2 – и 1,4 – присоединения.

Гидрогалогенирование протекает подобно галогенированию, т.е. с образованием смеси продуктов 1,2 – и 1,4 – присоединения. Соотношение продуктов в основном зависит от температуры, так, при высоких температурах преобладают продукты 1,2 – присоединения, а при низких — 1,4 – присоединения.



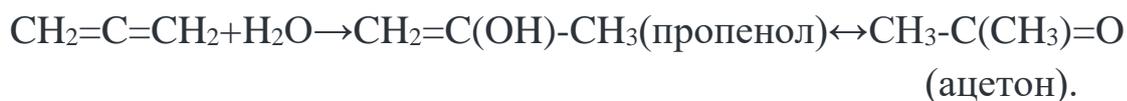
Реакция гидрогалогенирования может протекать в водной или спиртовой среде, в присутствии хлорида лития или в среде CNaI_4 , где NaI – галоген.

Реакции циклоприсоединения (диеновый синтез). В таких реакциях участвуют два компонента – диен и ненасыщенное соединение – диенофил. При этом образуется замещенный шестичленный цикл. Классический пример реакции диенового синтеза – реакция взаимодействия бутадиена – 1,3 с малеиновым ангидридом:



Гидрирование алкадиенов происходит в условиях жидкого аммиака и приводит к образованию смеси продуктов 1,2 – и 1,4 – присоединения:
 $\text{CH}_2 = \text{CH}-\text{CH} = \text{CH}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2 + \text{CH}_3-\text{CH} = \text{CH}-\text{CH}_3$.

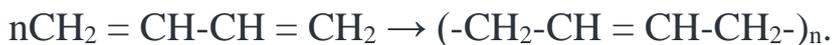
Кумулированные алкадиены способны вступать в *реакции гидратации* в кислой среде, т.е. присоединяют молекулы воды. При этом происходит образование неустойчивых соединений – енолов (непредельные спирты), для которых характерно явление кето-енольной таутомерии, т.е. енолы практически сразу же переходят в форму кетонов и обратно:



Реакции изомеризации алкадиенов протекают в щелочной среде при нагревании и в присутствии катализатора – оксида алюминия:



Полимеризация алкадиенов может протекать как 1,2 – или 1,4 – присоединение:



Контрольные вопросы

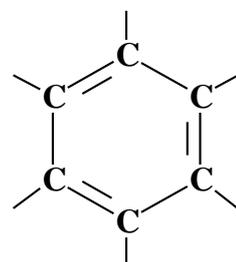
1. Какие органические соединения относятся к диеновым углеводородам?
2. Опишите способы получения диенов?
3. Номенклатура и изомерия диеновых углеводородов?
4. Химические свойства диенов
5. Какие продукты образуются при взаимодействии 2-метилпентадиена-1,3 с бромоводородом? Приведите механизм реакции.

6. Напишите схему реакции взаимодействия пентадиена-1,3 с акрилонитрилом.
7. Напишите схему изопренового каучука стереорегулярного строения. Какова конфигурация макромолекулы?

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 6

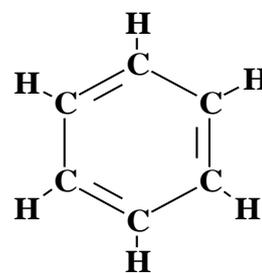
Решение задач и упражнений по теме: Ароматические углеводороды (арены)

Соединениями ароматического ряда (аренами) называются вещества, в молекулах которых содержится особая группировка (одна или несколько) из шести атомов углерода, называемая бензольным ядром или бензольным кольцом:



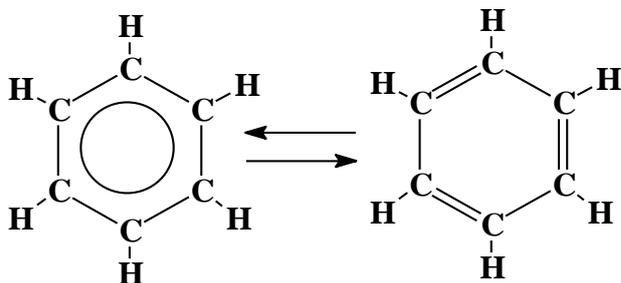
К свободным связям (валентностям) этой группировки могут быть присоединены водород или любые другие группы атомов (одновалентные радикалы, остатки органических соединений). Ароматический ряд объединяет соединения различных классов: углеводороды, гидроксилсодержащие, карбонилсодержащие, карбоксилсодержащие, галоидопроизводные, амины и нитросоединения и др. Таким образом, все важнейшие классы органических веществ при наличии в их структуре бензольного кольца может называть ароматическими соединениями.

Главным представителем ароматических соединений является бензол (бензен) C_6H_6 . Структурно молекула бензола изображается следующим образом:



Следует иметь в виду, что атомы углерода в молекуле бензола образуют правильный плоский шестиугольник, хотя обычно для удобства его рисуют вытянутым. Часто для краткости написания формулы бензола не обозначают группы CH , а иногда не указывают

и чередующиеся двойные связи, заменяя их кольцом внутри шестиугольника:

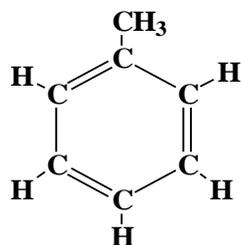


Как видно из структурной формулы, бензол и его гомологи являются непредельными углевододами. Общая формула гомологов бен-зольного ряда – C_nH_{2n-6} . Из этой формулы

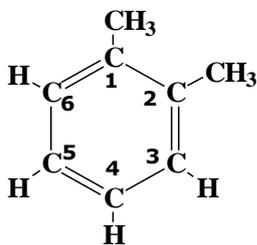
путем замены атомов водорода на радикалы или другие группы атомов выводится гомологический ряд бензола.

Теория строения предусматривает существование только одного соединения с формулой бензола C_6H_6 , а также только одного его ближайшего гомолога формулой C_7H_8 (толуол, метилбензол). Далее может уже существовать несколько изомеров.

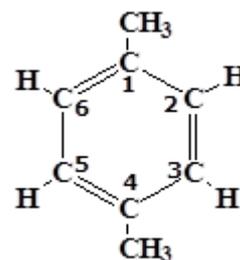
Так, существует четыре углеводорода C_8H_{10} с бензольным кольцом (в скобках указано название в международной номенклатуре):



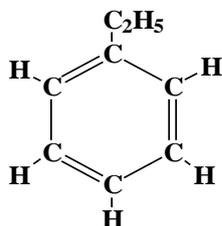
толуол,
метилбензол



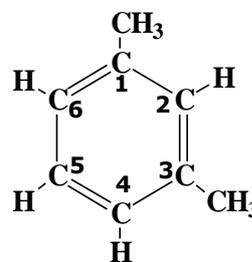
орто-ксилол
(1,2-диметилбензол)



пара-ксилол
(1,4-диметилбензол)



этилбензол

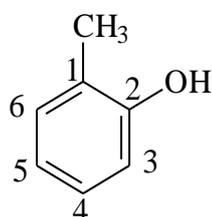


мета-ксилол
(1,3-диметилбензол)

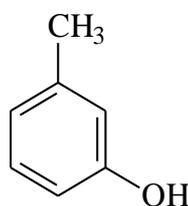
Для удобства атомы углерода бензольного кольца нумеруют, начиная с одного из заместителей, как показано в приведенных

структурных формулах. Два радикала могут занимать в структурной формуле три различных положения, называемые «орто» (1,2), «мета» (1,3), «пара» (1,4). Отсюда и названия орто-ксилол, мета-ксилол, пара-ксилол. Приставки «орто», «мета», «пара», часто обозначают сокращенно: о-ксилол, м-ксилол, п-ксилол.

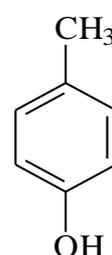
В международной номенклатуре названия углеводородов ряда бензола составляют из названий радикалов боковых цепей с добавлением окончания «бензол». Местоположение заместителей-радикалов обозначаются цифрами, начиная с меньшего числа углеродных атомов:



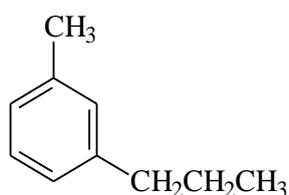
2-гидрокси-метил-бензол;
орто-крезол.



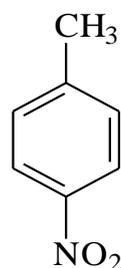
3-гидрокси-метил-бензол;
мета-крезол.



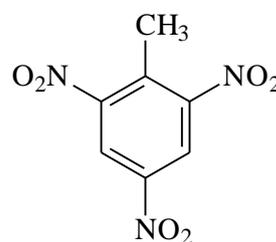
4-гидрокси-метил-бензол;
пара-крезол



1-метил-3-пропилбензол;



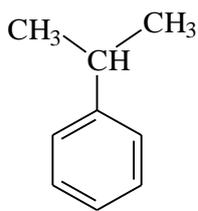
(1-метил-4-нитробензол);
паранитротолуол.



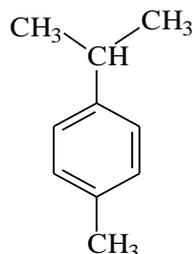
(1-метил-2,4,6-тринитро-бензол)
;2,4,6-тринитротолуол; тротил.

Радикал бензола $-C_6H_5$ иногда называют фенилом, поэтому этилбензол называют еще фенилэтаном, толуол – фенилметаном, пропилбензол – фенилпропаном и т.д.

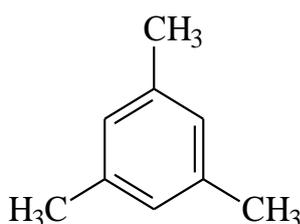
Наряду с названиями, составленными на основании международной номенклатуры, широко применяется эмпирические названия ароматических соединений, например, толуол, ксилол, кумол, цимол, дурул, нафталин:



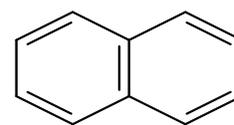
Кумол;
изопропил-
бензол



Цимол;
1-метил-4-
изопропил-
бензол

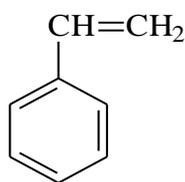


Дурол;
1,3,5-триметил
бензол

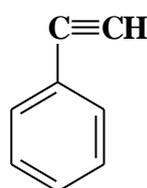


Нафталин

Необходимо знать названия и формулы следующих производных ароматических углеводородов:



Стирол;
винилбензол.



Этинилбензол; фенилацетилен.

Физические свойства

Первые члены гомологического ряда бензола - бензол, толуол, ксилол, этилбензол – бесцветные летучие жидкости с характерным запахом, плотность меньше 1 г/мл. Ароматические углеводороды легче воды и в ней практически не растворяются, однако легко растворяются во многих органических растворителях – спирте, эфире, ацетоне. Сами являются хорошими растворителями органических веществ. Огнеопасны. Бензол токсичен (вызывает заболевание крови – лейкемию). В гомологическом ряду с увеличением молекулярной массы углеводорода увеличиваются его температуры кипения, плавления и плотность. Горят коптящим пламенем.

Химические свойства

Бензольное ядро обладает высокой прочностью. Арены с трудом окисляются и восстанавливаются. Будучи формально ненасыщенными соединениями, они не склонны вступать в реакции присоединения. Для

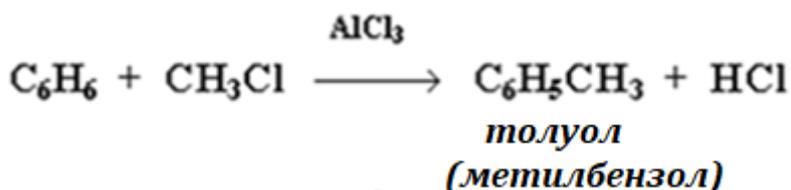
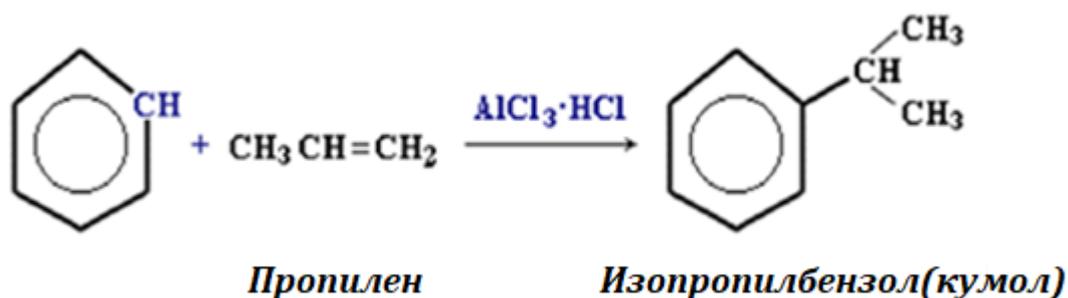
них наиболее характерны реакции, идущие с сохранением ароматической системы, а именно *реакции замещения* атомов водорода связанных с циклом.

Реакции замещения в бензольном кольце.

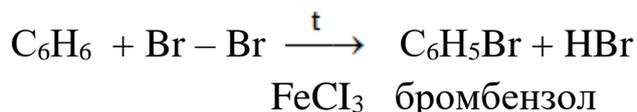
Механизм реакций – электрофильное замещение.

1. **Алкилирование** (реакция Фриделя-Крафтса)- образуются гомологи бензола. Замещение атома водорода в бензольном кольце на алкильную группу происходит под действием алкилгалогенидов или происходит либо в ядре, либо в боковой цепи и образуются галоидопроизводные ароматических соединений. Замещение атома водорода в бензольном кольце на галоген происходит в присутствии катализаторов – безводных AlCl_3 , FeCl_3 :алкенов в присутствии катализаторов (кислот Льюиса).

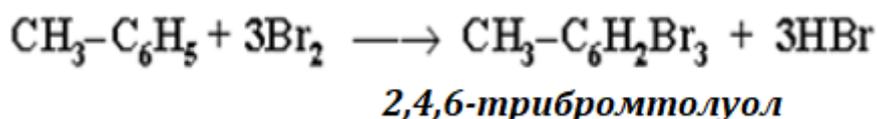
Алкилирование бензола алкенами



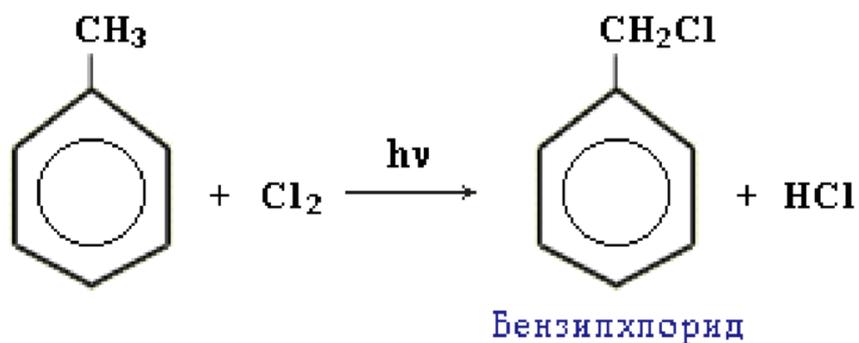
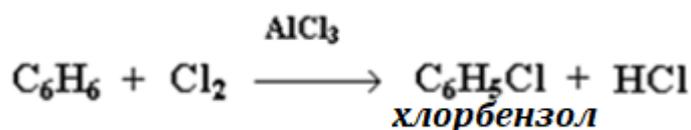
2. **Галогенирование** – Реакции замещения атомов водорода бензольного ядра протекают легче, чем у предельных углеводородов.



При бромировании толуола также замещаются три атома водорода:

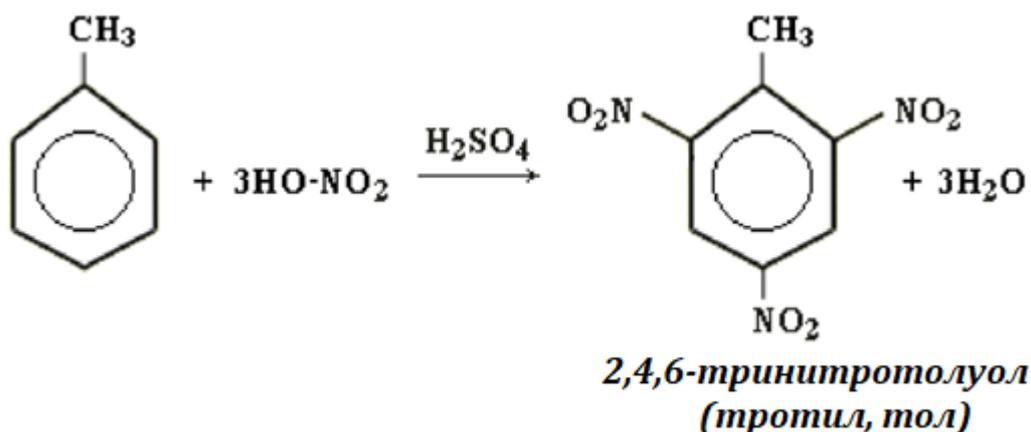


При взаимодействии с хлором в зависимости от условий - другой катализатор AlCl_3



Гомологи бензола (алкилбензолы) $\text{C}_6\text{H}_5\text{-R}$ более активно вступают в реакции замещения по сравнению с бензолом.

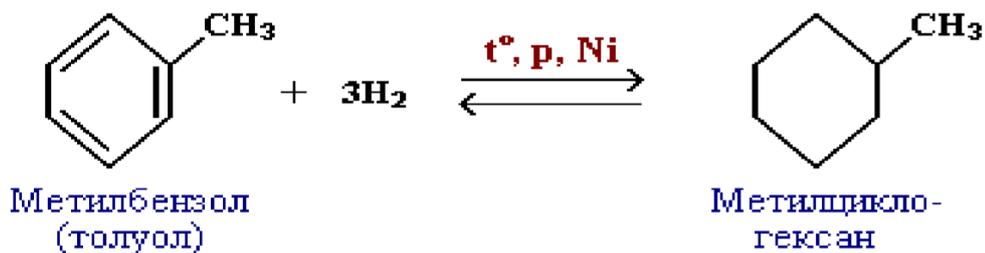
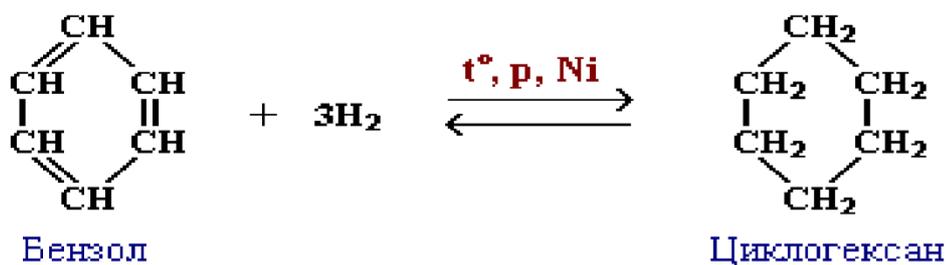
Например, при **нитровании** толуола $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ (70°C) происходит замещение не одного, а трех атомов водорода с образованием 2,4,6-тринитротолуола:



3. Реакции присоединения. Протекают с большим трудом, необходимы условия - повышенная температура, давление, подбор катализаторов, световое облучение.

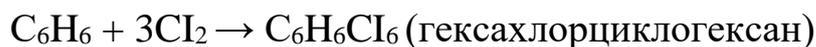
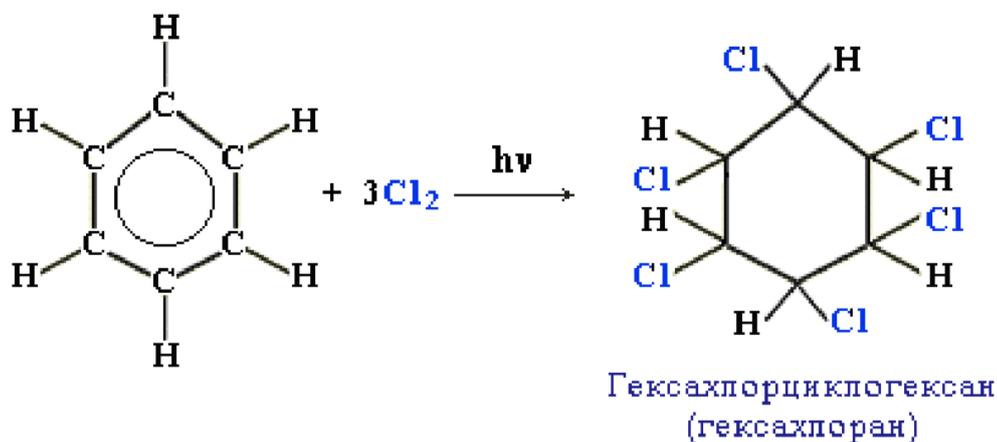
1. Гидрирование. Присоединение водорода к бензолу и его гомологам происходит при повышенной температуре и давлении в присутствии металлических катализаторов.

Гидрирование бензола и его гомологов



2. **Радикальное хлорирование.** В условиях радикальных реакций (ультрафиолетовый свет, повышенная температура) возможно присоединение галогенов к ароматическим соединениям. Практическое значение имеет радикальное хлорирование бензола для получения "гексахлорана" (средство борьбы с вредными насекомыми).

Радикальное хлорирование на свету

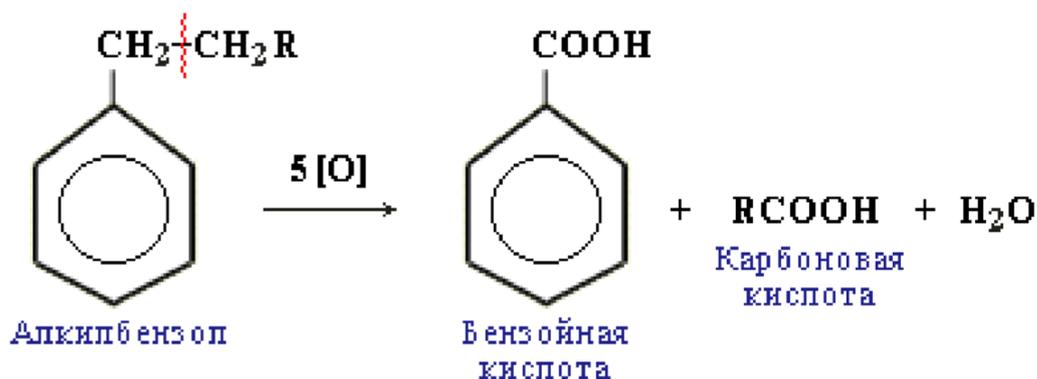


3. Бензол не присоединяет галогеноводороды и воду.

Реакции окисления

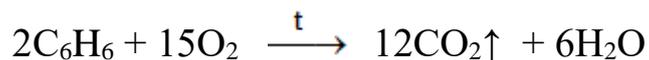
1. Бензол не окисляется даже под действием сильных окислителей (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и т.п.), не обесцвечивает бромную воду. Поэтому он часто используется как инертный растворитель при проведении реакций окисления других органических соединений.

Окисление алкилбензолов



Алкильные группы в алкилбензолах окисляются легче, чем алканы. Это объясняется влиянием бензольного кольца на атомы в боковой цепи.

2. Бензол и его гомологи на воздухе горят коптящим пламенем, что обусловлено высоким содержанием углерода в их молекулах:



Применение

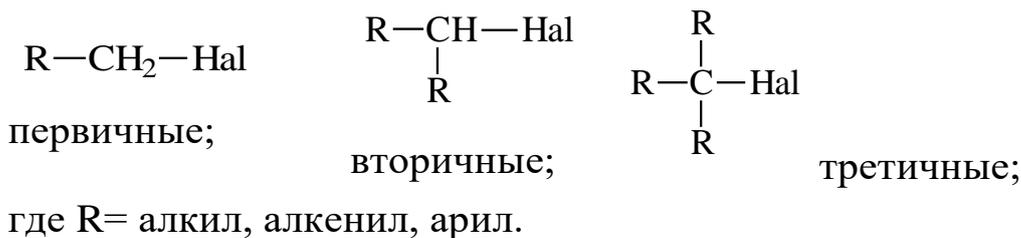
Ароматические углеводороды являются важным сырьем для производства различных синтетических материалов, красителей.

Галоидпроизводные углеводородов

Галоидпроизводными углеводородов – называются такие органические соединения, в которых атомы углерода связаны с одним или несколькими атомами галоида. По числу атомов в молекуле они подразделяются на моногалоидпроизводные, дигалоидпроизводные и полигалоидпроизводные.

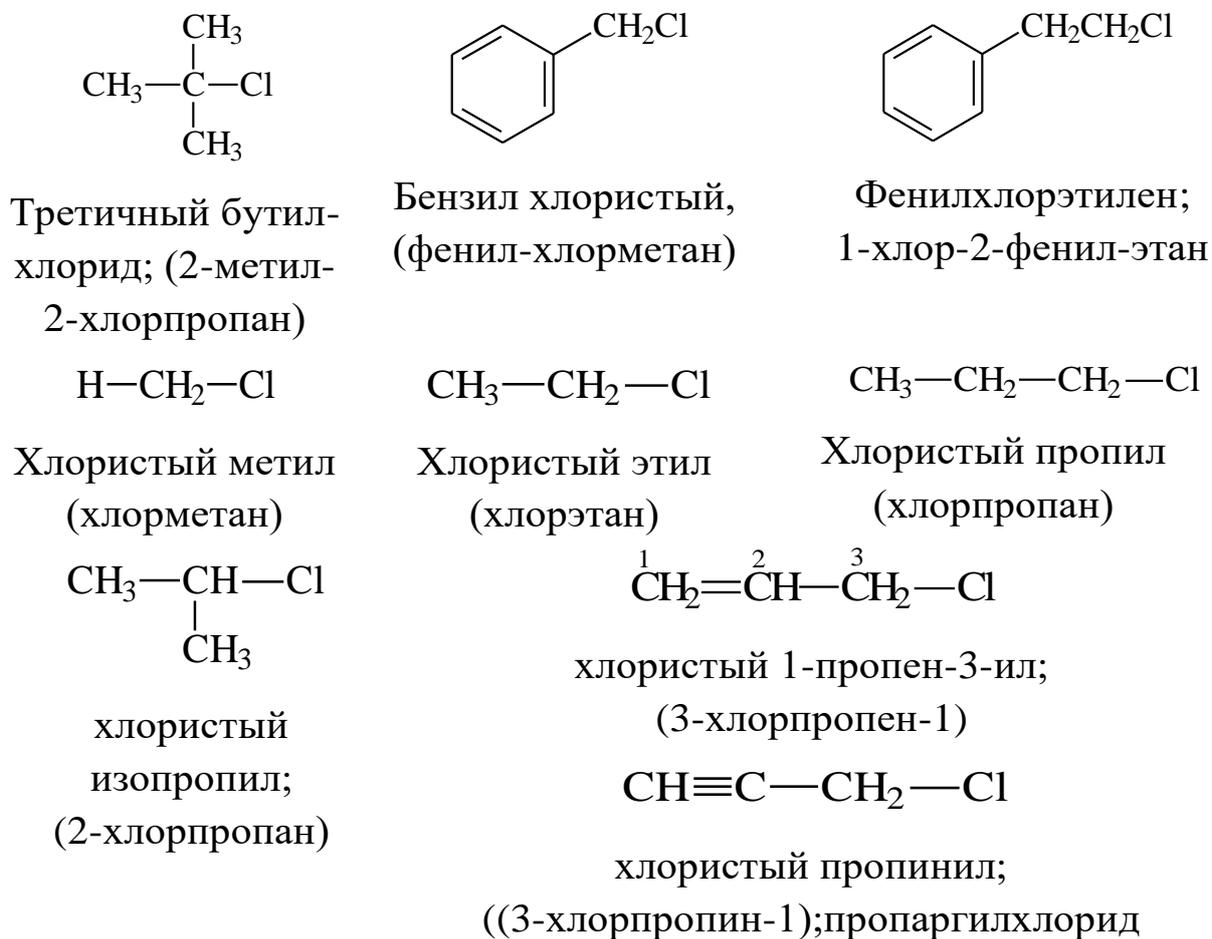
Моногалоидпроизводные предельных углеводородов – называются галоидалкилами. Их общая формула: $C_nH_{2n+1}Hal$, где $Hal = F, Cl, Br, I$.

В зависимости от положения атома галоида, т.е. характера атома углерода, с которым связаны атомы галоидов, различают первичные, вторичные и третичные галоидпроизводные (sp^3 -гибридный атом углерода):

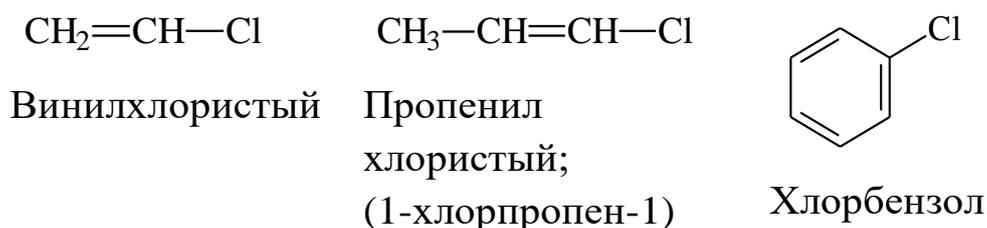


Названия моногалоидопроизводных по рациональной номенклатуре производят от соответствующих радикалов с прибавлением названия заменяющего галоида:

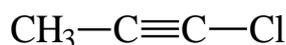
1. У Sp^3 -гибридизированного атома углерода:



2. У Sp^2 -гибридизированного атома углерода:



3. У **Sp**-гибридизированного атома углерода:



Этинил хлористый

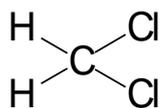
Хлористый пропирил;

(1-хлорпропин-1)

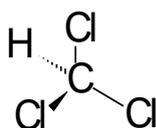
Слова- «вторичный» и «третичный» иногда пишут сокращенно, например: хлористый втор-пропил, хлористый трет-бутил.

В международной номенклатуре наименование моногалогидпроизводных производят от названий соответствующих предельных углеводородов, причем сначала ставится цифра, обозначающая атом углерода, с которым связан галогид, затем название галоида и углеводорода. В приведенных примерах в скобках даны международные название галогидпроизводных углеводородов.

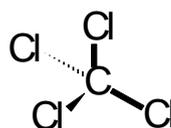
Ди- и полигалогидопроизводные предельных углеводородов могут иметь одинаковые или разные галогиды у одного или разных атомов. Называются такие углеводороды по исторической и международной номенклатурам. Принцип составления названия тот же, что и для моногалогидо-производных, только с добавлением приставок «ди», «три», «тетра» и т.д.:



или CH_2Cl_2
метиленхлорид,
хлористый
метилен,
(дихлорметан)



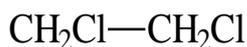
или CHCl_3
хлороформ,
(трихлор-
метан).



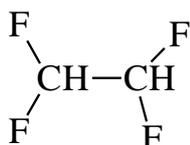
или CCl_4
четыреххлорис-
тый углерод,
(тетрахлор-
метан).



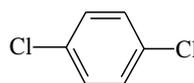
этилиден
дихлористый,
(1,1-дихлор-
этан).



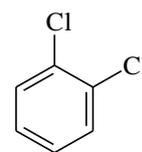
этилен
дихлористый
(1,2-ди-
хлорэтан)



этилен тетра-
фтористый,
(1,1,2,2-тетра-
фторэтан)



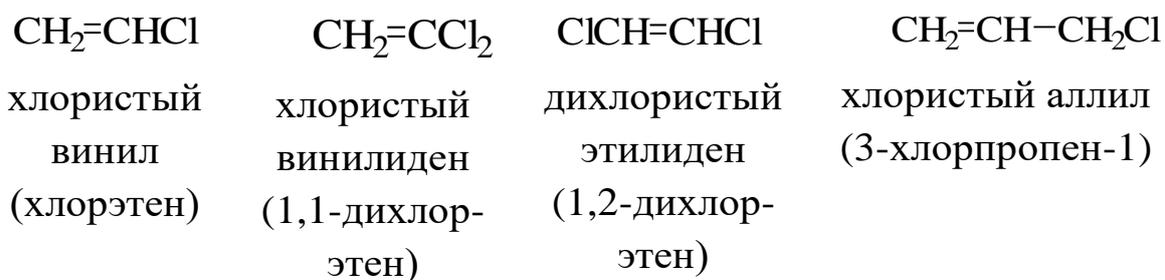
пара-дихлор-
бензол (1,4-
дихлорбензол)



орто-ди-
хлорбензол
(1,2-дихлор-
бензол)

Галоидопроизводные с атомами галоида у одного того же атома углерода называются *геминальными*, у рядом стоящих атомов углерода *вицинальными*.

Номенклатура галоидпроизводных непредельных углеводородов в принципе не отличается от номенклатуры предельных углеводородов:



В скобках даны международные названия соединений.

Важнейшими представителями галоидпроизводных углеводородов являются полифторхлорзамещенные углеводороды на основе метана и этана, называемые хладонами (фреонами), например:



дифтордихлорметан тетрафтордихлорэтан

Для определения углеводородной основы фреона необходимо помнить, что производные метана обозначаются двузначными цифрами, а производные этана – трехзначными. Например: фреон-12 (F-12), фреон-22 (F-22), фреон-114 (F-114). Последняя цифра указывает число атомов фтора, а предпоследняя – водорода, при этом цифра 1 указывает, что в молекуле фреона нет атомов водорода, 2- один атом водорода, 3- два атома, например:



Галоидопроизводные предельных углеводородов, в которых атомы водорода заменены полностью или частично атомами галогена являются химически активными ингибиторами в пламени. Наиболее эффективными и удобными для применения являются бром- и фторпроизводные метана и этана: трифторбромметан (CF_3Br), дифторхлорбромметан (CF_2ClBr), тетрафтордибромэтан ($\text{C}_2\text{F}_4\text{Br}_2$), дифтордибромметан (CF_2Br_2), бромистый этил ($\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$) и бромистый метилен (CH_2Br_2).

Эти соединения (кроме бромистого этила и бромистого метилена) имеют и торговые наименования: за рубежом – галоны. Каждый галлон характеризуется набором цифр. По зарубежной номенклатуре номер галлона составляется следующим образом: первая цифра – число атомов углерода, вторая – атомов фтора, третья – атомов хлора, четвертая – атомов брома и пятая – атомов йода. Число атомов водорода определяется недостающим числом валентных связей.

Контрольные вопросы

1. Какие соединения называются ароматическими?
2. Общая формула Аренов.
3. Химические свойства бензола.
4. Укажите гомологи бензола.
5. Применение бензола и его гомологов.
6. Напишите схемы реакций окисления раствором перманганата калия толуола.
7. Напишите схемы реакций окисления этилбензола раствором перманганата калия.

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 7

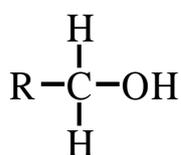
Решение задач и упражнений по теме: Спирты

Спиртами или **алкоголями** называют гидроксильные производные углеводородов, т.е. углеводороды содержащие гидроксильную группу $-\text{OH}$. В зависимости от того с каким радикалом соединена гидроксильная группа, спирты бывают

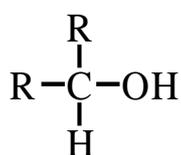
предельные и непредельные. По числу гидроксильных групп, замещающих атомы водорода в углеводородах, спирты называются одно-, двух- и многоатомными. Предельные одноатомные спирты имеют общую формулу $C_nH_{2n+1}OH$. Первые два представителя одноатомных спиртов имеют исторически сложившиеся названия: метиловый спирт называют *древесным*, а этиловый – *винным*.

По рациональной номенклатуре названия спиртов производится от названий соответствующих радикалов с добавлением слова «спирт».

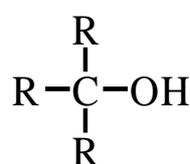
В зависимости от того, при каком углеродном атоме (первичном, вторичном или третичном) стоит гидроксильная группа, рациональная номенклатура различает первичные, вторичные и третичные спирты:



первичный

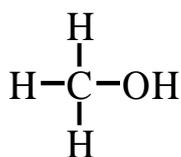


вторичный



третичный

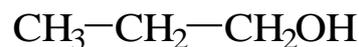
В более сложных случаях эта номенклатура рассматривает спирты как производные метилового спирта, называемого **карбинолом**, в котором один или несколько атомов водорода при углеродном атоме замещены на различные радикалы, а названия спиртов строятся аналогично названиям углеводородов:



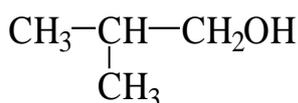
метиловый спирт,
карбинол, метанол



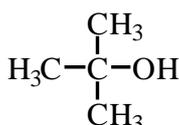
этиловый спирт,
этанол,
метилкарбинол.



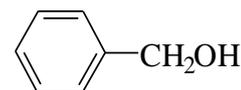
пропиловый спирт,
этилкарбинол,
пропанол.



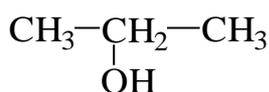
изобутиловый спирт,
изопропилкарбинол



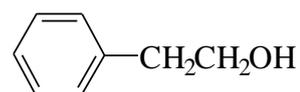
третичный
бутиловый спирт,
триметилкарбинол



фенилкарбинол,
бензиловый спирт,
фенилметанол.

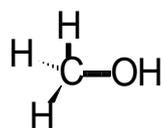


изопропиловый спирт,
вторичный пропиловый спирт,
диметилкарбинол



фенилэтанол,
бензилкарбинол.

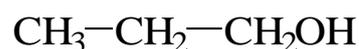
По международной номенклатуре к названию предельного углеводорода добавляется окончание «ол» и цифрой в конце указывается номер атома углерода, при котором стоит гидроксил. Нумерация располагается так, чтобы гидроксил имел самый малый из возможных номеров, т.е. нумерация ведется со стороны **ОН-группы**. Однако при наличии разветвлений цепи счет углеродных атомов начинается с того конца цепи, к которому ближе разветвление. Например:



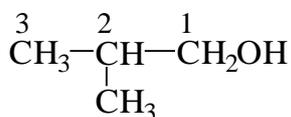
или CH_3OH
Метанол



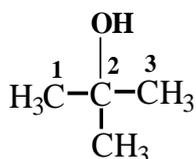
Этанол,



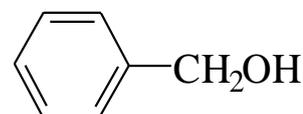
Пропанол.



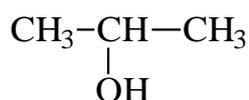
2-метилпропанол-1



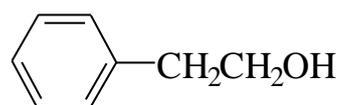
2-метилпропанол-2



фенилметанол



пропанол-2

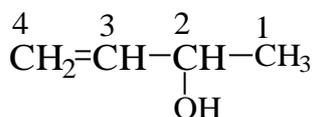


2-фенилэтанол-1

Непредельные (ненасыщенные) одноатомные спирты могут быть этиленового, ацетиленового и других рядов. Для названия непредельных одноатомных спиртов используют историческую, рациональную и систематическую номенклатуру:



Аллиловый спирт, винилкарбинол,
(пропенол)



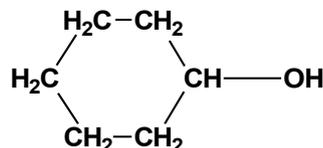
Метилвинилкарбинол, (3-бутен-2-ол)



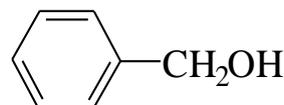
Пропаргиловый спирт, ацетилен-карбинол, (2-пропин-1-ол; пропинол)

В скобках даны названия в систематической номенклатуре. Из других важнейших представителей одноатомных спиртов необходимо знать:

Циклогексанол $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{OH}$

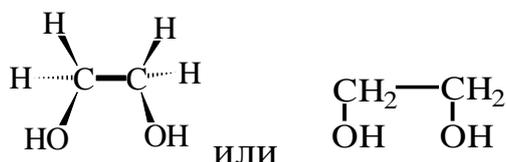


Бензиловый спирт $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OH}$



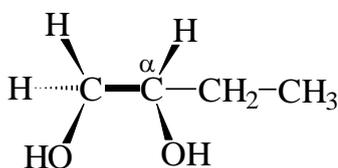
Двухатомные спирты называют **гликолями**. Общая формула непредельных гликолей следующая: $\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{OH})_2$. Обычно гликоли содержат гидроксильные группы у различных атомов углерода, у одного атома углерода две гидроксильные группы не удерживаются, так как в момент образования такие спирты теряют воду и превращаются в альдегид и кетон.

Первым представителем гомологического ряда гликолей (родоначальником) является этиленгликоль (этандиол):

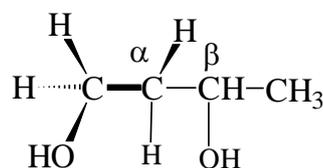


По характеру углеродных атомов, несущих гидроксильные группы, различают гликоли:

-первично-вторичные:

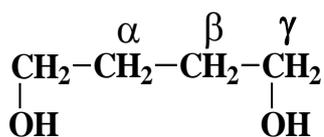


α -бутиленгликоль;
(бутандиол-1,2)

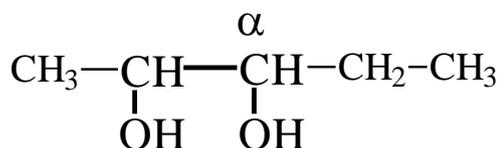


β -бутиленгликоль;
(бутандиол-1,3)

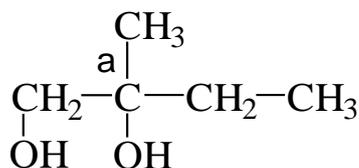
- дупервичные:



γ -бутиленгликоль (бутандиол-1,4)
-двувторичные:



α -амиленгликоль (пентандиол-2,3)
-первично-третичные

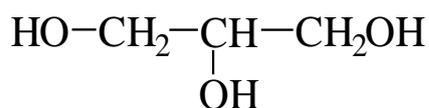


α -изоамиленгликоль
(2-метилбутандиол-1,2)

Названия гликолей по рациональной номенклатуре производят от названий олефинов с тем же числом атомов углерода в молекуле с прибавлением слова «гликоль». Чтобы указать, около каких углеродных атомов находится **ОН** – группы, используются греческие буквы: α -обозначает, что гидроксильные группы находятся у рядом стоящих атомов углерода, β -через один углеродный атом, γ -через два и т.д.

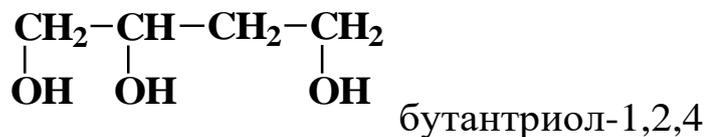
Названия гликолей по международной номенклатуре производится по названию соответствующего углеводорода с тем же числом углеродных атомов с добавлением окончания «диол» и цифр, указывающих положение гидроксильных групп.

В приведенных примерах в скобках указаны названия гликолей в международной номенклатуре. Трехатомные спирты называют глицеринами. Простейший представитель трехатомных спиртов носит исторически сложившееся название – глицерин $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$:



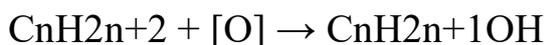
Международное название глицерина – *пропантриол-1,2,3*. остальные трехатомные спирты именуется только по международной номенклатуре: название производится от названий

соответствующих предельных углеводородов с тем же числом углеродных атомов в молекуле с добавлением окончания «триол» и цифр, указывающих положение гидроксильных групп, например:

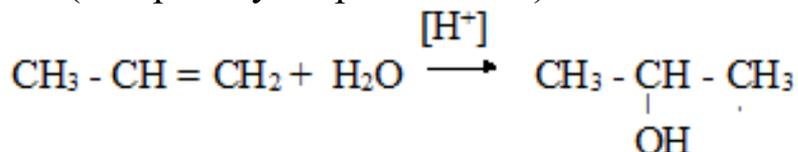


Получение

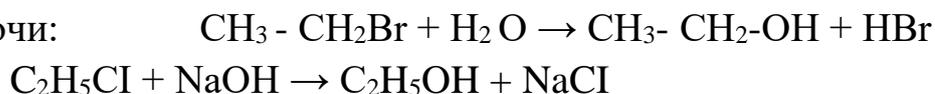
1. Окисление предельных углеводородов



2. Гидратация алкенов, имеющих неразветвлённую цепь углеродных атомов, приводит к образованию вторичных спиртов (по правилу Марковникова):



Гидролиз галогеналканов при нагревании или водным раствором щёлочи:



Химические свойства

Одноатомные спирты имеют нейтральную среду раствора. Химические свойства обусловлены присутствием реакционноспособной группы -ОН.

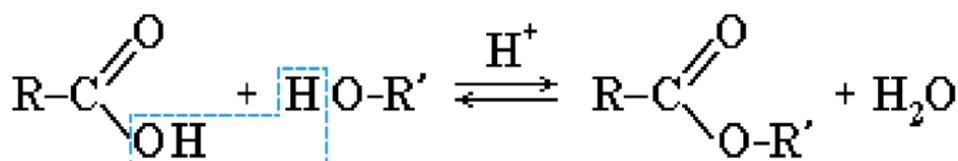
I. Реакции с разрывом связи RO - H

1. Спирты реагируют с щелочными и щелочноземельными металлами, образуя солеобразные соединения - алкоголяты. Со щелочами спирты не взаимодействуют.

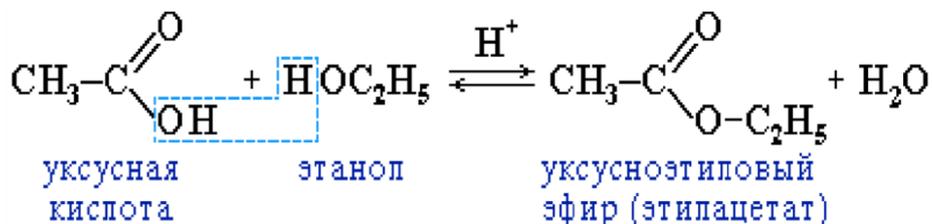
В присутствии воды алкоголяты гидролизуются с выделением спирта и гидроксида металла:



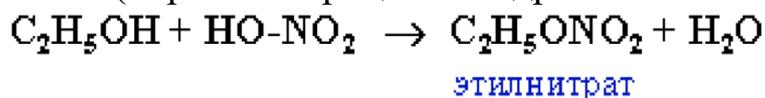
Спирты вступают в реакции с минеральными и органическими кислотами, образуя сложные эфиры (реакция этерификации - ether с латинского "эфир"):



где R - радикал от кислоты, R¹ - радикал от спирта: в сложных эфирах муравьиной кислоты – формиатах R = H. Например:



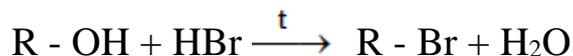
Реакция обратима (обратный процесс – гидролиз сложных эфиров



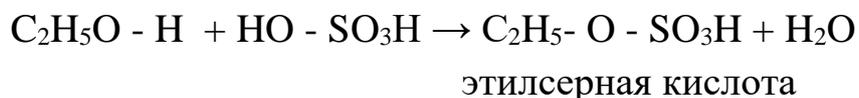
или омыление).

II. Реакции с разрывом связи R - OH

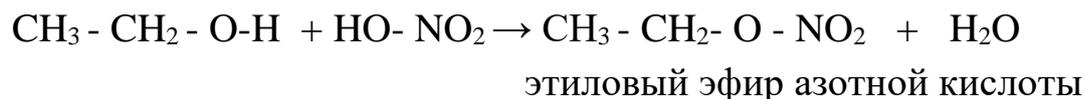
1. С галогеноводородами в присутствии серной кислоты :



2. С концентрированной серной кислотой:

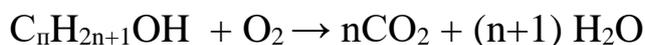


3. С азотной кислотой :

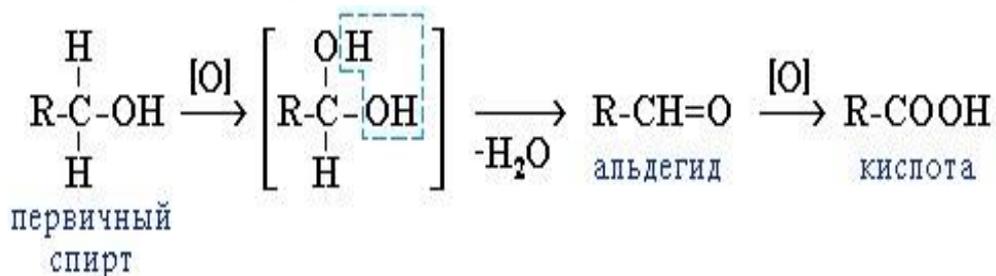


III. Реакции окисления

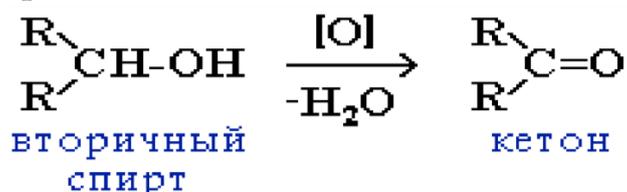
1. Спирты горят синеватым пламенем:



2. При действии окислителей : а) первичные спирты превращаются в альдегиды (или в карбоновые кислоты)



б) вторичные спирты окисляются до кетонов

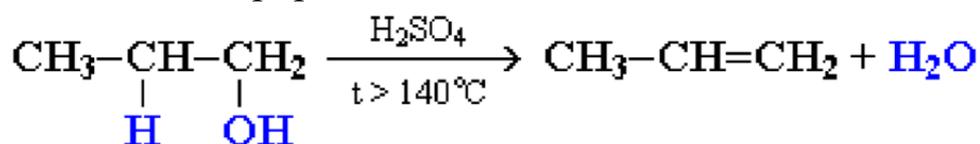


в) третичные спирты устойчивы к действию окислителей.

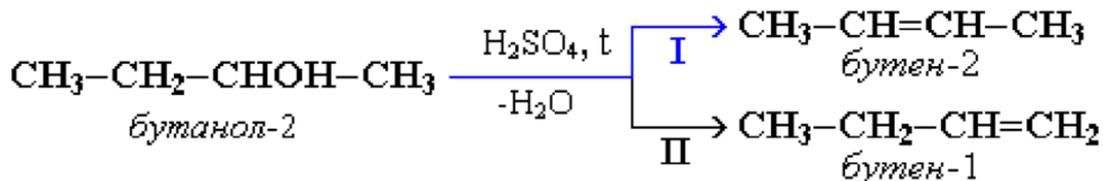
IV. Реакция дегидратации спиртов

Отщепление воды от молекул спирта (дегидратация спиртов) в зависимости от условий происходит как **внутримолекулярная** или **межмолекулярная** реакция.

1. **Внутримолекулярная** дегидратация спиртов ведёт к образованию алкенов. Реакция протекает при нагревании выше 140⁰С в присутствии концентрированной кислоты:

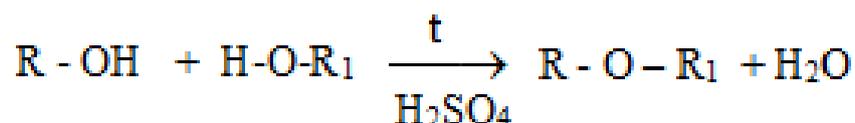


В тех случаях, когда возможны 2 направления реакции, например:

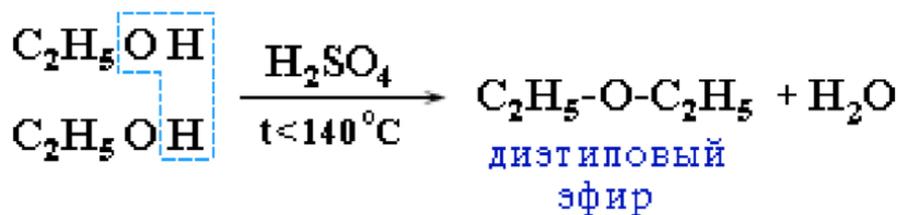


Дегидратация идёт преимущественно в направлении 1, т.е. **по правилу Зайцева** - при отщеплении воды от молекул вторичных и третичных спиртов атом водорода отрывается от соседнего наименее гидрогенизированного атома углерода, образующийся алкен содержит наибольшее число заместителей при двойной связи.

2. **Межмолекулярная** дегидратация спиртов происходит при температуре ниже 140⁰С с образованием простых эфиров:

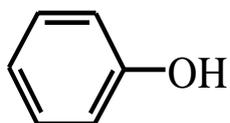


R и R₁ - радикалы, могут одинаковыми и разными.



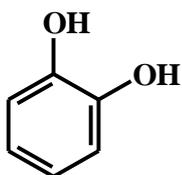
Ароматические спирты - Фенолы

Фенолами называют органические соединения, содержащие гидроксильные группы (ОН), связанные с атомами углерода бензольного ядра. Простейший представитель этой группы – гидроксильное производное бензола называется *фенолом* (гидроксибензол):

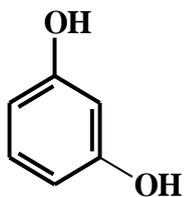


Фенол еще называют карболовой кислотой, оксибензолом, бененолом. «**фенол**» и «**карболовая кислота**» - это исторические (тривиальные названия, а «**оксибензол**» и «**бененол**» современные, указывающие на то, что соединение является производными бензола. В зависимости от количества гидроксильных групп фенолы, как и спирты, разделяются по атомности: одноатомные, двухатомные и т.д. до шестиатомных.

Многоатомные фенолы также имеют исторические и международные названия:



орто-изомер
пирокатехин,
(1,2-диоксибензол)

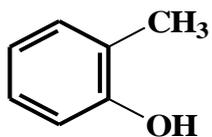


мета-изомер
резорцин,
(1,3—диокси-
бензол)

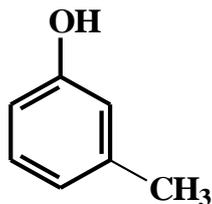


пара-изомер
гидрохинон,
(1,4—диоксибензол)

В скобках даны международные названия изомеров двухатомного фенола. Важными представителями фенолов являются:



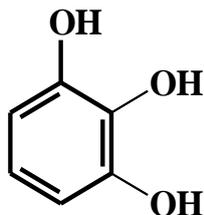
орто-крезол,
2-окситолуол



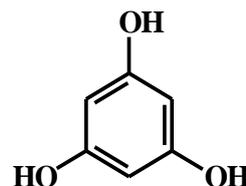
мета-крезол,
3-окситолуол



пара-крезол,
4-окситолуол

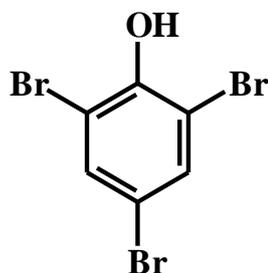


Пирогаллол
(1,2,3-триокси-бензол)



Флороглюцин
(1,3,5-триокси-бензол)

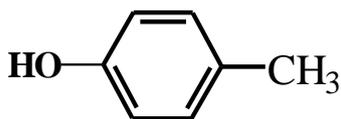
Международные названия фенолов складываются из названий функциональных групп, цифр, указывающих их местоположение и слова «бензол». Иногда вместо слова «бензол» добавляют слово «фенол», не указывая оксигруппу:



2,4,6-трибромфенол

В некоторых случаях можно встретить и другие международные названия фенолов.

Например, пара-крезол 4-метилфенол.



Можно назвать в международной номенклатуре, 4-окситолуолом и 4-метилбензолом.

Применение предельных одноатомных спиртов

Метанол является основой для производства формальдегида, некоторых лекарственных веществ. Кроме того, он служит

растворителем лаков и красок. Наибольшее применение имеет этиловый спирт. В больших количествах его используют при производстве синтетического каучука. Этанол является растворителем и исходным материалом для производства лаков, медикаментов.

Контрольные вопросы

1. Какие вещества называют спиртами?
2. Классификация спиртов. Общая формула спиртов.
3. Реакции окисления спиртов?
4. Напишите схемы реакций дегидратации, протекающих при нагревании с серной кислотой: а)этанола, б)бутанола-2, в)2-метилпропанола-2
5. Дегидрирование спиртов?
6. С помощью какой качественной реакции можно отличить одноатомный спирт от многоатомного?
7. Составьте формулу этандиол-1,2 и пропантриол-1,2,3?

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 8

Решение задач и упражнений по теме: Альдегиды и Кетоны

Карбонильными соединениями называют производные углеводородов, содержащие функциональную группу $>C=O$, называемую карбонильной группой или оксогруппой. Карбонильные соединения делятся на **альдегиды и кетоны**.

В молекуле альдегидов, по крайней мере, одна валентность карбонильной группы затрачивается на соединение с атомом водорода, образуя так называемую альдегидную группу $-CHO$, а другая с радикалом (предельного ряда в предельных альдегидах и непредельного в непредельных альдегидах).

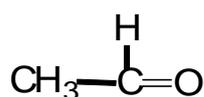
Общая формула альдегидов:
$$R-\overset{\text{H}}{\underset{\text{||}}{\text{C}}}-\text{O} \quad \text{или} \quad R-\text{CHO}$$

В молекуле кетонов обе валентности карбонильной группы затрачиваются на соединения с радикалами.

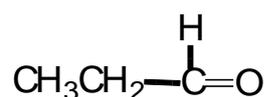
Общая формула кетонов: $\begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{R}-\text{C}=\text{O} \end{array}$ или $\text{R}-\text{CO}-\text{R}$

Для альдегидов распространены названия в исторической и международной номенклатурах.

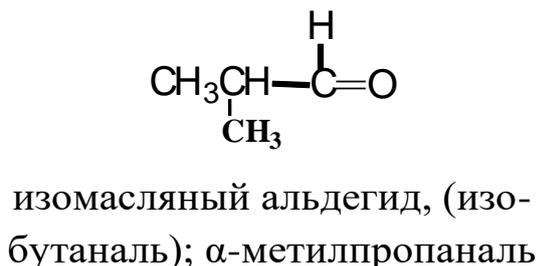
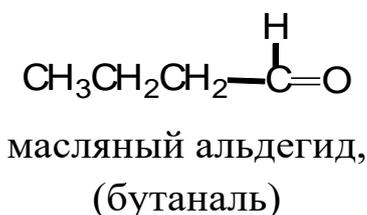
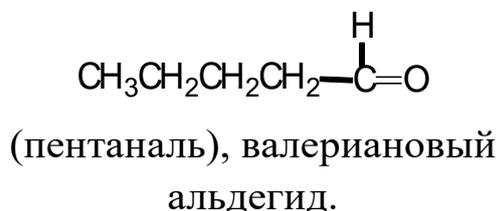
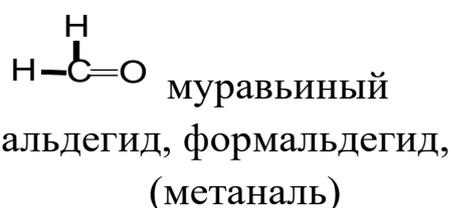
В исторической номенклатуре названия альдегидов происходят от названий предельных кислот, в которые превращаются при окислении. Это объясняется с тем, что многие кислоты были открыты и получили названия раньше, чем соответствующие им альдегиды. Для названия альдегидов в международной номенклатуре к названию углеводорода с таким же числом углеродных атомов прибавляют окончание «аль», в более сложных случаях положение альдегидной группы обозначают цифрой, которая ставится после окончания:



уксусный альдегид,
ацетальдегид (этаналь),



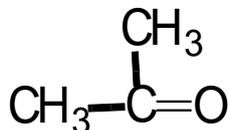
пропионовый альдегид,
(пропаналь)



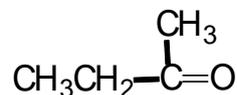
Для кетонов распространены названия в рациональной и международной номенклатурах.

Названия кетонов в рациональной номенклатуре производят прибавлением к названию соответствующего углеводорода окончания «он» в случае разветвленной цепи кетона нумерацию

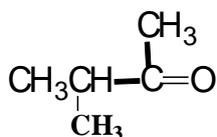
углеродных атомов начинают с того конца, к которому ближе находится разветвление. Место, занимаемое карбонильной группой, обозначается в названии цифрой, стоящей после окончания:



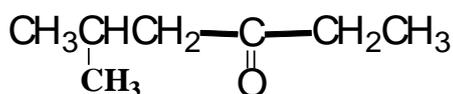
Ацетон, диметилкетон,
(пропанон-2)



(бутанон-2), метилэтилкетон.



(3-метилбутанон-2),
Метилизопропилкетон.



(5-метилгексанон-3),
этилизобутилкетон

Физические свойства

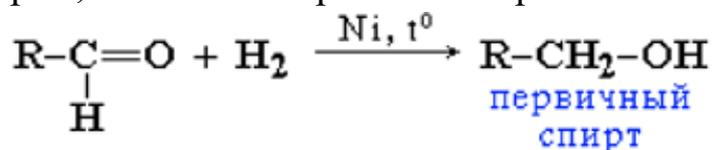
Молекулы карбонильных соединений не образуют между собой водородных связей, поэтому их температуры кипения и плавления ниже, чем у соответствующих спиртов. Метаналь - газ, альдегиды C_2 – C_5 и кетоны C_3 – C_4 - жидкости, высшие - твердые вещества. Низшие гомологи растворимы в воде, благодаря образованию водородных связей между атомами водорода молекул воды и карбонильными атомами кислорода. С увеличением углеводородного радикала растворимость в воде падает.

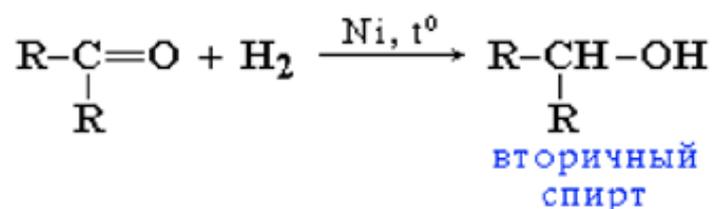
Химические свойства

Для карбонильных соединений характерны:

Реакции присоединения

а) **Гидрирование.** Присоединение водорода по кратной связи $\text{C}=\text{O}$ происходит при нагревании в присутствии катализаторов гидрирования (никель, платина, палладий). Альдегиды образуют первичные спирты, кетоны – вторичные спирты:

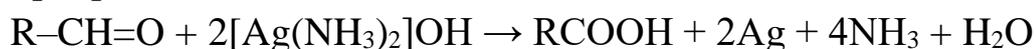




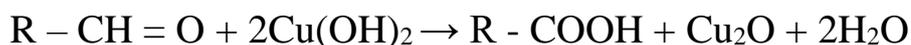
Реакции окисления альдегидов и кетонов

Альдегиды очень легко окисляются в соответствующие карбоновые кислоты под действием таких мягких окислителей, как оксид серебра и гидроксид меди (II):

а) реакция "серебряного зеркала" - окисление аммиачным раствором оксида серебра:



б) окисление гидроксидом меди (II) с образованием красно кирпичного осадка Cu_2O :



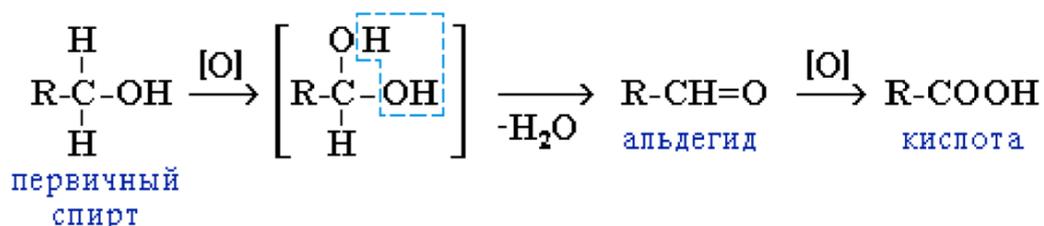
Данные реакции являются *качественными на альдегидную группу*.

Кетоны не вступают в реакцию "серебряного зеркала".

Получение альдегидов и кетонов

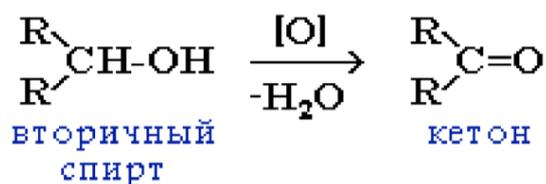
1. Окисление спиртов

Это общий способ получения альдегидов и кетонов. В промышленности в качестве окислителя используют кислород воздуха в присутствии катализаторов, в лабораторных условиях – оксид хрома (VI) или оксид меди (II) при нагревании. Первичные спирты окисляются до альдегидов, которые затем легко окисляются до карбоновых кислот.



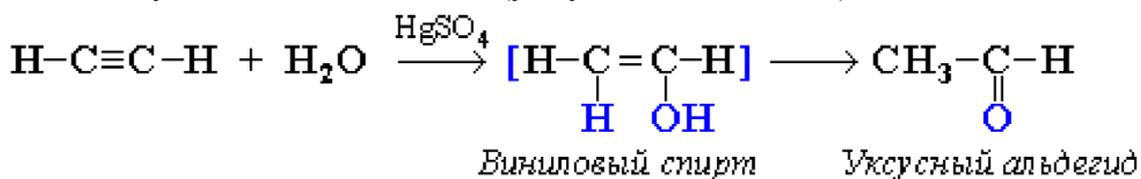
Чтобы предотвратить превращение альдегида в кислоту, его отгоняют в ходе реакции ($t_{\text{кип. альдегида}} < t_{\text{кип. кислоты}}$)

При окислении вторичных спиртов образуются кетоны, а третичные спирты в этих условиях не окисляются:

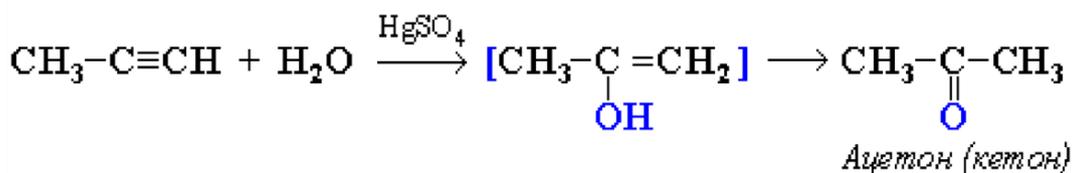


2. Гидратация алкинов (реакция Кучерова)

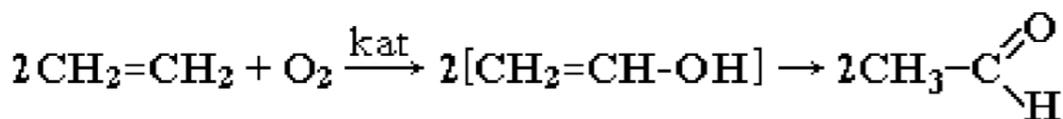
Ацетиленовые углеводороды присоединяют молекулу воды в кислотной среде в присутствии солей двухвалентной ртути. Поскольку присоединение протекает по правилу Марковникова, из ацетилена можно получить ацетальдегид (уксусный альдегид):



Из гомологов ацетилена получают только кетоны:



3. Окисление алкенов (катализаторы - хлориды Pd и Cu)



Этот способ более перспективен, чем гидратация алкинов, при которой используются токсичные ртутные катализаторы.

4. Получение ацетона (кумольный способ наряду с фенолом).



Контрольные вопросы

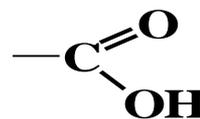
1. Общая формула альдегидов и кетонов.
2. Изомерия характерна альдегидов и кетонов. Чем отличаются кетоны от альдегидов?

3. С чем вступают в реакции альдегиды и кетоны. Составьте уравнения реакций.
4. Назовите и составьте структурные формулы следующих соединений: диэтилкетон, диизопропил кетон.
5. Укажите способы получения альдегидов и кетонов.
6. До каких соединений может быть окислен пропиловый спирт?
7. Что такое реакция «серебряного зеркала»?

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 9

Решение задач и упражнений по теме: Карбоновые кислоты и их производные

Карбоновыми кислотами называются органические вещества, в молекулах которых содержатся карбоксильные группы:



По числу карбоксильных групп различают одну-, двух-, трех- и многоосновные карбоновые кислоты.

Органические кислоты могут быть предельными и непредельными. В *предельных* карбоновых кислотах карбоксильная группа связана с алкильным радикалом $\text{CH}_3\text{—COOH}$. В *непредельных* – карбоксильная группа связана с непредельным радикалом $\text{CH}_2=\text{CH—COOH}$.

Одноосновные предельные карбоновые кислоты имеют общую формулу $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$.

Среди карбоновых кислот и их производных широко распространены тривиальные и полутривиальные названия. Тривиальные названия некоторых предельных монокарбоновых кислот приведены в табл. 6.3.

В этой же таблице приведены тривиальные названия *ацилов* (радикалов $R\text{—CO-}$) и *ацилатов* (радикалов $R\text{—CO-O-}$ или ионов ющиеся для составления названий производных кислот.

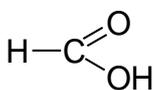
Названия кислот по рациональной номенклатуре аналогичны соответствующим им альдегидам: монокарбоновая кислота называется как замещённая уксусная.

Таблица 1.1.

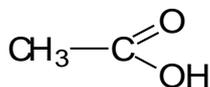
Тривиальные названия некоторых предельных монокарбоновых кислот, их ацилов и ацилатов

Формула кислоты	Название кислоты	Название ацила $R - C \begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow \end{matrix}$	Название ацилата $R - C \begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow O^- \end{matrix}$
$HCOOH$	муравьиная	формил	формиат
CH_3COOH	уксусная	ацетил	ацетат
CH_3CH_2COOH	пропионовая	пропионил	пропионат
$CH_3CH_2CH_2COOH$	масляная	бутирил	бутират
$\begin{matrix} CH_3 \\ \\ CH_3-CH-COOH \end{matrix}$	изомасляная	изобутирил	изобутират
$CH_3CH_2CH_2CH_2COOH$	валериановая	валерил	валерат
$\begin{matrix} CH_3 \\ \\ CH_3-CH-CH_2-COOH \end{matrix}$	изовалериановая	изовалерил	изовалерат
$CH_3-(CH_2)_4-COOH$	капроновая	капронил	капронат
$CH_3-(CH_2)_{14}-COOH$	пальмитиновая	пальмитил	пальмитат
$CH_3-(CH_2)_{16}-COOH$	стеариновая	стеарил	стеарат

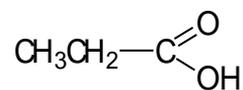
Низшие представители носят эмпирические (исторические) названия:



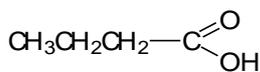
Муравьиная
(метановая)
кислота



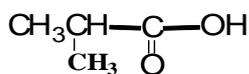
Уксусная (этановая)
кислота



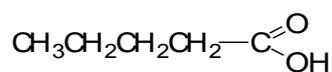
Пропионовая
(пропановая) кислота



Масляная
(бутановая)
кислота

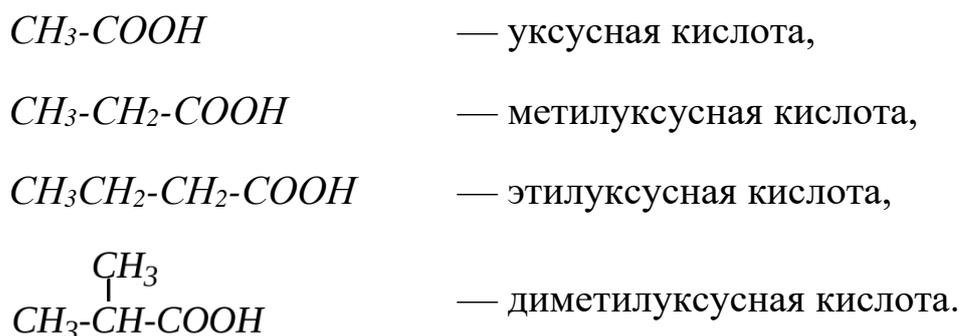


Изомасляная
(2-метилпропановая)
кислота

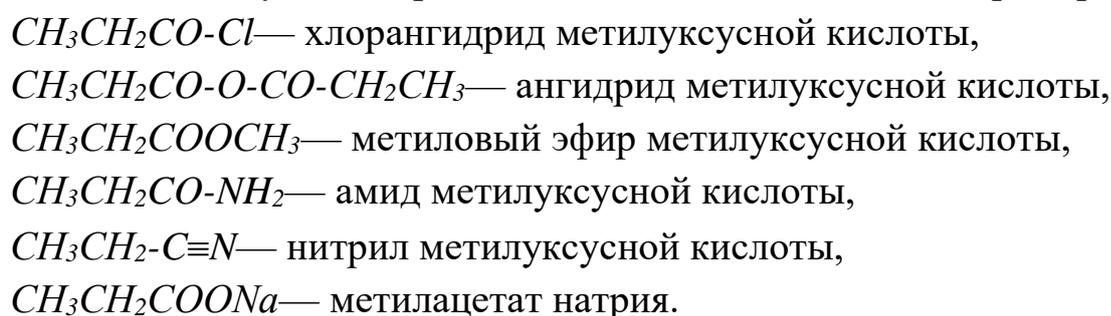


Валериановая
(пентановая) кислота

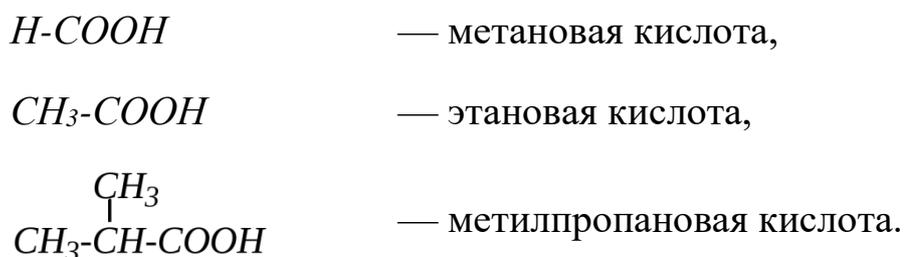
Например:



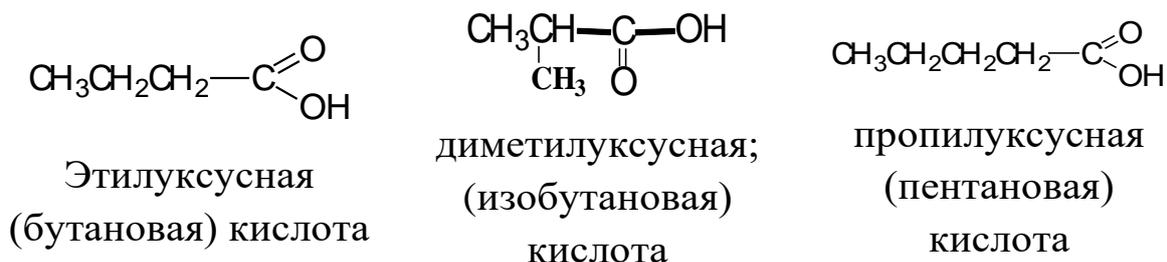
При этом все производные карбоновых кислот так и называются, как соответствующие производные данной кислоты. Например :

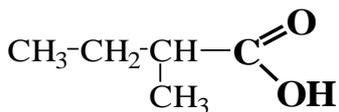


Однако более универсальна заместительная номенклатура, по которой для названия монокарбоновой кислоты к названию углеводорода, лежащего в основе родоначальной структуры, добавляется суффикс с окончанием *-овая* и слово *кислота*:

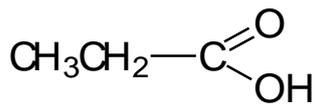


Рациональная номенклатура рассматривает предельные одноосновные карбоновые кислоты как производные уксусной кислоты, полученные замещением атомов водорода в метильной группе уксусной кислоты на радикалы. Например:

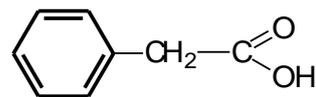




Метилэтилуксусная
(изопентановая)
кислота

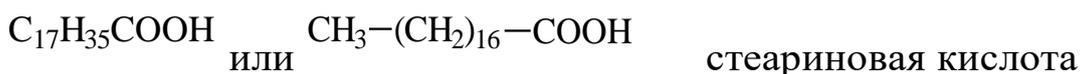
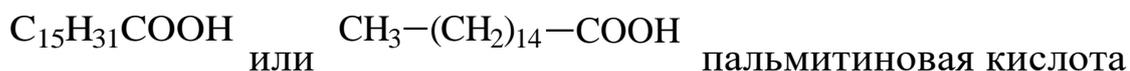


метилуксусная
(пропановая)
кислота



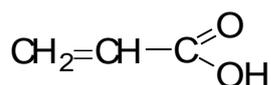
фенилуксусная
кислота

В международной номенклатуре названия предельных одноосновных карбоновых кислот составляются прибавлением к названию углеводорода с тем же числом атомов углерода в молекуле окончания «овая» и слова «кислота». Углеродный атом карбоксильной группы определяет начало нумерации и входит в счет атомов главной углеродной цепи. Необходимо знать названия и формулы важнейших высших карбоновых кислот:

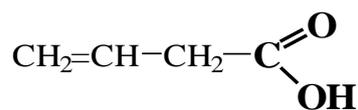


Непредельные одноосновные карбоновые кислоты этиленового ряда имеют общую формулу $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}\text{COOH}$, а ацетиленового ряда $\text{C}_n\text{H}_{2n-3}\text{COOH}$.

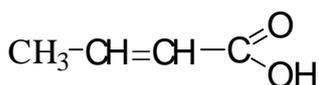
Для непредельных одноосновных карбоновых кислот распространены исторические названия:



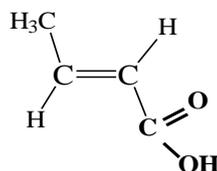
акриловая кислота;
(пропеновая кислота);
этиленкарбоновая кислота



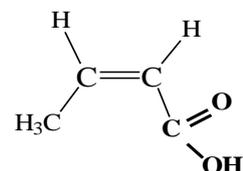
(3-бутеновая кислота);
винилуксусная кислота



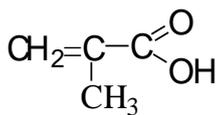
2-бутеновая
кислота;



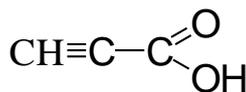
кротоновая кислота;
(транс-бутен-2-овая
кислота)



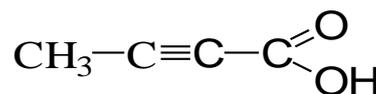
изокротоновая кислота;
(цис-бутен-2-овая
кислота)



метакриловая
кислота;
пропенкарбо-
вая кислота;(2-
метилпропеновая
кислота)



пропиоловая кислота;
(пропиновая кислота);
ацетиленкарбоновая
кислота



пропинкарбоновая
кислота;
(бутин-2-овая кислота)

В скобках приведены названия кислот по систематической номенклатуре, наиболее удобной для названия непредельных одноосновных кислот. В основе этой номенклатуры лежит научная номенклатура. Цифра в начале названия указывает, за каким атомом углерода стоит двойная связь. Начало нумерации определяет атом углерода карбоксильной группы.

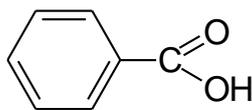
Необходимо знать формулы и названия следующих важнейших представителей непредельных одноосновных и двухосновных карбоновых кислот:



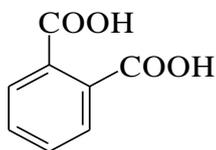
олеиновая кислота



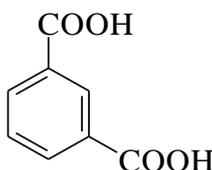
$\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{COOH}$ линолевая кислота



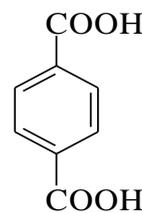
бензойная кислота; бензолкарбоновая кислота.



фталевая кислота;
1,2-бензолдике-
рбоновая



изо-фталевая;
1,3-бензолдике-
рбоновая кислота

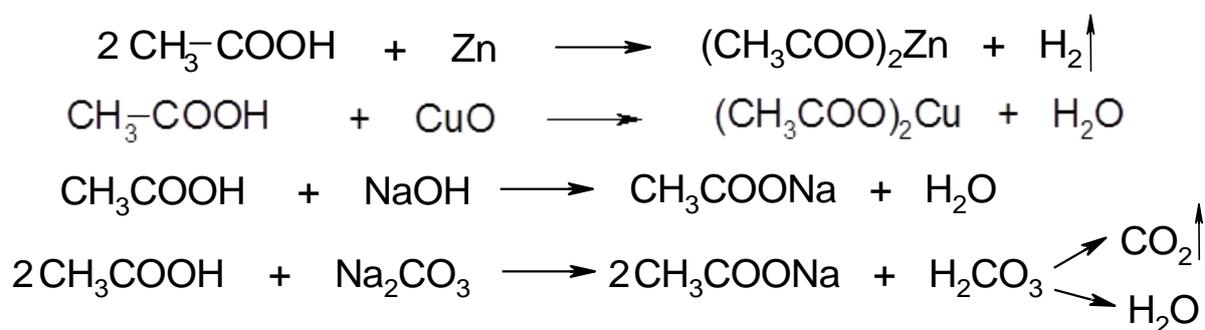


терефталевая
кислота;
1,4-бензолдике-
рбоновая кислота

Первые члены гомологического ряда карбоновых кислот обладают резким запахом, средние – прогорклым, неприятным, например, масляная кислота пахнет потом, высшие карбоновые кислоты вследствие нелетучести лишены запаха. Карбоновые кислоты, как правило, не ядовиты, однако приём внутрь концентрированных растворов (например, уксусной эссенции) вызывает тяжёлые ожоги. Нежелательно попадание этих растворов на кожу и тем более внутрь.

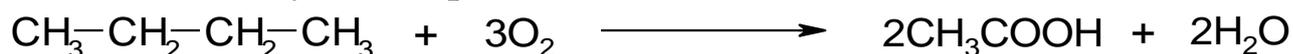
Химические свойства

Карбоновые кислоты способны взаимодействовать с металлами, оксидами металлов, гидроксидами, солями.

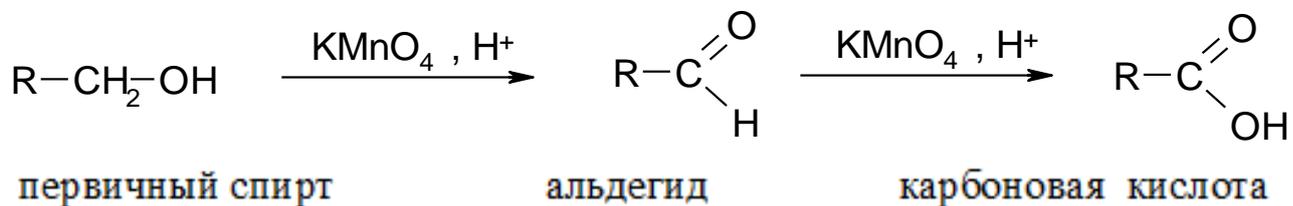


Получение карбоновых кислот

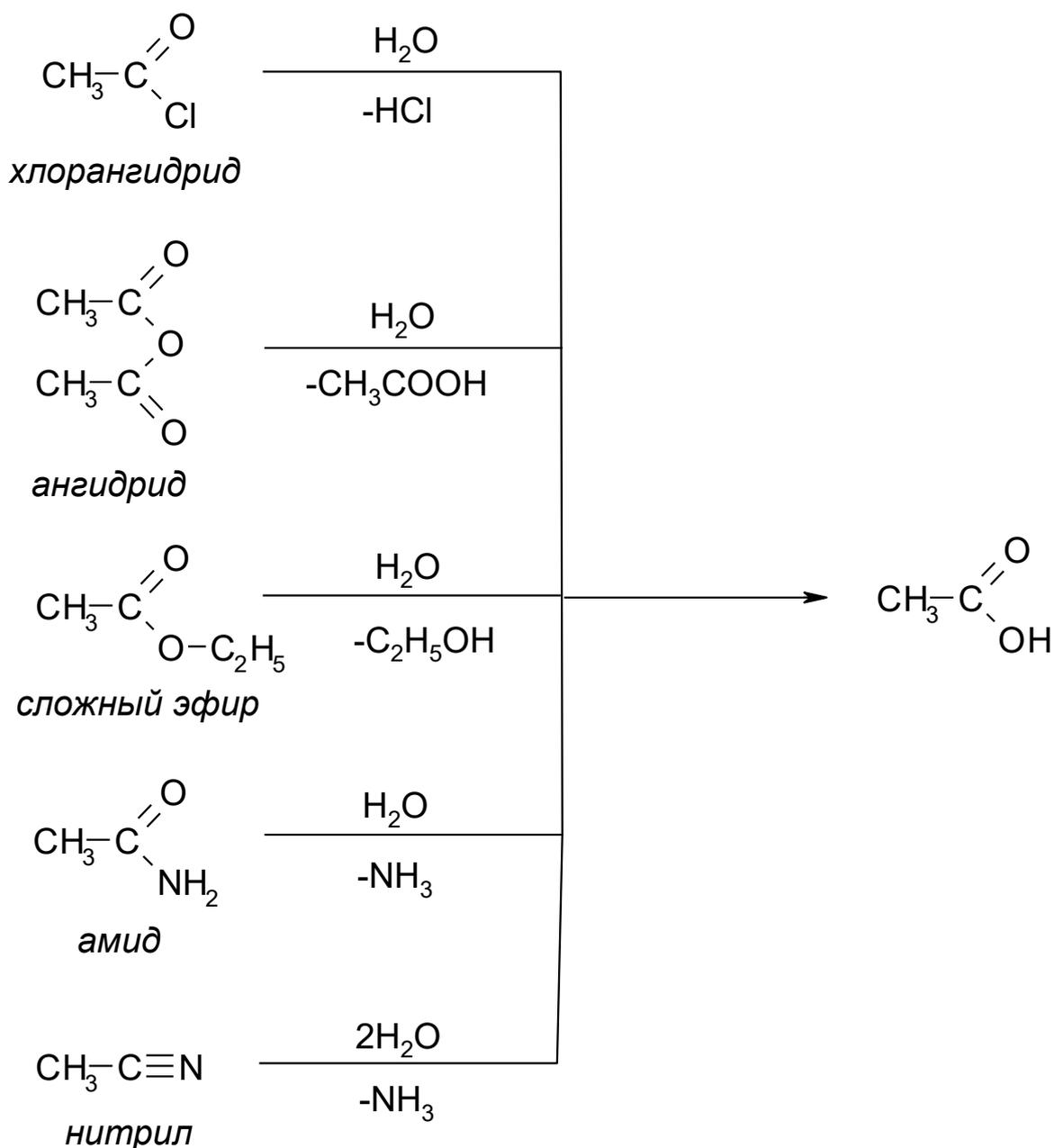
1. Окисление углеводородов



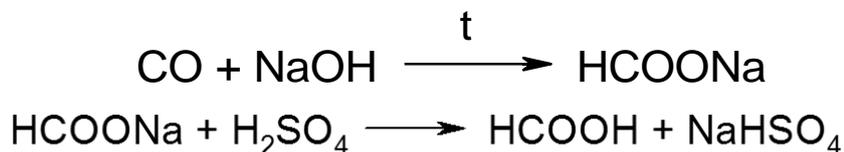
2. Окисление альдегидов и спиртов



3. Гидролиз производных карбоновых кислот



4. Вытеснение из солей сильными кислотами



Уксусная кислота, CH_3COOH , бесцветная с резким запахом жидкость. Т.пл. $16,75^\circ\text{C}$, т. кип. $118,1^\circ\text{C}$. Применяют в пищевой промышленности, для получения солей, эфиров, уксусного ангидрида, ацетилхлорида, ацетатного волокна, лекарственных (аспирин) и душистых веществ, хлоруксусных кислот, как растворитель, например, в производстве ацетата целлюлозы (ацетатного волокна).

Муравьиная кислота, HCOOH , жидкость с резким запахом, $t_{\text{кип}} 100,8\text{ }^\circ\text{C}$. Применяют в качестве протравы при крашении текстиля и бумаги, обработки кожи, для получения лекарственных средств, пестицидов, растворителей (ДМФА), как консервант фруктовых соков, сена и для дезинфекции бочек для пива и вина.

Контрольные вопросы.

1. Какие вещества называют карбоновыми кислотами?
2. Какова общая формула одноосновных карбоновых кислот?
3. Какие виды изомерии характерны для предельных одноосновных карбоновых кислот?
4. Напишите уравнение этерификации валериановой кислоты с гептанолом.
5. Напишите структурные формулы изомеров октановой кислоты и назовите по систематической и рациональной номенклатуре/
6. Напишите структурные формулы всех изомеров: 1) валериановой кислоты; 2) моноброммасляной кислоты. Назовите все изомеры.
7. Напишите реакции получения уксусной кислоты:
1) из альдегида; 2) из спирта; 3) алкена;
4) тригалогенпроизводного алкана.

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 10

Решение задач и упражнений по теме: Ароматические карбоновые кислоты и их производные

В соответствии с названием **ароматические карбоновые** кислоты должны содержать ароматическое кольцо и карбоксильную группу (возможно, не одну), при этом эти структурные фрагменты непосредственно связаны друг с другом.

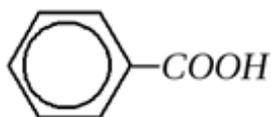
Как и алифатические аналоги, ароматические карбоновые кислоты могут образовывать ацильные производные (ангидриды, галогенангидриды, сложные эфиры, амиды, соли) и нитрилы.

Классификация, номенклатура

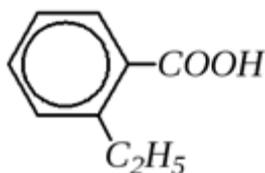
Молекулы ароматических карбоновых кислот могут содержать одну или несколько карбоксильных групп, и по этому признаку их можно разделить на монокарбоновые, дикарбоновые, трикарбоновые и т. д. кислоты.

Для названия ароматических карбоновых кислот наиболее применима заместительная номенклатура. При этом атомы углерода карбоксильной группы не включаются в родоначальную структуру. Таким образом, простейшая ароматическая кислота должна получить название «бензолкарбоновая кислота», однако за ней сохраняется тривиальное название *бензойная кислота*, которое используется как родоначальное при составлении названий замещённых ароматических кислот.

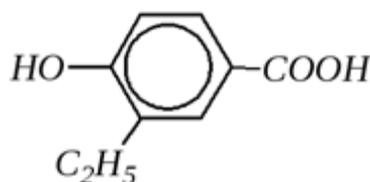
Например:



Бензолкарбоновая
или бензойная
кислота,

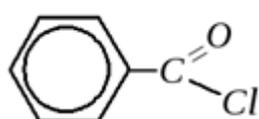


2-этилбензойная
кислота

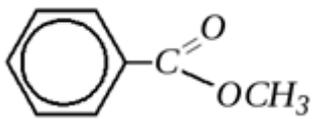


4-гидрокси-
3-этилбензойная
кислота

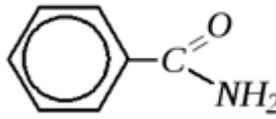
Ацильные производные бензойной кислоты называются при помощи слова «бензоил» (название ацила) или «бензоат» (название ацилата); для амида название «бензолкарбоксамид» обычно сокращается до *бензамида*. Нитрил бензойной кислоты должен называться соответственно «бензолкарбонитрил»; название сокращается до *бензонитрила*:



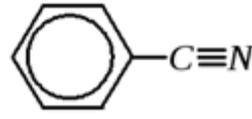
бензоилхлори



метилбензоат

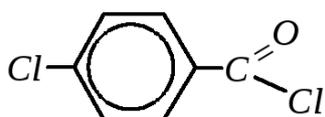


бензамид

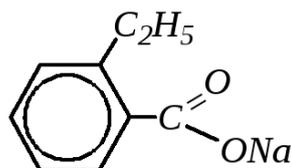


бензонитрил

Названия производных замещённых бензойных кислот строятся на основе названий производных бензойных кислот. Например:

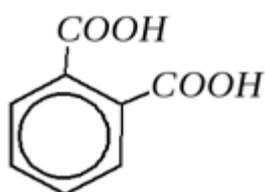


4-хлорбензоилхлорид

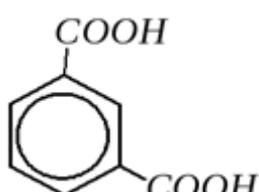


2-этилбензоат натрия

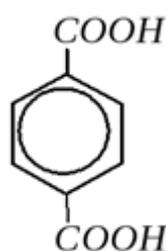
Для ряда кислот и их производных сохраняются тривиальные и широко используются полутривиальные названия. Например:



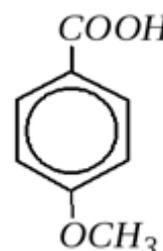
фталевая



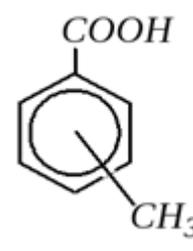
изофталевая



терефталевая



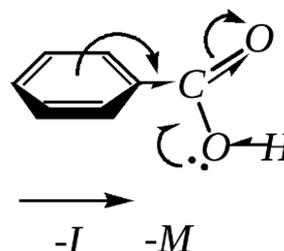
анисовая



Толуиловые
(*o*-, *m*-, *p*-)

Строение бензойной кислоты

Карбоксильная группа в молекуле бензойной кислоты оказывает по отношению к ароматическому кольцу электроноакцепторные индуктивный и мезомерный эффекты (аналогия со строением бензальдегида). Электронная плотность на кольце понижена, особенно в *o*- и *p*-положениях. В сопряжение вовлекается и атом кислорода *OH*-группы, в связи с чем вся молекула имеет плоское строение.



Физические и химические свойства

Ароматические карбоновые кислоты представляют собой белые кристаллические вещества, некоторые из них обладают приятным запахом.

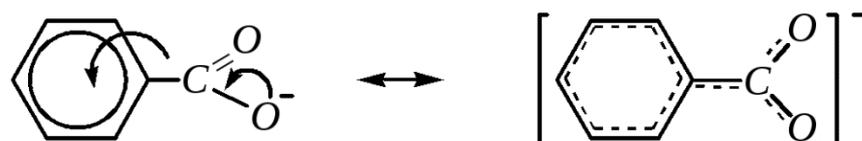
Важнейшими свойствами самих карбоновых кислот (ароматических так же, как и алифатических) и в ряде случаев таких их производных, как амиды, являются их кислотно-основные свойства. При этом основные свойства незначительны и практического значения не имеют.

Так же, как и для алифатических аналогов, для ароматических кислот и их производных характерны реакции в ацильной группе, приводящие к получению одних производных из других.

Ещё одним важным свойством этих соединений являются реакции по бензольному кольцу, что характерно для всех ароматических производных.

Кислотные свойства

Кислотные свойства алифатических карбоновых кислот рассматривались ранее. Для ароматических карбоновых кислот кислотность связана также с возможностью отрыва катиона водорода от карбоксильной группы. При этом аренмонокарбоновые кислоты относятся к слабым *ОН*-кислотам. Бензойная кислота лишь ненамного сильнее уксусной (pK_a -электронной системы бензольного кольца. π для бензойной равна 4.17 против 4.76 для уксусной). Лучше всего это можно объяснить возможностью более полной делокализации отрицательного заряда аниона кислотного остатка с участием

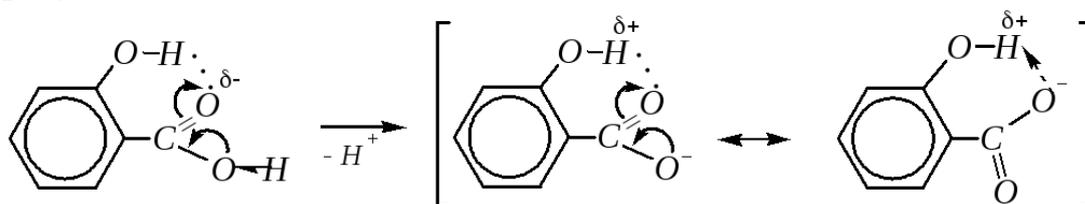


Поэтому так же, как и в случаях с аренсульфокислотами и фенолами, электроноакцепторные заместители будут увеличивать кислотные свойства, а электронодонорные, наоборот, — уменьшать.



Однако для некоторых заместителей, находящихся в *орто*-положении бензольного кольца по отношению к карбоксильной группе, влияние на кислотные свойства аренкарбоновых кислот не ограничивается индуктивным и мезомерным эффектами (и пространственным эффектом тоже). Это так называемый *орто-эффект*, проявляющийся во взаимодействии карбоксильной и находящейся к ней в *о*-положении *р*-донорной группы за счёт внутримолекулярных водородных связей. Примером проявления *орто*-эффекта является взаимодействие функциональных групп в молекуле салициловой кислоты, увеличивающее её

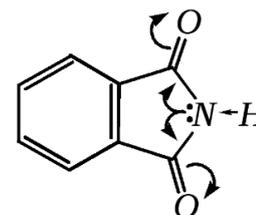
кислотность по сравнению с бензойной ($pK_a = 3.00$) за счёт увеличения полярности $O-H$ -связи в карбоксильной группе и стабилизации образующегося аниона:



салициловая кислота

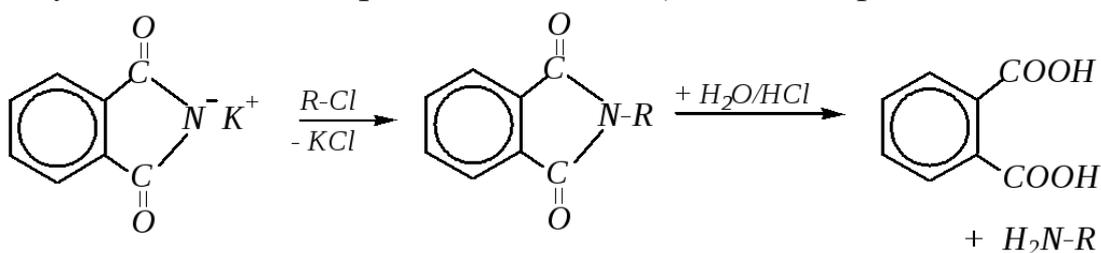
Это характерно также для антралиновой (*o*-аминобензойной) кислоты, для фталевой (*o*-бензолдикарбоновой кислоты) и аналогичных по структуре *o*-замещённых бензойных кислот. В целом арендикарбоновые и аренполикарбоновые кислоты являются более сильными, чем монокарбоновые (сказывается акцепторное влияние второй карбоксильной группы).

Значимыми кислотными свойствами обладают также амиды и имиды некоторых кислот. Например, фталимид является типичной (хотя и слабой) NH -кислотой ($pK_a = 8.3$):



Он растворяется в водных щелочах (солеобразование с последующим гидролизом). Поэтому для получения стабильных солей их синтезируют в безводной среде.

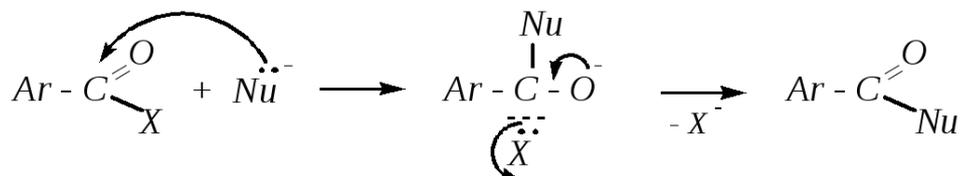
Соли фталимида (например, фталимид калия) нашли применение в получении чистых первичных аминов (*синтез Габриэля*):



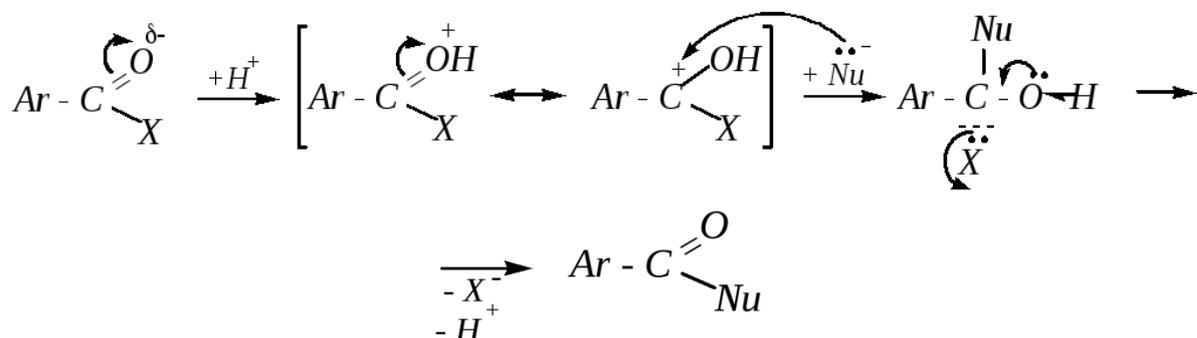
Первая стадия здесь — взаимодействие галогеналкана с фталимидом калия, являющимся нуклеофилом, — типичная реакция S_N в ряду галогеналканов. За ней следует гидролиз образовавшегося N -алкилфталимида, который обычно проводят в солянокислой среде.

Реакции в ацильной группе

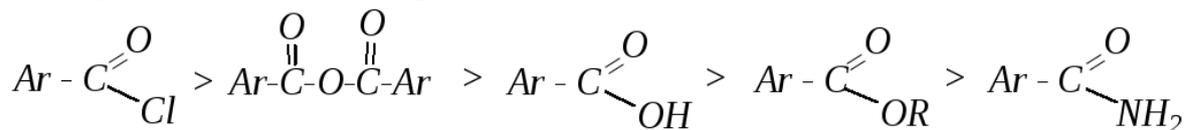
Ранее на примере алифатических аналогов рассматривались реакции нуклеофильного замещения в карбоксильной группе карбоновых кислот и в ацильных группах производных этих кислот. При этом из одних ацильных производных образуются другие ацильные производные.



Возможен и кислотный катализ.



Скорость реакции зависит от пространственных факторов, величины заряда на карбонильном атоме углерода и природы уходящей группы (её основности). Таким образом, реакционная способность ароматических карбоновых кислот и их производных уменьшается в том же ряду, что и их алифатических аналогов:



Для аренкарбоновых кислот характерны также реакции декарбоксилирования, начинающиеся с нуклеофильной атаки по карбонильному атому углерода.

Способы получения

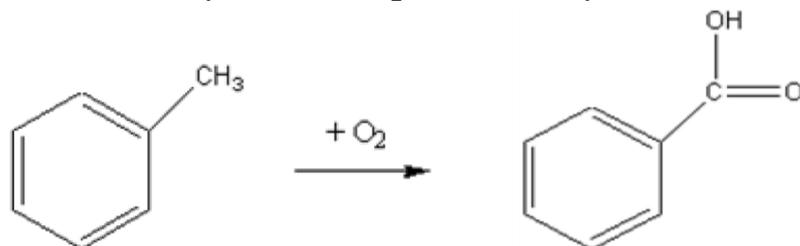
Для получения ароматических карбоновых кислот можно использовать способы, применяющиеся для получения их алифатических аналогов.

1. Окисление спиртов, альдегидов, кетонов.
2. Окисление -тригалогенаренов. α-Гидролиз

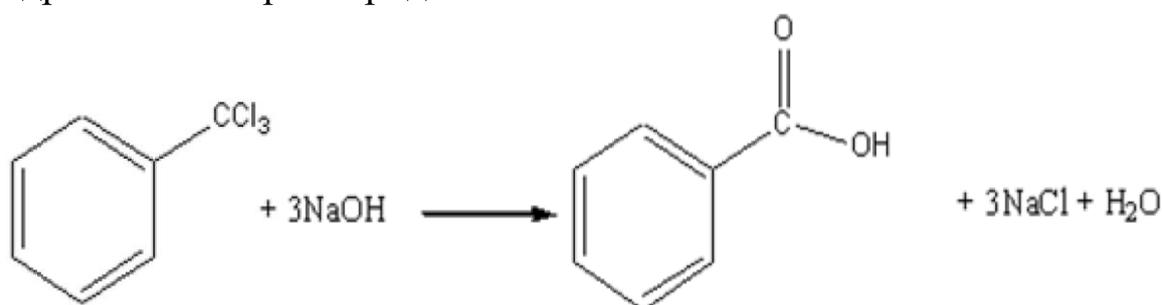
3. Металлорганический синтез (карбоксилирование реактивов Гриньяра).

4. Гидролиз (гидратация) нитрилов.

Окисление толуола кислородом воздуха:



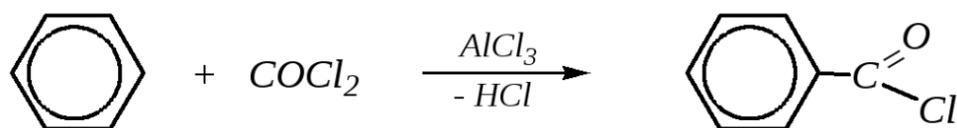
Гидролиз бензотрихлорида:



Двухосновная ароматическая кислота – терефталевая

Однако ароматические карбоновые кислоты и их производные можно получать и другими способами.

5. Окисление аренов кислородом в присутствии катализаторов (соли кобальта и марганца) или обычными неорганическими окислителями (перманганаты, дихроматы). Ацилирование аренов с помощью фосгена — прямой способ получения галогенангидридов:

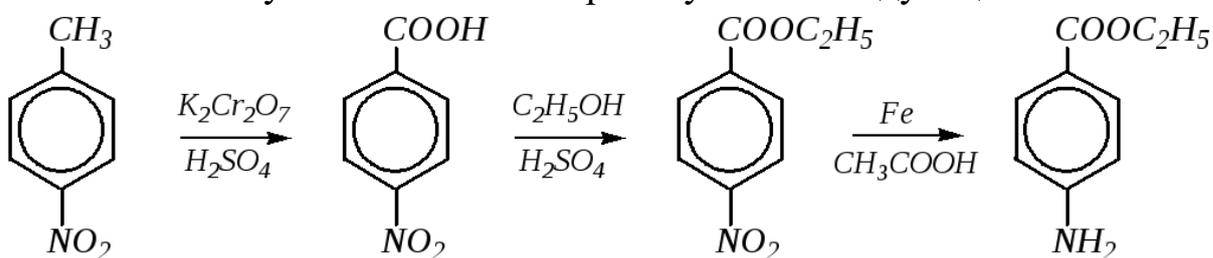


Это обычная реакция электрофильного замещения в ароматическое кольцо; такие реакции рассматривались в свойствах бензола и аренов.

Важнейшие представители

Бензойная кислота — бесцветное кристаллическое вещество с температурой плавления 395 К. Легко возгоняется. Обладает бактерицидными свойствами. В промышленности бензойную кислоту получают окислением толуола. Используется для получения красителей, душистых и лекарственных веществ.

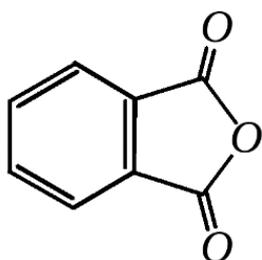
n-Аминобензойная кислота (витамин Н₁) участвует во многих жизненно важных процессах в качестве промежуточного вещества. В связи с этим является жизненно важным фактором для многих микроорганизмов, а также необходимым элементом для биосинтеза некоторых витаминов. Эфиры *n*-аминобензойной кислоты нашли применение в медицине как лекарственные вещества с местноанестезирующим действием. Примерами таких веществ могут служить новокаин и анестезин. Этиловый эфир *n*-аминобензойной кислоты (анестезин) применяется как местноанестезирующее средство более 70 лет. Получают его из *n*-нитротолуола по следующей схеме:



анестезин

Терефталевая кислота — бесцветное кристаллическое вещество с температурой плавления 698 К, но при температуре 573 К возгоняется.

В промышленности терефталевую кислоту получают окислением *p*-ксилола кислородом воздуха. Используется в производстве синтетического волокна *лавсана* (полиэтилентерефталата) и *кевлара* (поли-*n*-фенилентерефталата). Такие полимеры обладают прекрасной термической устойчивостью (что определяется наличием ароматических циклов) и очень хорошими механическими свойствами.



Фталевый ангидрид — бесцветное кристаллическое вещество с температурой плавления 404 К.

В промышленности фталевый ангидрид получают окислением нафталина или *o*-ксилола.

Применяется для получения полиэфиров, пластификаторов и красителей; используется в органическом синтезе для получения биологически активных соединений.

Салициловая кислота — бесцветное кристаллическое вещество с температурой плавления 432 К. Легко возгоняется. В промышленности получают карбоксилированием фенола. Салициловая кислота и её производные используются в медицине в качестве лекарственных препаратов.

Контрольные вопросы

1. Ароматические карбоновые кислоты.
2. Приведите примеры ароматических карбоновых кислот.
3. Характерные свойства ароматических карбоновых кислот?
4. Каковы свойства ароматических карбоновых кислот?
5. Применение ароматических карбоновых кислот.
6. Назовите следующие соединения:
 - 1) $\text{H}(\text{O})\text{C}-\text{C}(\text{O})\text{H}$;
 - 2) $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{OH}$;
 - 3) $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})\text{OH}$.
7. Напишите все структурные изомеры гидроксикислоты с общей формулой $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_3$ и назовите их.

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 11

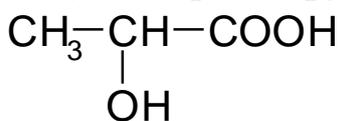
Решение задач и упражнений по теме:

Гидроксикислоты

Гидроксикислоты содержат в молекуле две функциональные группы – карбоксильную (COOH) и гидроксильную (OH)

1. Номенклатура

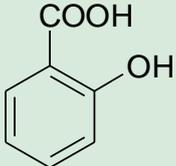
Карбоксильная группа (COOH) по номенклатурным правилам является более старшей, чем гидроксигруппа (OH), поэтому карбоксильная группа определяет в названии кислоты окончание (-овая), а гидроксигруппа – приставку.



2-гидроксипропановая кислота

Таблица 1.2.

Названия некоторых гидроксикислот

Формула	Название по IUPAC [рациональное название]	Тривиальное названия кислоты и соли	Тпл. °С *
$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—COOH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	Гидроксиэтановая кислота	Гликолевая, Гликолаты	80
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—CH—COOH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	2-гидроксипропа- новая кислота, [α-оксипропио- новая]	Молочная, Лактаты (лат. lactis – молоко)	18
$\text{HOOC—CH}_2\text{—CH—COOH} \\ \\ \text{OH}$	Гидроксибутанхди- оновая кислота, [оксиянтарная]	Яблочная кислота Малаты (лат. malus – яблоня)	128
$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{HO—C—COOH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	2-гидрокси-1,2,3- пропантрикарбоно- вая кислота	Лимонная кисло- та, Цитраты (лат. citrus – лимон)	153
$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{HO—CH} \\ \\ \text{CH—COOH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{COOH} \end{array}$	1-гидрокси-1,2,3- пропантрикарбо- новая кислота	Изолимонная кислота, Изоцитраты	100
$\text{HOOC—CH—CH—COOH} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH}$	2,3-дигидроксибу- тандиодовая кисло- та, [α,β-диокси- янтарная кислота]	Винная кислота, Тартраты	205
	2-гидроксибензой- ная кислота, ортогидроксибен- зойная	Салициловая кислота, Салицилаты (лат. Salix – ива)	159

Физические свойства

Оксикислоты - это жидкие или большей частью кристаллические вещества. В воде растворимы лучше, чем соответствующие

карбоновые кислоты, не содержащие OH-группу. Низшие оксикислоты смешиваются с водой в любых соотношениях.

Химические свойства

Гидроксикислоты являются одновременно и кислотами и спиртами, поэтому могут проявлять свойства и карбоновых кислот и спиртов.

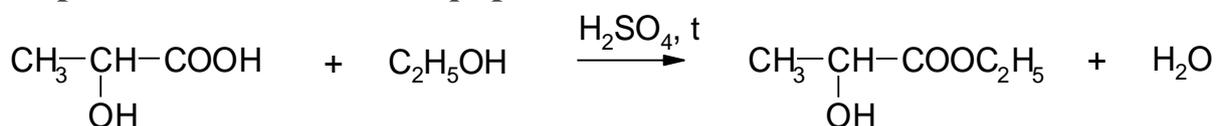
Кислотные свойства



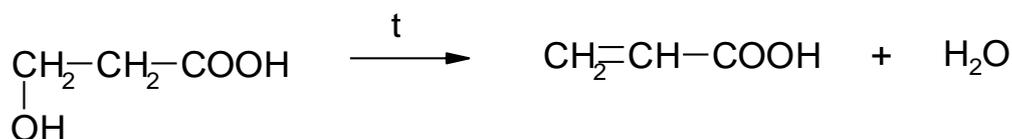
молочная кислота

лактат кальция

Образование сложных эфиров



β-Гидроксикислоты при **нагревании** отщепляют воду (реакция элиминирования), образуя ненасыщенные кислоты:



β -гидроксипропионовая кислота

пропеновая (акриловая) кислота

Получение

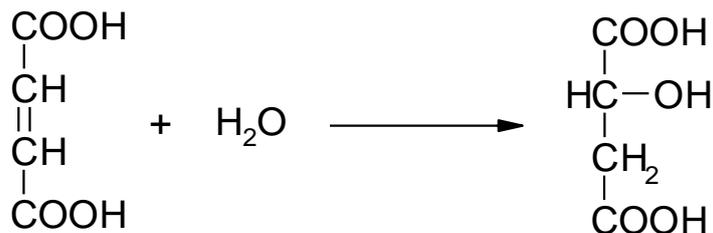
1. Из природных источников

молочная кислота – из скисшего молока (К. Шееле, 1780),

яблочная – из яблок (К. Шееле),

винная кислота – из винного камня (К. Шееле, 1769).

2. Присоединение воды к ненасыщенным кислотам



Применение

В пищевой, текстильной промышленности, в медицине.

Контрольные вопросы

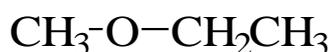
1. Какие вещества называются оксикислотами?
2. Какая изомерия характерна для оксикислот?
3. Классификация, номенклатура и изомерия оксикислот.
4. Какими свойствами обладают оксикислоты?
5. Что получается при нагревании α , β , γ - оксикислот? Напишите уравнения реакций.
6. Напишите структурную формулу следующих оксикислот: молочной, яблочной, винной, лимонной. Определите их основность и атомность.
7. Напишите реакции получения пировиноградной кислоты из молочной кислоты;

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 12

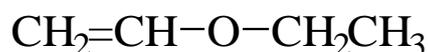
Решение задач и упражнений по теме: Сложные эфиры

Простые эфиры – это соединения, в молекулах которых два углеродных радикала связаны атомом кислорода **R-O-R₁**. Их можно рассматривать также как соединения, образованные замещением обоих атомов водорода молекулы воды алкильными радикалами или замещением гидроксильного водорода спиртов одним алкильным радикалом. Радикалы могут быть одинаковыми и разными (в этом случае эфиры называют смешанными), с открытой цепью, циклические, ароматические.

Названия простых эфиров в рациональной номенклатуре обычно составляют по названиям радикалов:



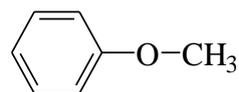
метилэтиловый эфир



винилэтиловый эфир



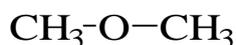
аллилэтиловый эфир



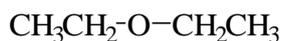
метилфениловый эфир

Если радикалы одинаковые, то перед названием эфира ставится

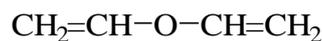
приставка «ди»:



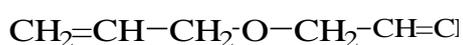
диметиловый эфир



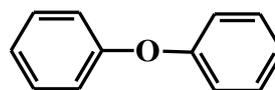
диэтиловый эфир



дивиниловый эфир



диаллиловый эфир



дифениловый эфир

Иногда приставку «ди» опускают, тогда в приведенных примерах названия эфиров будет следующие: метиловый, этиловый, фениловый.

Для названия простых эфиров употребляются также тривиальные названия, так, метиловый эфир фенола $\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3$ называется анизолом, а этиловый эфир фенола – фенолом, диэтиловый эфир часто называют серным (по способу получения).

В международной номенклатуре используют названия, производимые от углеводородов, в которых один атом водорода заменен на алкоксигруппу (**R-O**):



метоксиметан



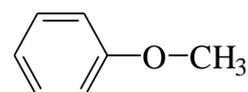
этоксивинил



метоксиэтан

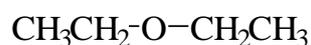


этоксиаллил

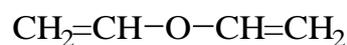


метоксибензол,

анизол



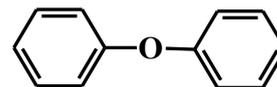
этоксиэтан



винилоксиэтен

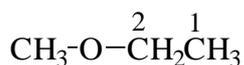


аллилоксипропен

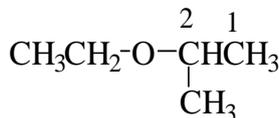


феноксибензол

Иногда цифрой указывают углеродный атом углеводорода, к которому присоединяется алкоксигруппа:

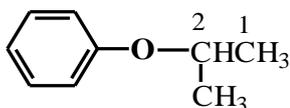


2-метоксиэтан

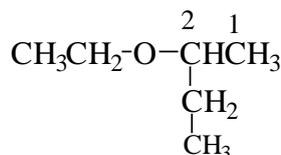


2-этоксипропан,

этилизопропиловый эфир

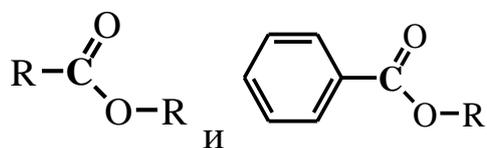


2-феноксипропан



2-этоксипропан

Сложные эфиры – это продукты взаимодействия карбоновых кислот со спиртами (реакция этерификации), т.е. продукты замещения гидроксильной группой в карбоксильной группе органической кислоты углеводородным радикалом. Общая формула сложных эфиров следующая:



, где R = алкил, арил и т.д.

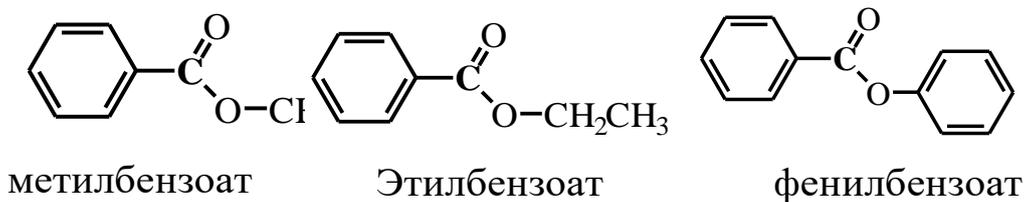
Названия сложных эфиров в *рациональной номенклатуре* производятся от названий тех кислот и спиртов, который образуют эфиры и остатки которых входят в эти соединения, с добавлением слова «эфир», например:

Группа HCOO -носит название *формиатной группы*, а группа CH_3COO -*ацетатной*. Поэтому встречаются следующие названия соединений:

HCOOCH_3	- метилформиат
$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	- этилацетат
$\text{CH}_3\text{COOC}_4\text{H}_9$	- бутилацетат
$\text{CH}_3\text{COOC}_5\text{H}_{11}$	- амилацетат

В международной номенклатуре название сложных эфиров обычно производят от углеводородного радикала спирта и корня названия кислоты с добавлением окончания «**оат**»:

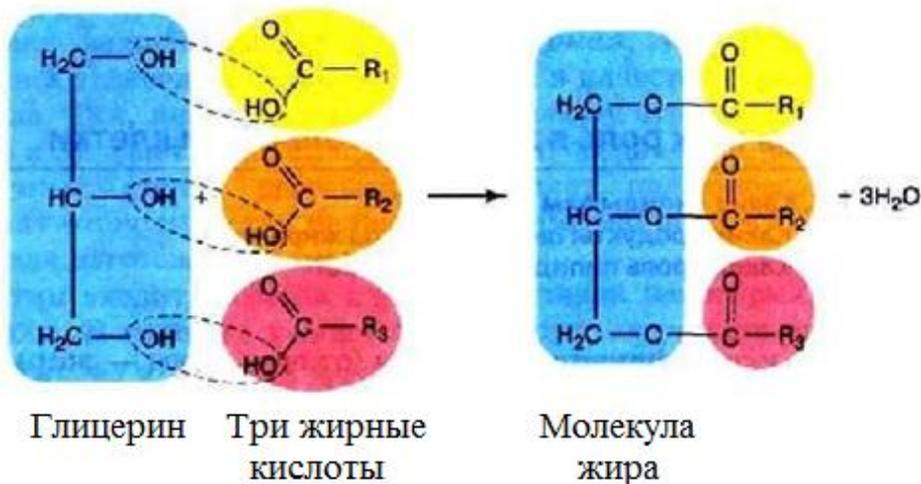
HCOOCH_3	-метилметаноат
$\text{CH}_3\text{COOCH}_3$	-метилэтанат
$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	-этилэтанат
$\text{CH}_3\text{COOC}_4\text{H}_9$	-бутилэтанат
$\text{CH}_3\text{COOC}_5\text{H}_{11}$	-амилэтанат
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOC}_5\text{H}_{11}$	-амилпропионат



Сложные эфиры высших карбоновых кислот и глицерина называют жирами.

Жиры - строение молекулы

Глицерин(спирт) + жирные кислоты = ЖИР



Большинство жиров неоларны и , следовательно, нерастворимы воде, но хорошо растворимы в органических растворителя (бензин, хлороформ, эфир

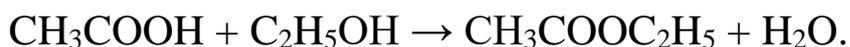
Сложные эфиры карбоновых кислот делятся на три общие группы:

- **фруктовые эфиры** – жидкости, содержащие не более восьми атомов углерода ($\text{C}_3\text{H}_7\text{-COO-C}_2\text{H}_5$ – этиловый эфир масляной кислоты);

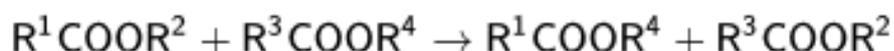
- **жиры** – жидкие (масла) и твёрдые вещества, включающие 9-19 атомов углерода и содержащие глицерин и остатки жирных кислот;
- **воски** – твёрдые вещества, включающие 15-45 атомов углерода.

Получение

Сложные эфиры получают с помощью реакции этерификации из спиртов и карбоновых кислот:



Это наиболее важная реакция, которая обратима в ряде случаев: взаимодействуя с водой, образованный сложный эфир вновь распадается на начальные вещества. Частным случаем реакции этерификации является реакция [переэтерификации](#) сложных эфиров спиртами, карбоновыми кислотами или другими сложными эфирами.



Реакции этерификации и переэтерификации обратимы. Также сложные эфиры получают взаимодействием:

- ангидридов со спиртами:
 $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} + 2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow 2\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O};$
- солей карбоновых кислот с галогенуглеводородами:
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COONa} + \text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOCH}_3 + \text{NaCl};$
- карбоновых кислот к алкенам:
 $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_2=\text{CH}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}.$

При реакции этерификации от молекулы спирта отщепляется атом водорода, от кислоты – гидроксил.

Химические свойства

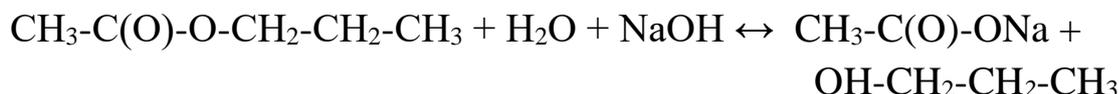
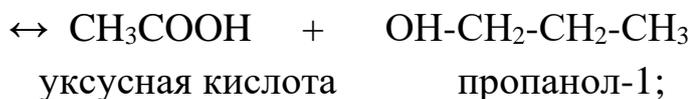
Свойства сложных эфиров и жиров обусловлены наличием в молекуле функциональной карбоксильной группы -COOH.

- **Гидролиз** - обратная реакция этерификации – расщепление в водной среде на спирт и кислоту. При нагревании с водой в кислой среде разлагаются на кислоту и спирт. Эфиры «омыляются» под действием

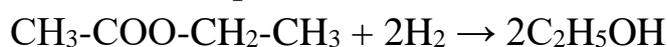
раствора щёлочи, образуя органическую соль и спирт. В этом случае реакция необратима



пропиловый эфир уксусной кислоты



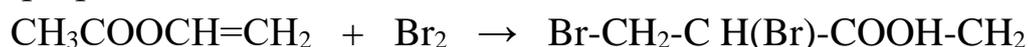
- **Восстановление (гидрирование)** - при присоединении водорода сложные спирты восстанавливаются до спиртов



этилацетат

этанол

- **Присоединение (галогенирование)** - реакция возможна при наличии в молекуле двойных связей. Атомы галогенов присоединяются к местам разрыва связей



виниловый эфир уксусной кислоты

- **Замещение** - при взаимодействии с аммиаком группа -COH замещается аминогруппой. Образуются амид и спирт.



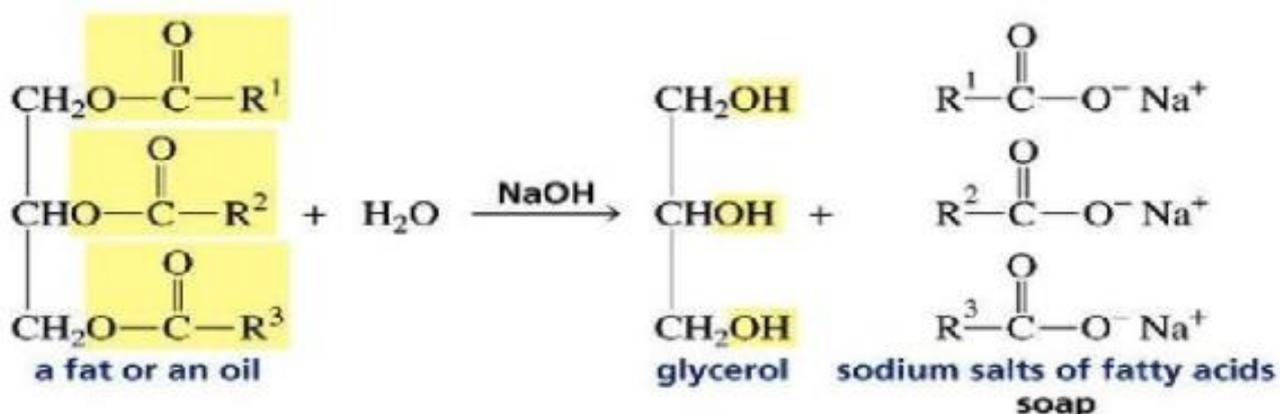
метилацетат

амид уксусной кислоты метанол

- **Горение** - при полном сгорании образуется углекислый газ и вода



- **Щелочной гидролиз** - схема омыления жиров.



Применение

Сложные эфиры применяются в качестве ароматизаторов в медицине, парфюмерии, пищевой промышленности. Они входят в состав ягод, фруктов, пчелиного воска. Сложные эфиры входят в состав эфирных масел многих растений и фруктов, придавая им специфический приятный запах.

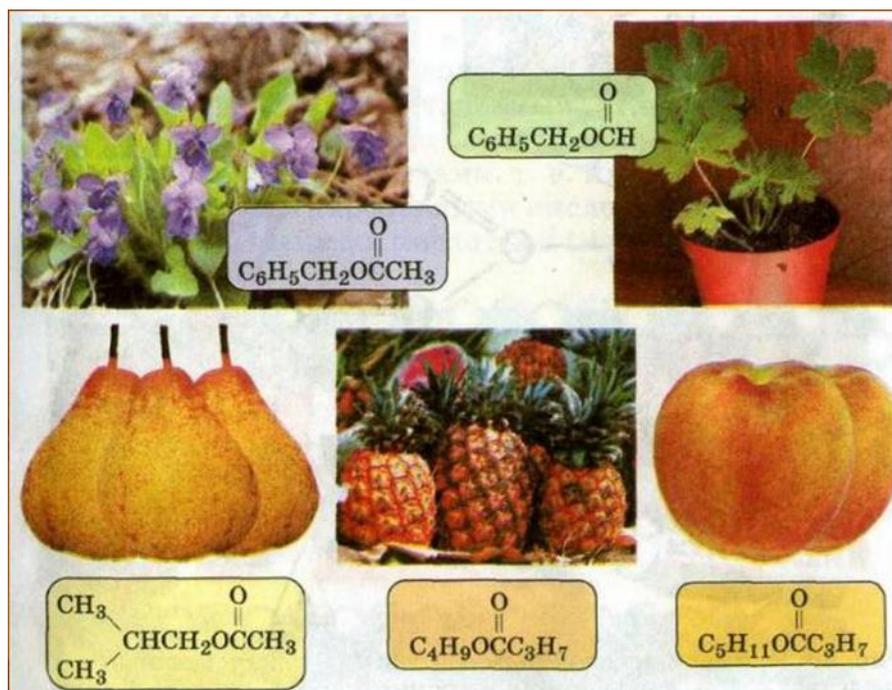


Рис. 1.3. Сложные эфиры карбоновых кислот в природе.

Контрольные вопросы

1. Общая формула простых и сложных эфиров.
2. Способы получения простых эфиров.
3. Способы получения сложных эфиров. Укажите физические их свойства, химические свойства.
4. Составьте уравнение гидролиза сложного эфира, образованного этандиолом и валерьяновой кислотой, глицерином и масляной кислотой.
5. Напишите уравнение получения жидкого мыла. Напишите реакцию получения мыла из стеариновой кислоты.
6. Чем обусловлена щелочная реакция раствора мыла? Приведите соответствующую схему реакции гидролиза мыла.
7. Какие мыла являются жидкими, какие – твердыми?

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 13

Решение задач и упражнений по теме: Нитросоединения

Нитросоединения — органические соединения, содержащие одну или несколько нитрогрупп $-\text{NO}_2$. Под нитросоединениями обычно подразумевают С-нитросоединения, в которых нитрогруппа связана с атомом углерода (нитроалканы, нитроалкены, нитроарены). О-нитросоединения и N-нитросоединения выделяют в отдельные классы — нитроэфиры (органические нитраты) и нитраминами.

Номенклатура. В зависимости от строения радикала R, различают алифатические (предельные и непредельные), ациклические, ароматические и гетероциклические нитросоединения. По характеру углеродного атома, с которым связана нитрогруппа, нитросоединения подразделяются на первичные, вторичные и третичные.

Нитросоединения изомерны эфирам азотистой кислоты

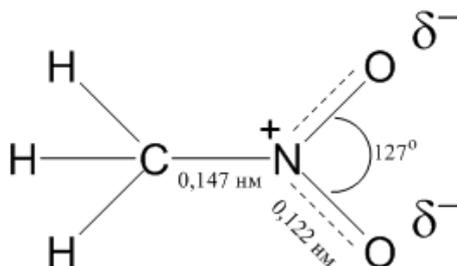
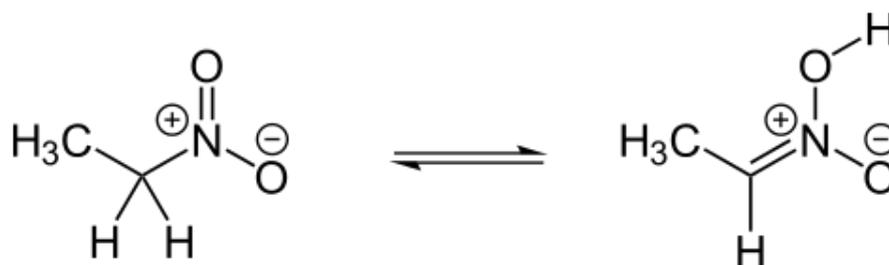


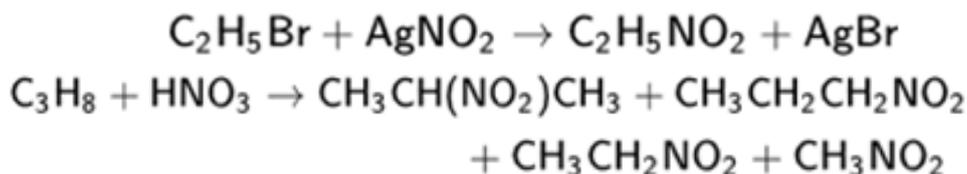
Рис. 1.4. Строение нитрогруппы

Строение нитрогруппы в молекуле нитрометана

Нитрогруппа имеет плоскую конфигурацию. Атомы азота и кислорода находятся в состоянии sp^2 -гибридизации, а связи N-O равноценны (промежуточные между одинарной и двойной) и имеют длину 0,122 нм, угол O-N-O равен 127° , длина связи C-N составляет 0,147 нм. Атомы C, N, O лежат в одной плоскости. При наличии α -атомов водорода (в случае первичных и вторичных алифатических нитросоединений) возможна таутомерия между нитросоединениями и нитроновыми кислотами (*аци*-формами нитросоединений):



Получение Из галогенпроизводных ([реакция Мейера](#)):



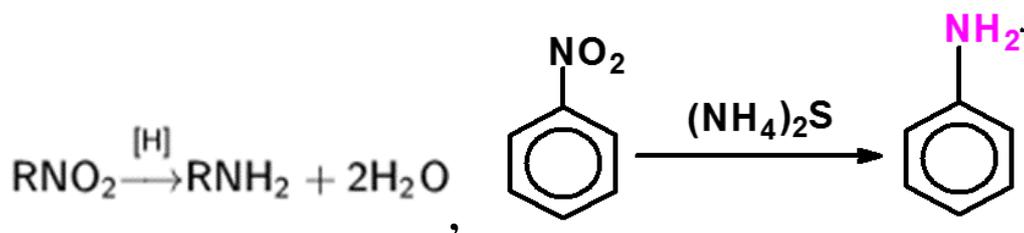
Физические свойства

Низшие нитроалканы являются бесцветными жидкостями, ароматические нитроалканы — бесцветными или желтоватыми легкоплавкими твёрдыми веществами со специфическим запахом, в воде практически нерастворимыми.

Химические свойства

Реакции замещения. Нитрогруппа является одной из самых сильных электроноакцепторных групп. Поэтому в реакциях электрофильного замещения в ароматических соединениях направляет заместитель в мета-положение.

Восстановление нитросоединений (реакция Зинина)



Первичные и вторичные нитросоединения способны отщеплять нитрогруппу, образуя соответствующие карбонильные соединения (реакция Нефа):



Важнейшие представители

- Тетранитрометан, • Нитроциклогексан, • Нитробензол
- Тринитротолуол(тротил), • Нитронафталины

Применяют нитросоединения в производстве красителей, лекарственных препаратов, взрывчатых веществ.

Контрольные вопросы:

1. Какие соединения называются нитросоединениями? Какова их классификация? Какими свойствами им характерны?
2. Какие продукты образуются при восстановлении нитросоединений?
3. Укажите способы применения нитросоединений?
4. Какие нитросоединения образуются легче и с большим выходом: нитробензол из бензола или нитротолуола из толуола?
5. Получите анилин реакцией Зинина.
6. Какие первичные амины получатся при восстановлении следующих нитросоединений: 2-нитробутана; 3-нитро-2,3-диметилпентана?
7. Получите анилин реакцией хлорбензола и аммиака.

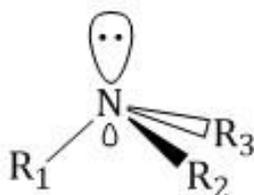
ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 14

Решение задач и упражнений по теме: Амины

Амины – это органические производные аммиака NH_3 , в молекуле которого один, два или три атома водорода замещены на углеводородные радикалы.



Строение аминов



Атом азота находится в состоянии sp^3 -гибридизации, поэтому молекула имеет форму тетраэдра.

Также атом азота в аминах имеет **неподелённую электронную пару**, поэтому амины проявляют свойства органических оснований.

Классификация аминов

По количеству углеводородных радикалов, связанных с атомом азота, различают первичные, вторичные и третичные амины.

По типу радикалов амины делят на алифатические, ароматические и смешанные.

Таблица 1.3.

Классификация аминов

Амины	Первичные	Вторичные	Третичные
Алифатические	Метиламин $\text{CH}_3\text{-NH}_2$	Диметиламин $\text{CH}_3\text{-NH-CH}_3$	Триметиламин $(\text{CH}_3)_3\text{N}$
Ароматические	Фениламин $\text{C}_6\text{H}_5\text{-NH}_2$	Дифениламин $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}$	Трифениламин $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{N}$
Смешанные		Метилфенил амин $\text{CH}_3\text{-NH-C}_6\text{H}_5$	Диметилфенил амин $(\text{CH}_3)_2\text{N-C}_6\text{H}_5$

Номенклатура аминов. Названия аминов образуют из названий углеводородных радикалов и суффикса амин. Различные радикалы перечисляются в алфавитном порядке.

При наличии одинаковых радикалов используют приставки ди и три.

$\text{CH}_3\text{-NH}_2$	Метиламин
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-NH}_2$	Этиламин
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-NH-CH}_3$	Метилэтиламин
$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	Диметиламин

Первичные амины могут быть названы как производные углеводородов, в молекулах которых один или несколько атомов водорода замещены на аминогруппы -NH_2 .

В этом случае аминогруппа указывается в названии приставкой амино-

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$	1-Аминопропан
$\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH(NH}_2\text{)-CH}_3$	1,3-Диаминобутан

Для смешанных аминов, содержащих алкильные и ароматические радикалы, за основу названия обычно берется название первого представителя ароматических аминов – анилин.

Физические свойства аминов

При обычной температуре низшие алифатические амины CH_3NH_2 , $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ и $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ – газы (с запахом аммиака), средние гомологи – жидкости (с резким рыбным запахом), высшие – твердые вещества без запаха.

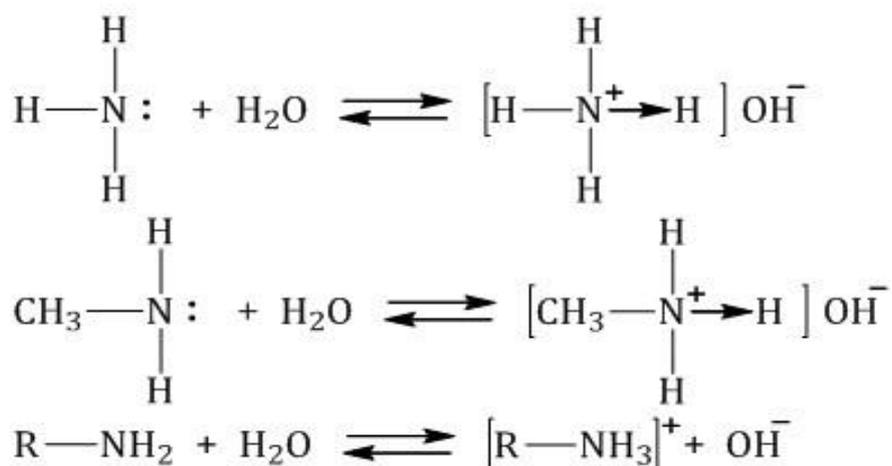
Ароматические амины – бесцветные жидкости с высокой температурой кипения или твердые вещества.

Химические свойства аминов

Амины имеют сходное с аммиаком строение и проявляют подобные ему свойства. Алифатические амины являются более сильными основаниями, чем аммиак, а ароматические – более слабыми.

Взаимодействие с водой

В водном растворе амины обратимо реагируют с водой. Среда водного раствора аминов — слабощелочная:



Взаимодействие с кислотами. Амины реагируют с кислотами, как минеральными, так и карбоновыми, и аминокислотами, образуя соли (или амиды в случае карбоновых кислот):



Взаимодействие с солями. Амины способны осаждать гидроксиды тяжелых металлов из водных растворов. Например, при взаимодействии с хлоридом железа (II) образуется осадок гидроксида железа (II)



Окисление аминов. Амины сгорают в кислороде, образуя азот, углекислый газ и воду. Например, уравнение сгорания этиламина:

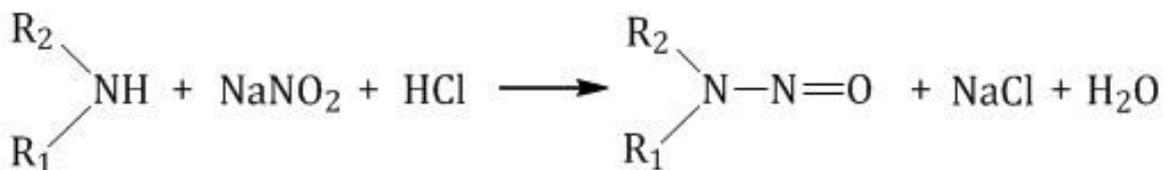


Взаимодействие с азотистой кислотой. Первичные алифатические амины при действии азотистой кислоты превращаются в спирты:



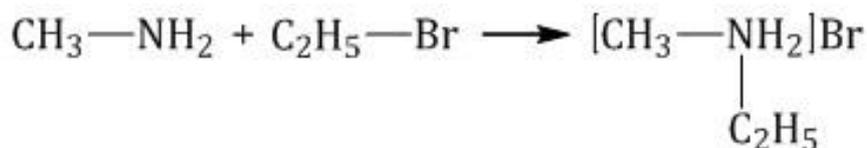
Это качественная реакция на первичные амины – выделение азота

Вторичные амины (алифатические и ароматические) образуют нитрозосоединения — вещества желтого цвета:



Алкилирование аминов

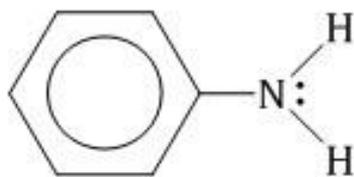
Первичные амины способны взаимодействовать с галогеналканами с образованием соли вторичного амина:



Из полученной соли щелочью выделяют вторичный амин, который можно далее алкилировать до третичного амина.

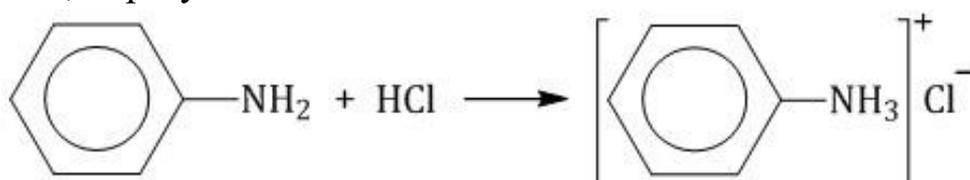
Особенности анилина

Анилин $\text{C}_6\text{H}_5\text{—NH}_2$ — это ароматический амин.



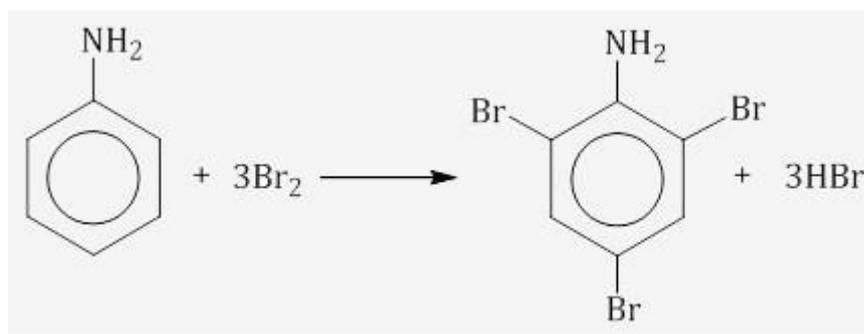
Анилин – бесцветная маслянистая жидкость с характерным запахом. На воздухе окисляется и приобретает красно-бурю окраску. Ядовит. В воде практически не растворяется. При 18 °С в 100 мл воды растворяется 3,6г анилина. Раствор анилина не изменяет окраску индикаторов. Для анилина характерны реакции как по аминогруппе, так и по бензольному кольцу

- **Бензольное кольцо уменьшает основные свойства аминогруппы** по сравнению 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.

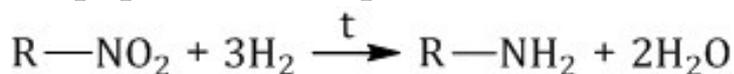
Реакция с галогенами идёт без катализатора во все три орто- и пара-поло-жения. **Качественная реакция на анилин: реагирует с бромной водой с образованием 2,4,6-триброманилина (белый осадок ↓).**



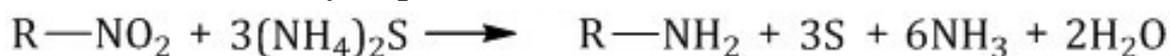
Получение аминов. Восстановление нитросоединений

Первичные амины можно получить восстановлением нитросоединений.

Гидрирование водородом:

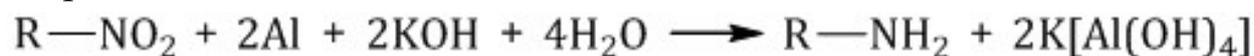


Восстановление сульфидом аммония:



Алюминий в щелочной среде.

Алюминий реагирует с щелочами с образованием гидроксокомплексов.



В щелочной и нейтральной среде получают **амины**.

Восстановлением нитробензола получают анилин.

С металлами в кислой среде – железом, оловом или цинком в соляной кислоте. При этом образуются не сами амины, а соли аминов:



Амины из раствора соли выделяют с помощью щелочи:



Контрольные вопросы

1. Какие соединения называются аминами? Какова их классификация?
2. Чем объяснить сходство аминов с аммиаком?
3. Какими свойствами обладают амины?
4. Какие продукты образуются при восстановлении нитросоединений?
5. К какой группе относится анилин?
6. К каким аминам относится анилин – к первичным, вторичным или третичным?
7. С помощью уравнений реакций получите из пропилена изопропиламин.

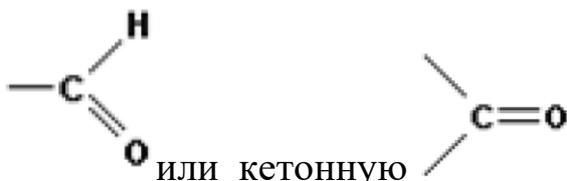
ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 15

Решение задач и упражнений по теме: Углеводы

Углеводы (или сахара) – распространённые природные соединения. Углеводы входят в состав клеток и тканей всех

растительных и животных организмов и по массе составляют основную часть органического вещества на Земле (до 80% - в растениях, 20% - в организме человека и животных). Они играют важную роль в жизнедеятельности живых организмов.

Они имеют сходное строение и свойства, состав большинства которых отражает формула $C_n(H_2O)_m$, где n и $m > 3$, – это полиспирты, содержащие

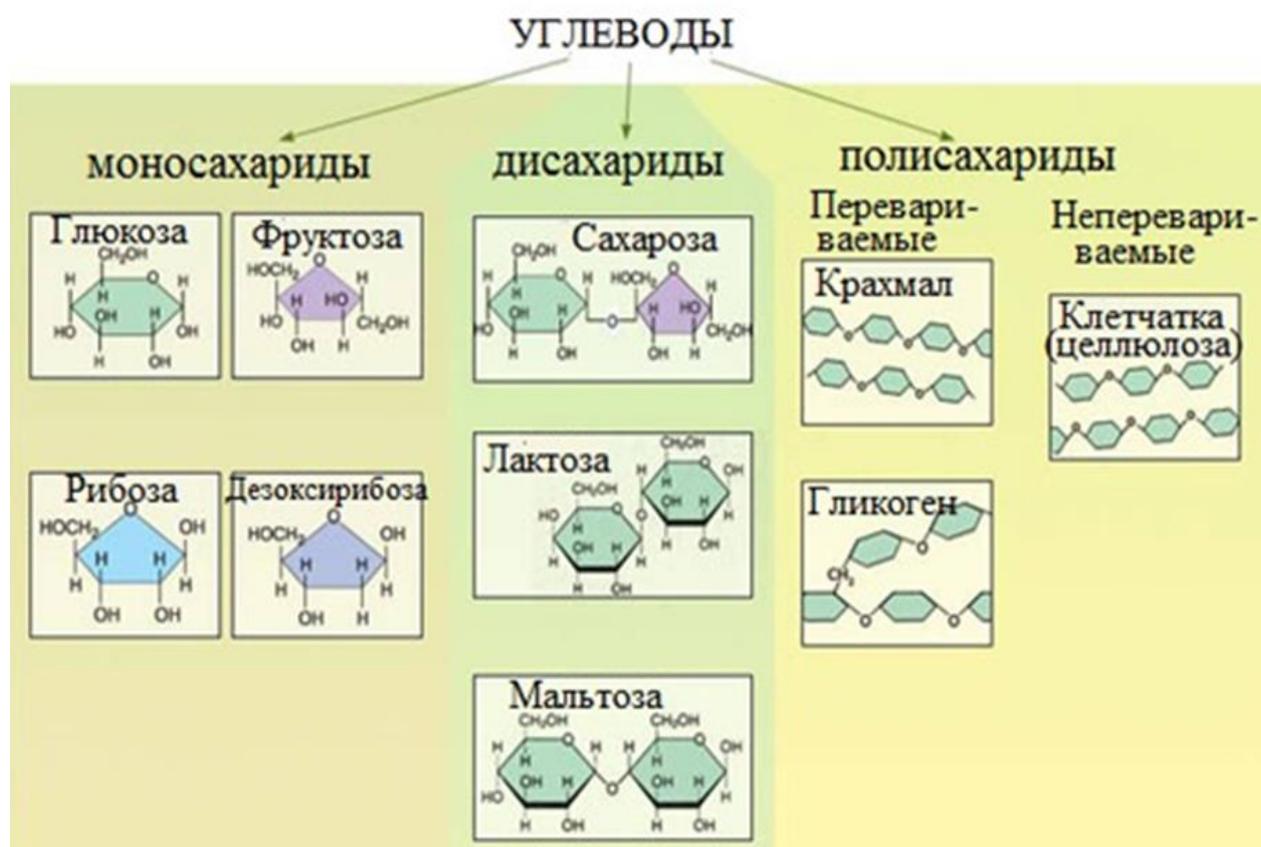


альдегидную или кетонную группировку.

Эти соединения образуются растениями в процессе фотосинтеза из углекислого газа и воды.

Классификация углеводов

Все углеводы по числу входящих в их молекулы структурных единиц (остатков простейших углеводов) и способности к гидролизу можно разделить на две группы: **простые углеводы, или моносахариды, и сложные углеводы (олигосахариды и полисахариды).**



Простые углеводы (моносахариды) – это простейшие углеводы, не гидролизующиеся с образованием более простых углеводов.

Сложные углеводы (олигосахариды и полисахариды) – это углеводы, молекулы которых состоят из двух или большего числа остатков моносахаридов и разлагаются на эти моносахариды при гидролизе.

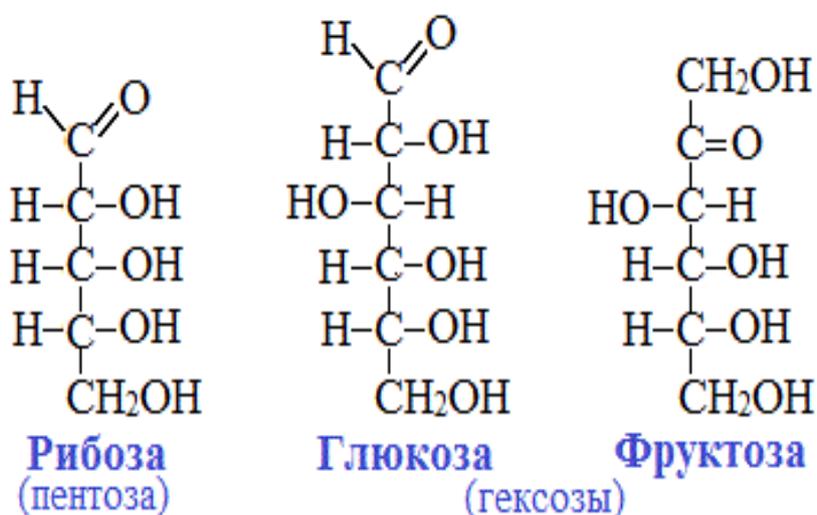
Моносахариды по числу атомов углерода подразделяют на тетрозы ($C_4H_8O_4$), пентозы ($C_5H_{10}O_5$), и гексозы ($C_6H_{12}O_6$). Важнейшие пентозы - рибоза и дезоксирибоза, гексозы – глюкоза и фруктоза.

Олигосахариды (продукты конденсации двух или нескольких молекул моносахаридов). Среди олигосахаридов наибольшее значение имеют дисахариды (диозы) – продукты конденсации двух молекул моносахаридов (например, сахароза — $C_{12}H_{22}O_{11}$, при гидролизе превращается в смесь глюкозы и фруктозы).

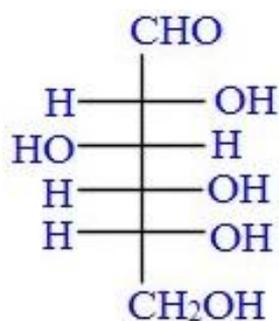
Полисахариды (крахмал, целлюлоза) образованы большим числом молекул моносахаридов.

Олиго- и полисахариды расщепляются при гидролизе до моносахаридов. В молекулах олигосахаридов содержится от 2 до 10 моносахаридных остатков, в полисахаридах — от 10 до 3000—5000.

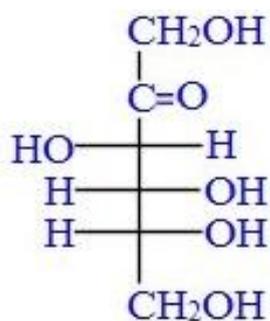
По числу углеродных атомов в молекуле моносахариды делятся на тетрозы, пентозы, гексозы. Альдозы и кетозы с одинаковым числом атомов углерода изомерны между собой. В природе наиболее распространены моносахариды, в молекулах которых содержится пять углеродных атомов (пентозы) или шесть (гексозы).



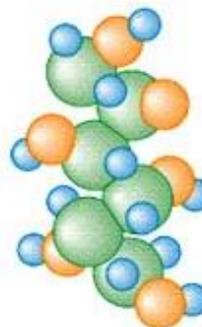
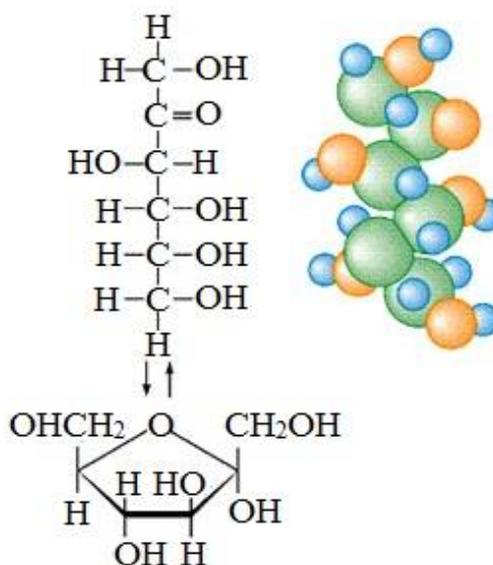
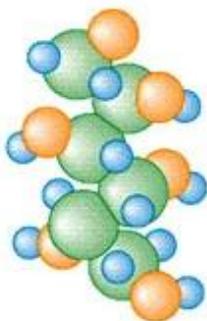
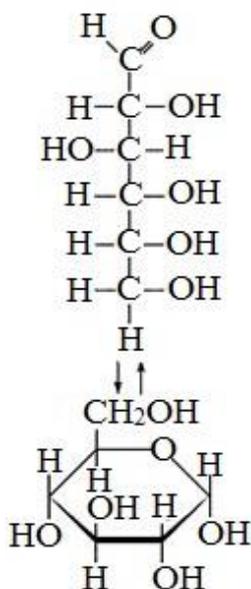
Например возможно и такое обозначение глюкозы и фруктозы



ГЛЮКОЗА



ФРУКТОЗА



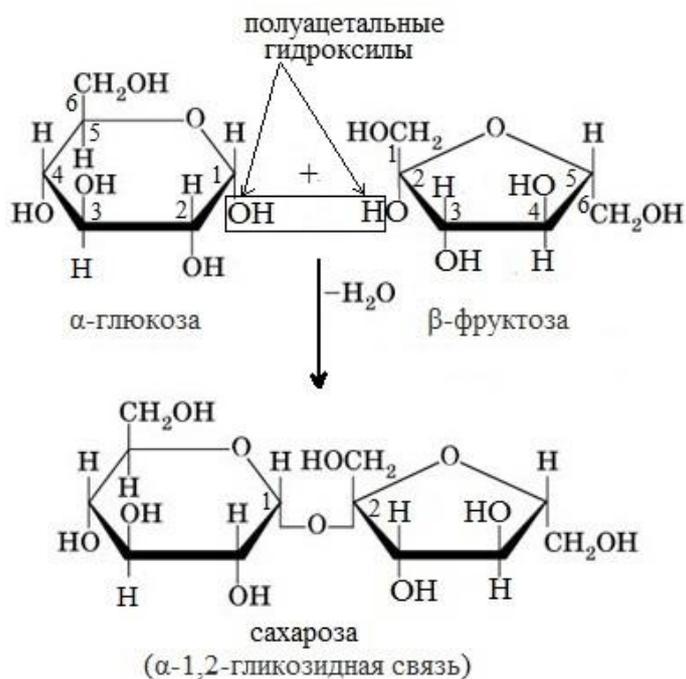
Из этих формул видно, что моносахариды – это полигидроксиальдегиды (*альдозы*, альдегидоспирты) или полигидроксикетоны (*кетозы*, кетоноспирты). Рибоза и глюкоза – альдозы (альдопентоза и альдогексоза), фруктоза – кетоза (кетогексоза).

Строение дисахаридов

Молекулы дисахаридов могут содержать два остатка одного моносахарида или два остатка разных моносахаридов. В образовании гликозидной связи одна молекула моносахарида всегда участвует своим **полуацетальным (гликозидным) гидроксильным**, а другая – либо **полуацетальным**, либо **любым спиртовым гидроксильным**.

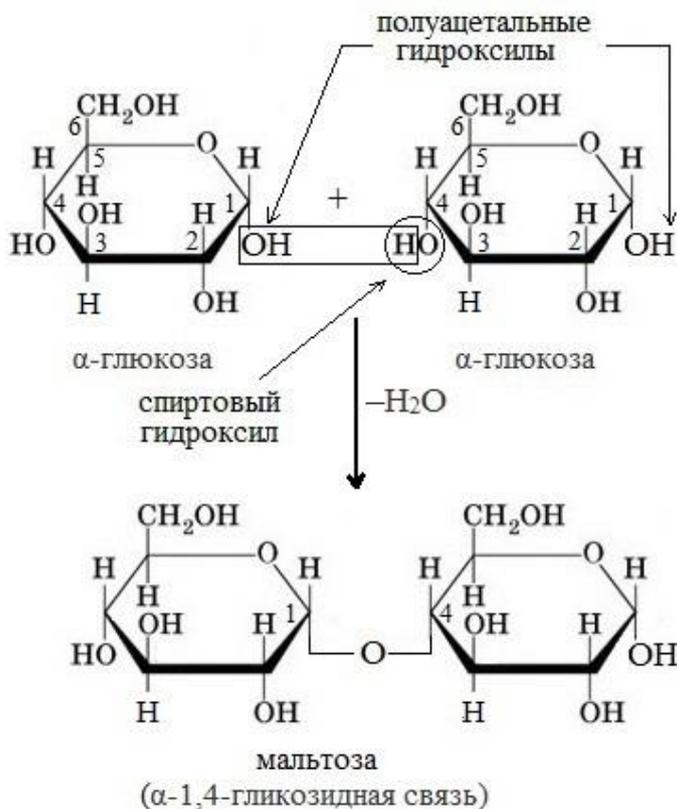
Связи, образующиеся между остатками моносахаридов, могут быть двух типов: 1) Связь, в образовании которой принимают участие полуацетальные гидроксильные группы обеих молекул моносахаридов.

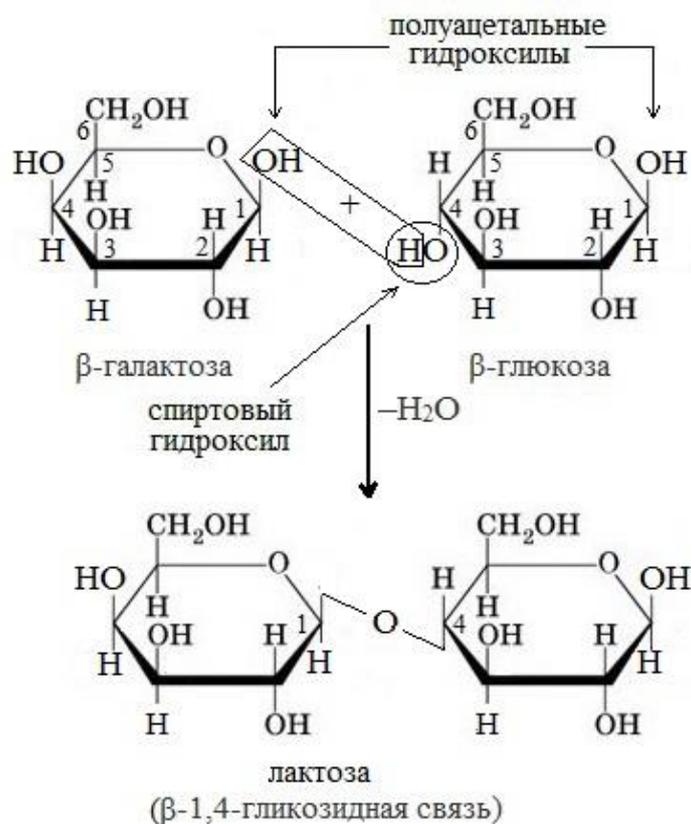
Например, образование молекулы сахарозы:



2) Связь, в образовании которой принимают участие полуацетальный гидроксил одного моносахарида и спиртовый гидроксил другого моносахарида.

Например, образование молекул мальтозы и лактозы:



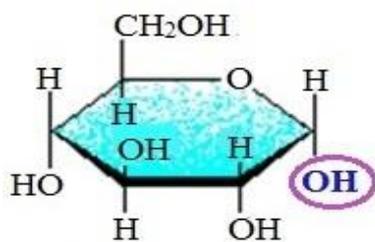


Отсутствие или наличие в молекулах дисахаридов полуацетального гидроксила отражается на их свойствах.

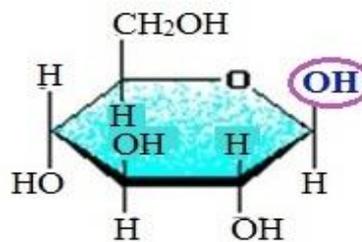
Полисахариды – это природные высокомолекулярные несхароподобные углеводы, содержащие от десяти до сотен тысяч остатков моносахаридов (обычно гексоз), связанных гликозидными связями.

Основные представители - **крахмал** и **целлюлоза** - построены из остатков одного моносахарида - **глюкозы**. Крахмал и целлюлоза имеют одинаковую молекулярную формулу $(C_6H_{10}O_5)_n$, но совершенно различные свойства. Это объясняется особенностями их пространственного строения.

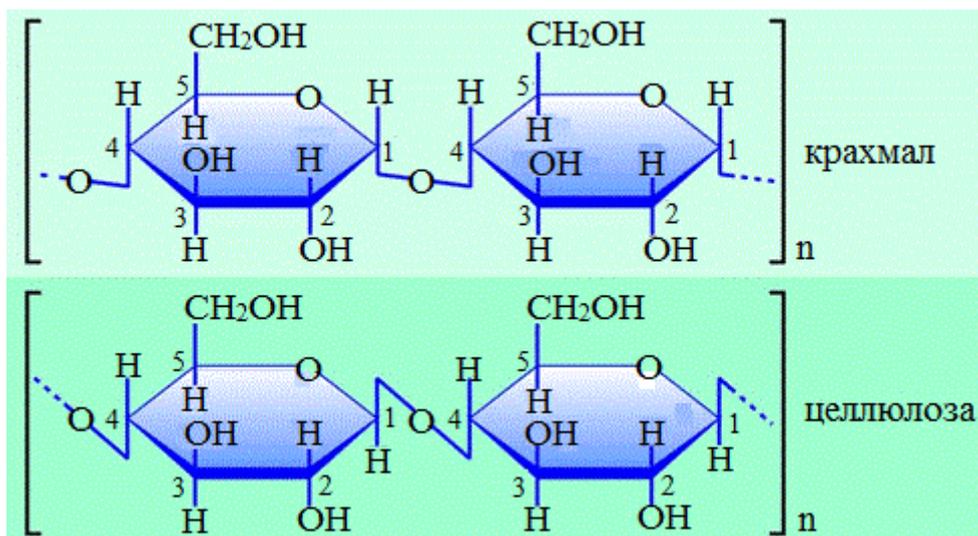
Крахмал состоит из остатков α-глюкозы, а целлюлоза – из β-глюкозы, которые являются пространственными изомерами и отличаются лишь положением одной гидроксильной группы (выделена цветом):



α -глюкоза



β -глюкоза



Физические свойства

Моносахариды представляют собой бесцветные кристаллические вещества, сладкие на вкус, хорошо растворимые в воде, нерастворимые в эфире, имеющие невысокие температуры плавления. Сладость моносахаридов различна. Например, фруктоза слаще глюкозы в три раза.

Дисахариды – твердые кристаллические вещества, имеющие сладкий вкус. Хорошо растворимые в воде, плохо — в спирте и практически нерастворимы в неполярных органических растворителях.

Полисахариды — аморфные вещества, не растворяются в спирте и неполярных растворителях, растворимость в воде варьируется. Некоторые растворяются в воде с образованием коллоидных растворов (амилоза, слизи, пектовые кислоты, арабин), могут образовывать гели (пектины, альгиновые кислоты, агар-агар) или вообще не растворяться в воде (клетчатка, хитин).

Химические свойства полисахаридов

Для полисахаридов наибольшее значение имеют реакции гидролиза и образование производных за счет реакций макромолекул по спиртовым ОН-группам.

Гидролиз полисахаридов

Гидролиз полисахаридов происходит в разбавленных растворах минеральных кислот (или под действием ферментов). При этом в макромолекулах разрываются связи, соединяющие моносахаридные звенья – *гликозидные связи* (аналогично гидролизу дисахаридов). Реакция гидролиза полисахаридов является обратной процессу их образования из моносахаридов.

Полный гидролиз полисахаридов приводит к образованию моносахаридов (целлюлоза, крахмал и гликоген гидролизуются до глюкозы):

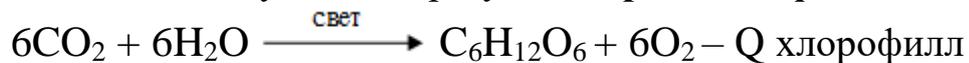


При неполном гидролизе образуются олигосахариды (в том числе, дисахариды).

Получение

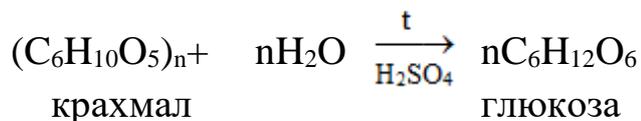
В свободном виде в природе встречается преимущественно глюкоза. Она же является структурной единицей многих полисахаридов. Другие моносахариды в свободном состоянии встречаются редко и в основном известны как компоненты олиго- и полисахаридов.

1. В природе глюкоза получается в результате **реакции фотосинтеза**:



2. Впервые глюкоза получена в 1811 году русским химиком Г.Э.Кирхгофом **при гидролизе крахмала**. Позже синтез моносахаридов из формальдегида в щелочной среде предложен А.М.Бутлеровым. Он основан на взаимодействии нескольких молекул формальдегида между собой в присутствии катализатора $Ca(OH)_2$.

3. В промышленности α -глюкозу получают гидролизом крахмала в присутствии серной кислоты при температуре, давлении



Контрольные вопросы

1. Какие вещества называют углеводами?
2. Какова классификация углеводов и примеры их соединений?
3. Каковы способы получения и области применения глюкозы?
4. Опишите специфические свойства глюкозы.
5. Приведите уравнения химических реакций, которые доказывают наличие в молекуле глюкозы альдегидной группы;
6. Приведите уравнения химических реакций, которые доказывают наличие в молекуле глюкозы гидроксильных групп;
7. Какие дисахариды называются восстанавливающими, а какие – невосстанавливающими?

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 16

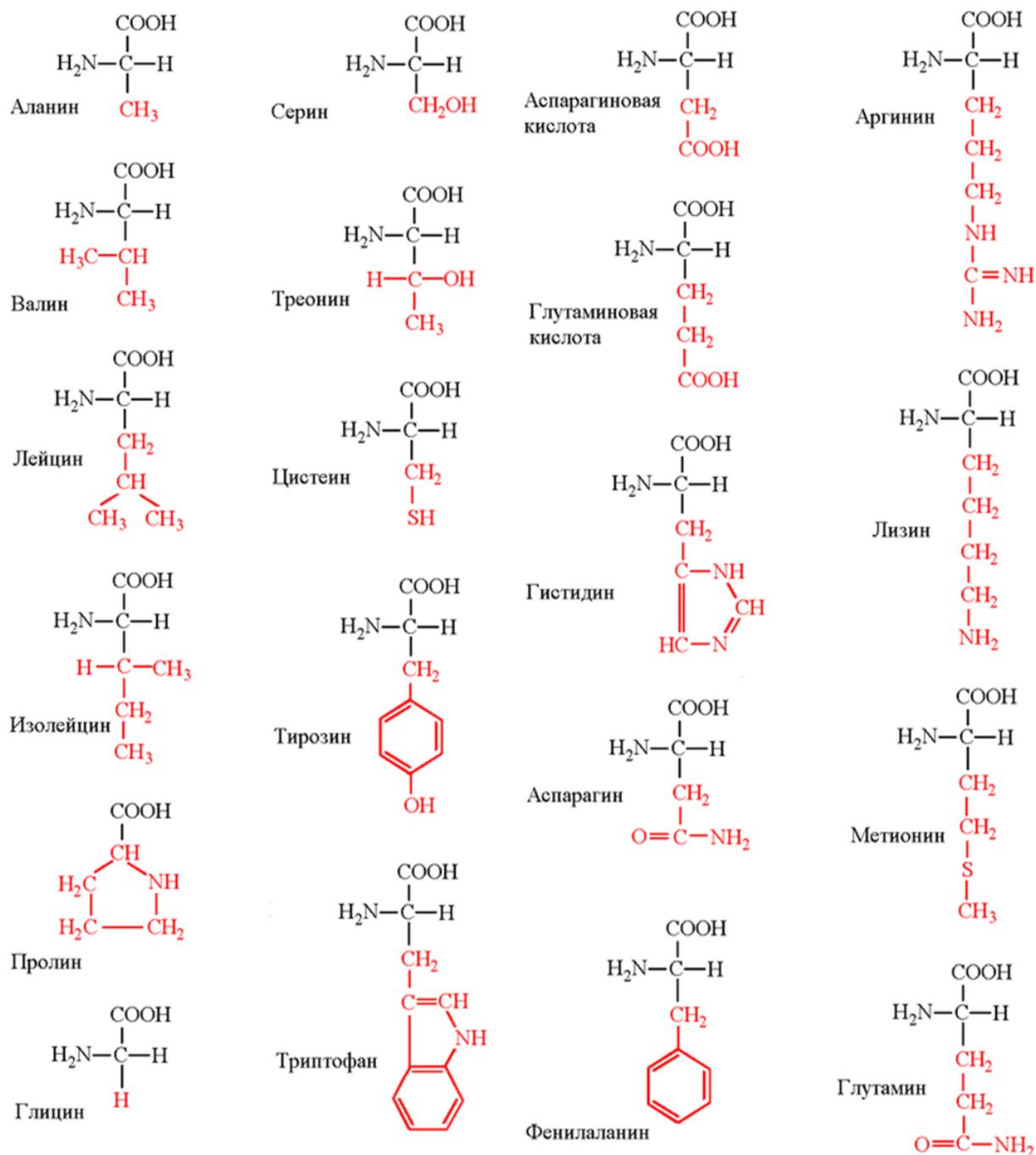
Решение задач и упражнений по теме: Аминокислоты

Аминокислѳты (аминокарбѳновые кислѳты; АМК)

— органические соединения, в молекуле которых одновременно содержатся карбксильные и аминные группы.

Основные химические элементы аминокислот - это углерод (С), водо-род (Н), кислород (О) и азот (N), хотя другие элементы также встречаются в радикале определенных аминокислот. Известны около 500 встречающихся в природе аминокислот (хотя только 20 используются в генетическом коде). Аминокислоты могут рассматриваться как производные карбѳновых кислѳт, в которых один или несколько атомов водорода заменены на аминогруппы.

По **физическим свойствам** аминокислоты резко отличаются от соответствующих кислѳт и оснований.

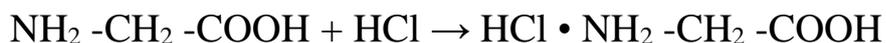


Все они кристаллические вещества, лучше растворяются в воде, чем в органических растворителях, имеют достаточно высокие температуры плавления; многие из них имеют сладкий вкус. Эти свойства отчётливо указывают на солеобразный характер этих соединений. Особенности физических и химических свойств аминокислот обусловлены их строением — присутствием одновременно двух противоположных по свойствам функциональных групп: кислотной и основной.

Химические свойства

Все аминокислоты — амфотерные соединения, они могут проявлять как кислотные свойства, обусловленные наличием в их молекулах карбоксильной группы —COOH, так и основные свойства, обусловленные аминогруппой —NH₂.

Аминокислоты взаимодействуют с кислотами и щелочами:



Хлороводородная соль глицина



натриевая соль глицина

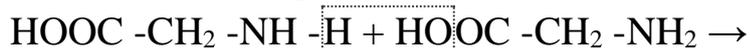
Растворы аминокислот в воде благодаря этому обладают свойствами буферных растворов, то есть находятся в состоянии внутренних солей:



Аминокислоты обычно могут вступать во все реакции, характерные для карбоновых кислот и аминов.

Важной особенностью аминокислот является их способность к поликонденсации, приводящей к образованию полиамидов, в том числе пептидов, белков, нейлона, капрона.

Реакция образования пептидов:



Получение

Большинство аминокислот можно получить в ходе гидролиза белков или как результат химических реакций:



Применение

Важной особенностью аминокислот является их способность к поликонденсации, приводящей к образованию полиамидов, в том числе пептидов, белков, нейлона, капрона, энанта.

Аминокислоты входят в состав спортивного питания и комбикорма. Аминокислоты применяются в пищевой промышленности в качестве вкусовых добавок, например, натриевая соль глутаминовой кислоты.

Контрольные вопросы

1. Какие соединения называют аминокислотами? Приведите примеры
2. Какие виды изомерии характерны для аминокислот?
3. Напишите структурные формулы следующих аминокислот:
а) аминокислоты, б) α -аминомасляной кислоты,
в) γ аминвалериановой кислоты, г) β -аминопропионовой кислоты,
4. Напишите структурные формулы изомеров трипептида, содержащего глицин, лейцин и аланин.
5. Составьте формулы строения изомерных аминокислот состава $C_3H_7O_2N$ и $C_4H_9O_2N$.
6. Напишите структурные формулы аминокислот состава $C_4H_9O_2N$ и назовите соединения, содержащие а) первичную аминогруппу; б) вторичную аминогруппу.
7. Какую группу атомов называют амидной (пептидной)? Какую связь называют амидной (пептидной)?

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 17

Решение задач и упражнений по теме:

Гетероциклические соединения

Гетероциклические соединения (гетероциклы) — органические соединения, содержащие циклы, в состав которых входят атомы как минимум двух различных элементов O, N, S. Могут рассматриваться как карбоциклические соединения с гетерозаместителями (гетероатомами) в цикле. Наиболее разнообразны и хорошо изучены ароматические азотсодержащие гетероциклические соединения.

К гетероциклическим соединениям (ГЦС) относятся многие алкалоиды, витамины, природные пигменты. Они являются

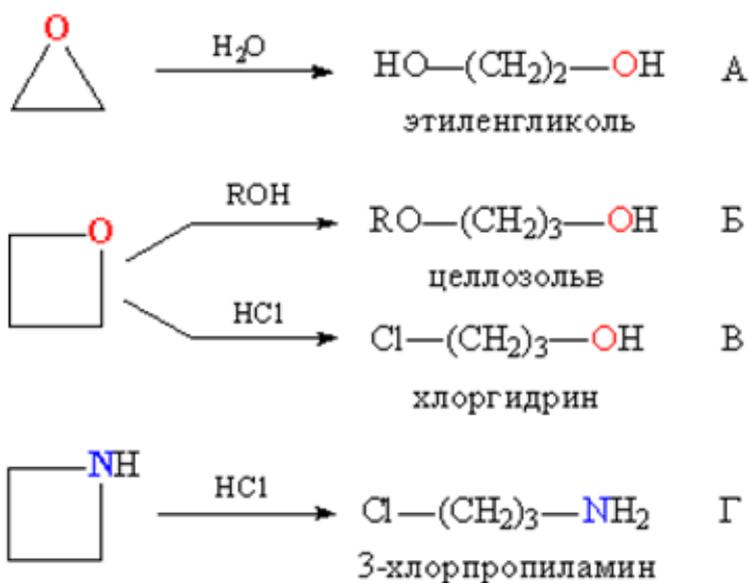
структурными фрагментами молекул нуклеиновых кислот и белков. Более 60 % наиболее известных и широко употребляемых лекарственных препаратов являются гетероциклическими соединениями.

Пятичленные гетероциклы с одним гетероатомом

Пятичленные гетероциклы с одним гетероатомом –пиррол, фуран и тиофен -представляют собой плоские пятиугольники с четырьмя атомами углерода и соответствующим гетероатомом –азотом, кислородом или серой.

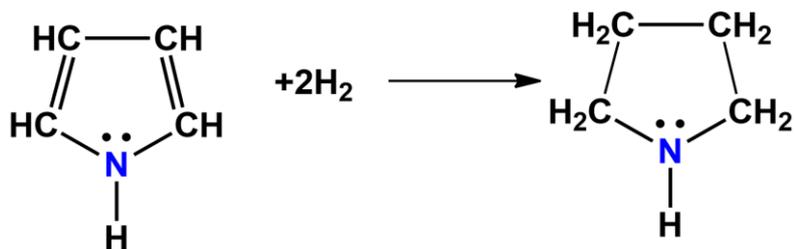
Химические свойства гетероциклических соединений

Трех- и четырехчленные гетероциклы представляют собой напряженные системы, для них характерны реакции с раскрытием цикла. Этиленоксид (при 150° С и давлении 2 мПа) гидролизуеться, образуя этиленгликоль (А). Реакция О-содержащих напряженных циклов со спиртами приводит к соединениям с ОН-группой и простой эфирной связью (целлозольвы, Б), а при действии на них галогеноводородов образуются соединения, содержащие Hal и ОН-группу (галогенгидр). N-содержащие напряженные циклы, взаимодействуя с галогеноводородами образуют галогеналкиламины (Г).

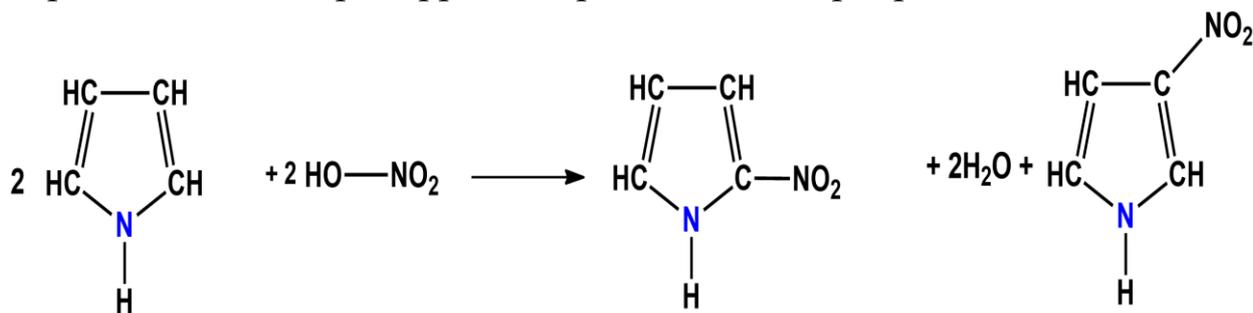


Пиррол.

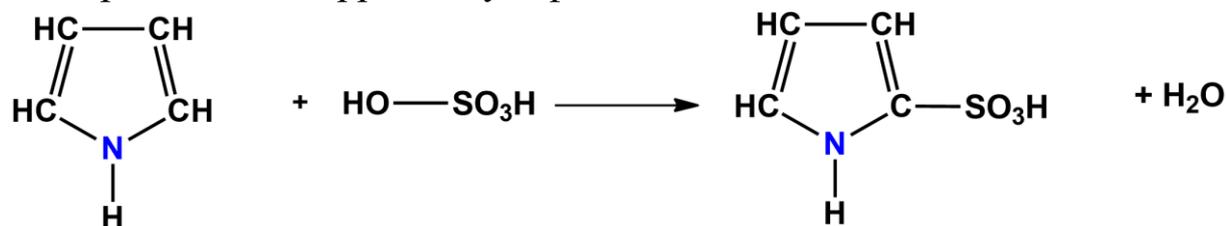
Гидрирование пиррола приводит к образованию пирролидина:



Нитрование пиррола ацетилнитратом $(\text{CH}_3\text{COO})\text{NO}_2$ приводит к образованию 2-нитропиррола с примесью 3-нитропроизводного:

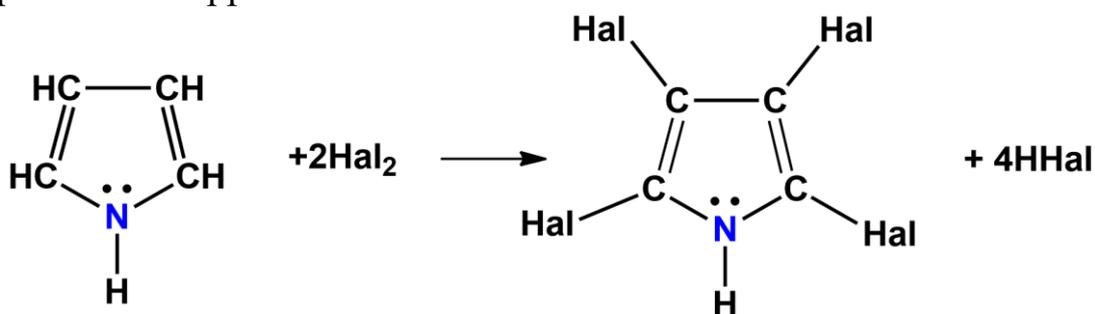


Сульфирование комплексом сульфата пиридиния $(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})^+\text{SO}_3^-$ при - к образованию пиррол-2-сульфо-кислоты:

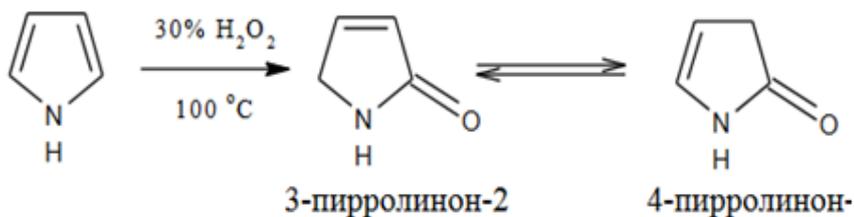


Галогенирование.

При реакции пиррола с галогенами очень легко образуется тетрагалогенпиррол:



Окисление

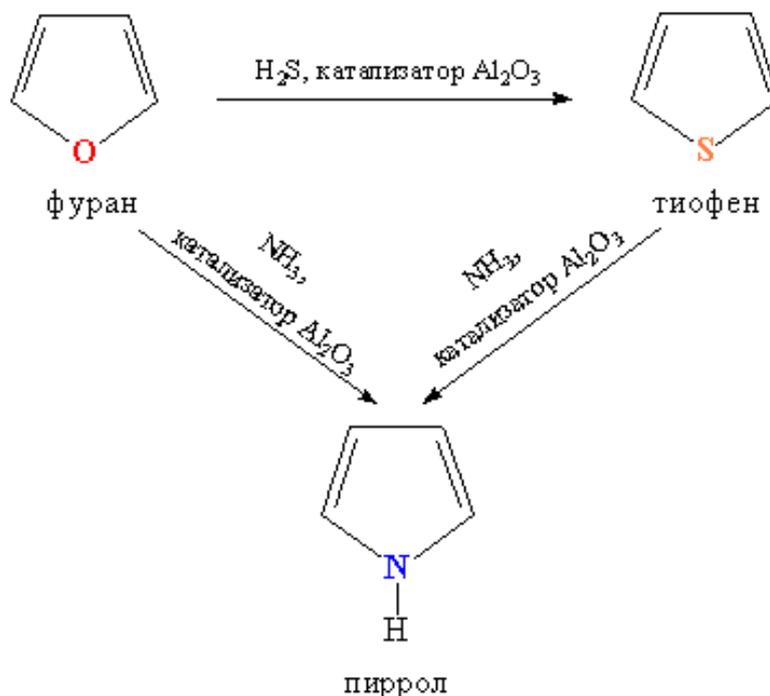


У гетероциклов атом азота связан с атомами углерода, как в аминах. Поэтому в таких соединениях эти группы проявляют свойства, характерные для аминов.

Как известно, многие нитропроизводные углеводородов являются взрывчатыми веществами (нитроглицерин, тринитротолуол и др.). Отличительной особенностью азотсодержащих гетероциклов является то, что многие из них, даже при отсутствии нитрогрупп, являются взрывчатыми веществами. Как правило, взрывчатые свойства большинства используемых мощных взрывчатых веществ связывают с наличием в составе их молекул нитро ($-\text{NO}_2$) или нитратных групп ($-\text{O}-\text{NO}_2$). Такие группы (точнее, группы $\text{N}=\text{O}$) Вант-Гофф называл "эксплозофорными атомными комплексами".

В целом, изменение реакционной способности азотсодержащих циклических соединений, по сравнению с углеродными аналогами, связывают с дезактивацией цикла при последовательном введении атомов азота.

Способы получения гетероциклических соединений В ненасыщенных пятичленных гетероциклах один гетероатом заменяется другим без изменения циклического фрагмента.



Контрольные вопросы.

1. Напишите структурные формулы следующих соединений:

- а) 3 –бромфуран; б) 2,5 – диметилпиррол; в) 2 – хлортиофен;
2. Напишите структурные формулы следующих гетероциклов:
 - а) β , $\beta 1$ – диметилфуран; б) 3,5 – диметилфуран – 2 – карбоновая кислота;
 3. Напишите структурные формулы: а) 1 – метил – α, β –диэтилпиррол; б) бензотиофен.
 4. Напишите структурные формулы всех возможных изомеров: а) метилфурана; б) метилпиррола. Назовите предложенные вами изомеры.
 5. Напишите и назовите все изомеры 2-метилимидазола с пяти членным циклом.
 6. Сравните основность пиррола и пирролидина. Дайте объяснение различию свойств.
 7. Напишите структурные формулы следующих соединений: а) 2-амино-5 – хлорпиридин; б) 2,4 – дигидроксипиримидин; в) 2-метилпиримидин;

ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 18

Решение задач и упражнений по теме: Полимеры

Полимерами называют высокомолекулярные химические соединения (ВМС) вещества, обладающие молекулярной массой от тысяч до нескольких миллионов атомных единиц. Макромолекулы полимеров образуются из огромного количества повторяющихся мономерных звеньев. Свойства полимеров зависят от химической природы мономера, молекулярной массы, методом производства полимера, стереоструктурой молекул (расположением в пространстве) и степенью их разветвленности, а также связей между молекулами различной природы.

Классификация полимеров

Разделение полимеров на четкие классы – достаточно сложное дело. В современной теории существует несколько подразделений полимерных материалов по видам:

- полимеры могут быть природными или синтетическими, также бывают модифицированные полимеры;

- по типу реакции образования полимеры делятся на полимеризационные и поликонденсационные;
- в зависимости от химического состава полимеры подразделяются на неорганические (например, силиконы), органические полимеры (например, полистирол) и элементоорганические полимеры (например, фторопласты). При этом основной вид используемых полимеров – органические;
- по методу переработки и соответствующему отношению к воздействию на них температуры полимеры делят на термопластичные (термопласты) и терморезистивные (реактопласты). Первые способны перерабатываться многократно, вторые – как правило, нет;
- по составу мономерных звеньев полимеры делят на гомополимеры и сополимеры (гетерополимеры);
- также полимеры разделяются по строению главной цепи на гомоцепные и гетероцепные, по пространственному расположению мономерных звеньев на стереорегулярные и атактические (нестереорегулярные), по степени разветвления на линейные, разветвленные, лестничные и сшитые и т.д.

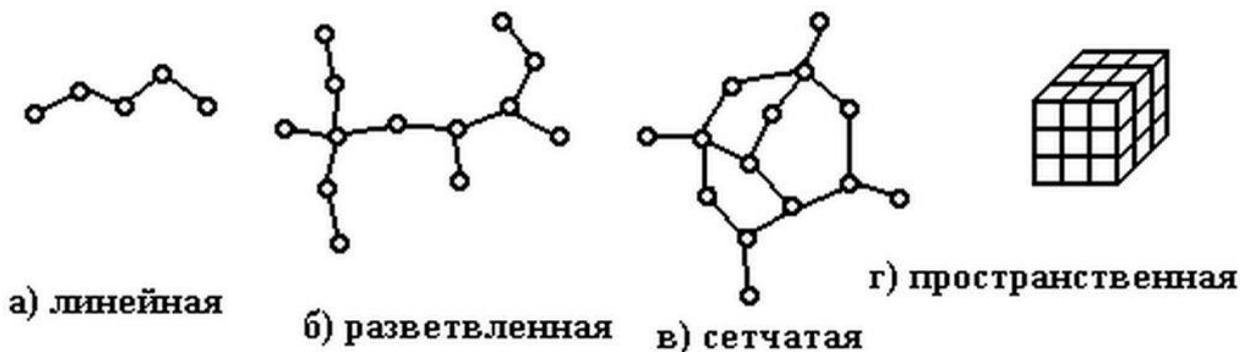


Рис. 1.5. Структура полимеров

Получение полимеров

В природе биологические полимеры или биополимеры получают естественным путем в процессе жизнедеятельности растительных и животных организмов. Искусственные же полимеры производят как правило нефтехимические и газохимические предприятия путем двух основных видов химических реакций: полимеризации и поликонденсации

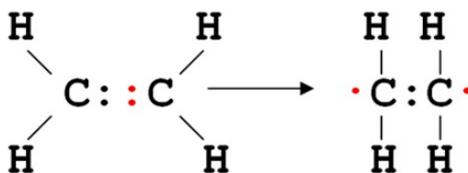
Полимеризация – это процесс синтеза полимера путем присоединения повторяющихся цепочек молекул (звеньев) мономера к активному центру роста макромолекулы высокомолекулярного соединения. В упрощенном виде механизм полимеризации можно расписать по следующим стадиям:

- образование центров полимеризации;
- рост макромолекул полимера при присоединения очередных звеньев;
- возникновение новых центров полимеризации на других молекулы и их интенсивный рост;
- возникновение разветвленных молекул полимеров;
- прекращение роста макромолекул.

Обычно полимеризация не возникает при нормальных условиях. Для начала химического процесса полимеризации на низкомолекулярное сырье оказывают разнообразные методы воздействия в зависимости от каждого конкретного технологического процесса: воздействие светом или другим типом облучением, повышенным давлением, высокими температурами. При этом, наиболее эффективно процесс идет в среде катализатора, подбираемого для каждого конкретного процесса получения определенного полимера персонально. При образовании полимеров при помощи полимеризации не выделяется побочных веществ реакции, химический состав веществ остается неизменным, но меняется структура связей в веществе.

Получение полиэтилена. На первом этапе выполняется реакция дегидрирования, когда при высокой температуре в присутствии металлического катализатора этан превращается в этилен (от молекулы этана отщепляется два атома водорода, в результате чего формируется двойная связь): $\text{CH}_3\text{-CH}_3(\text{г}) \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}_2(\text{г}) + \text{H}_2(\text{г})$

Образовавшийся этилен является мономером, который в дальнейшем будет использован для построения полимера (полиэтилена). Для этого этилен в присутствии катализатора подвергается высокому нагреву без доступа воздуха, что приводит к разрыву двойной углеродной связи, с образованием двух радикалов (на рисунке изображены красным цветом):



Образовавшиеся радикалы тут же начинают "поиск" еще одного электрона, чтобы восстановить разорвавшуюся связь, что приводит к соединению двух радикалов друг с другом с образованием ковалентной связи. Данный процесс идет с обеих концов молекулы, что приводит к росту цепи (молекулярная масса молекулы полиэтилена достигает 10 000 - 1 000 000 г/моль):

Виды полиэтилена, которые можно получить путем реакции полимеризации:

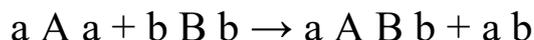
ПЭВД (полиэтилен высокого давления) или ПЭНП (полиэтилен низкой плотности), молекулярная масса 10 000 - 45 000. Состоит из сложной сети разветвленных полимерных нитей, поэтому, не упакован так плотно, как линейный полимер, являясь мягким и гибким. Основная область применения: упаковочный материал, обладающий высокой химической стойкостью.

ПЭНД (полиэтилен низкого давления) или ПЭВП (полиэтилен высокой плотности), молекулярная масса 70 000 - 400 000. Состоит из линейных цепей, которые очень тесно упакованы, поэтому, обладает более высокой твердостью и прочностью. Основная область применения: изготовление детских игрушек, различных технических изделий, шлангов, труб и проч.

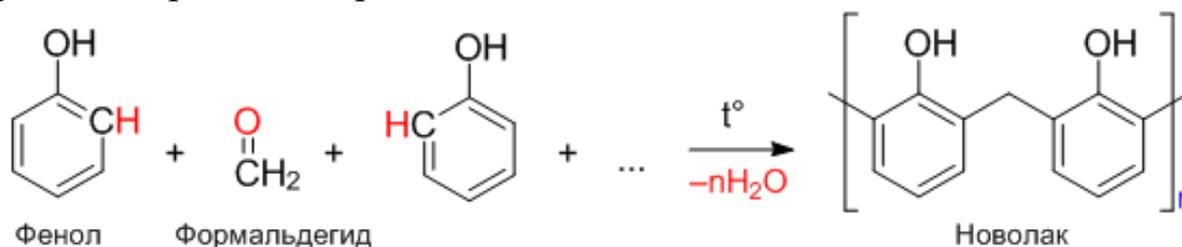
ПЭПС (полиэтилен с поперечными связями). Состоит из линейных нитей, состоящих из мономеров, которые соединены друг с другом, что придает материалу высокую прочность. Крышечка, которой закрыта пластиковая бутылка Кока-Колы что сделана из ПЭПС.

Поликонденсация – это процесс синтеза полимеров из низкомолекулярных веществ при помощи перегруппировки атомов выделения побочных продуктов поликонденсации. Это могут быть различные низкомолекулярные соединения, например вода. Методом поликонденсации выпускают такие крупнотоннажные полимеры, как полиуретаны, поликарбонаты, фенолоальдегидные смолы.

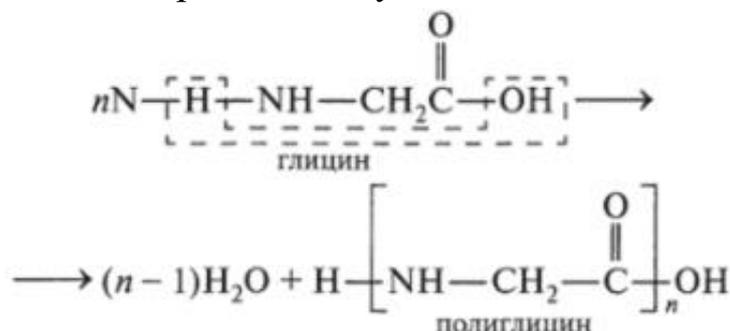
В общем виде реакция равновесной поликонденсации для двух исходных мономеров протекает по схеме:



Молекулярная масса полимера, образовавшегося в процессе поликонденсации, зависит от соотношения исходных компонентов, условий проведения реакции.



Реакция поликонденсации широко используется в хозяйственной деятельности человека для получения полимеров. Кроме того, эти реакции широко распространены в природе (на их основе в организме синтезируются полисахара, белки, нуклеиновые кислоты).



Контрольные вопросы

1. Какая реакция называется реакцией поликонденсации?
2. Какой полимер получают реакцией поликонденсации?
3. Что такое полимеризация и поликонденсация сравните их?
4. Что называется реакцией полимеризации сополимеризации?
5. Чем сопровождается поликонденсация?
6. Поясните, можно или нет реакции поликонденсации отнести к реакциям обмена; ответ обоснуйте.
7. Приведите пример использования реакций поликонденсации человеком.

ЧАСТЬ 2. ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ

Общие правила проведения работ

При выполнении лабораторных работ по курсу органической химии студент должен научиться осуществлять несложные синтезы, выделять из реакционной массы образующиеся продукты, очищать их и устанавливать основные физико-химические константы, пользоваться справочной химической литературой, правильно вести лабораторный журнал, должен ознакомиться с методами качественного и количественного анализа основных классов органических соединений.

Лабораторные занятия приучают студента обращаться со стеклянной посудой, правильно и красиво собирать лабораторные установки, выполнять различные операции (кристаллизация, перегонка, сушка и т.д.). Студент должен понимать, чем обусловлен выбор тех или иных условий, обеспечивающих нормальное течение проводимой им реакции как контролировать ее ход, возможны ли другие методы получения и очистки синтезируемых соединений, в чем достоинства и недостатки избранного метода, отчетливо представлять себе физические и химические свойства исходных и конечных продуктов. Для обеспечения безопасных условий труда в лаборатории в первую очередь необходимо, чтобы внимание студентов было полностью сосредоточено на выполняемой ими работе.

Все операции должны выполняться тщательно и аккуратно.

В процессе работы необходимо использовать только чистую химическую посуду, так как даже малейшие примеси могут привести не только к срыву опыта, но и к несчастному случаю. Рабочий стол следует содержать в чистоте, и ни в коем случае не загромождать посторонними предметами.

Студент всегда должен быть осведомлен о степени чистоты исходных соединений, с которыми он работает.

Образующиеся при лабораторных работах отходы нельзя выбрасывать в мусорные корзины или спускать в канализацию. Отработанные растворы концентрированной серной кислоты сливают в бутылку, установленную в вытяжном шкафу. Выливая в раковину

разбавленные кислые или щелочные растворы (1-2 %), следует пускать сильную струю воды. Органические растворители собирают в специально предназначенные для них бутылки. Отходы металлического натрия и калия, которые могут вызвать пожар, небольшими порциями растворяют в спирте (надеть защитную маску или защитные очки!). Вещества, выделяющие ядовитые газы, уничтожают, руководствуясь указаниями преподавателя.

Студенты должны научиться, ясно и точно описывать проведенные ими опыты. Для этого по каждой работе, выполненной в лаборатории, они составляют отчет, который заносится в рабочий журнал.

Перед тем, как приступить к выполнению лабораторной работы, следует внимательно изучить ход работы, по которой будет проводиться синтез, и обратить особое внимание на вопросы техники безопасности.

Описание лабораторной работы ведется в процессе ее выполнения или сразу же после окончания. При этом ведение черновиков не допускается. В отчет не следует переписывать использованные методики; описывается лишь то, что было сделано в действительности. В отчете должно быть отражено, происходило ли в ходе реакции появление или исчезновение окраски, или осадка, выделение газа, самопроизвольное повышение температуры и т.д., как контролировалось течение реакции, как определялся ее конец, каков выход неочищенного препарата. Если очистка вещества проводилась перегонкой, то в отчете указывают, какое количество вещества было взято для перегонки, количество и вес выделенных фракций, температура их кипения. При описании кристаллизации, указывают количество взятого препарата и растворителя, температуру плавления до и после кристаллизации, количество препарата, полученного после кристаллизации.

Найденные для синтезируемого вещества константы (температуры плавления, плотность коэффициент преломления) сопоставляются с литературными данными, которые приведены, например, в «Справочнике химика». Таким образом, для успешного выполнения лабораторных работ и освоения данной темы студент должен:

1. Изучить теоретический материал по данной теме;
2. Ознакомиться с описанием предстоящей работы;
3. Внимательно изучить цель работы, последовательность выполнения операций.
4. Результаты приведенных опытов, наблюдений и выводы заносить в лабораторную тетрадь.
5. Подготовить краткий отчет и сдать преподавателю.

2.1. ОСНОВНЫЕ ПРИЕМЫ И МЕТОДЫ РАБОТЫ

2.1.1. Лабораторная химическая посуда и приборы

Наиболее употребительный материал для изготовления приборов и аппаратов в химической лаборатории – стекло. Для химической посуды в основном применяются стекла, обладающие относительно малым коэффициентом линейного расширения, хорошей устойчивостью к воде, щелочам и кислотам, и достаточно устойчивые к изменению температуры. Основным ее недостатком является хрупкость.

Стаканы. В стаканах выполняют вспомогательные работы с водными растворами (Рис.2.1.).



Рис.2.1. Стаканы

Капельные и делительные воронки. Капельные воронки – цилиндрические шарообразные, грушевидные, обычно небольшого размера, но снабженные длинной трубкой служат для приливания жидкости к реакционной смеси. Делительные воронки применяются для разделения несмешивающихся жидкостей и для экстракции. Эти

воронки в отличие от капельных имеют более толстые стеклянные стенки и меньшую длину трубки (рис.2.2).



Рис.2.2. Капельные и делительные воронки

Воронки. Воронки для фильтрования выпускают различных размеров - диаметром от 35 до 300 мм (рис. 2.3). Обычные воронки имеют ровную внутреннюю поверхность, но для ускоренного фильтрования иногда применяют воронки серебристой внутренней поверхностью.



Рис. 2.3. Воронки

Кроме того, некоторые воронки имеют удлиненный конец, внутренний диаметр которого в верхней части меньше, чем нижней. Такая конструкция также ускоряет фильтрование.

Дефлегматоры бывают самой различной конструкции и применяются для более тщательной фракционной перегонки (рис. 2.4). В верхнее отверстие дефлегматора вставляют термометр, а с помощью отводной трубки в верхней части дефлегматор соединяют с холодильником.



Рис. 2.4. Дефлегматоры

Колбы – основная лабораторная посуда при проведении органического синтеза (рис. 2.5-2.10).



Рис. 2.5. Грушевидная колба



Рис. 2.6. Плоскодонные колбы



Рис. 2.7. Колба Бунзена



Рис. 2.8. Коническая колба



Рис. 2.9. Колба Вюрца для жидкостей с высокой температурой кипения



Рис. 2.10. Колба Вюрца для жидкостей с низкой температурой кипения

Колбы бывают круглодонные, плоскодонные, грушевидные, конические и др. Плоскодонные и конические колбы обычно используют в качестве приемников при перегонке жидкости, для кристаллизации, а также для приготовления растворов. Круглодонные колбы, снабженные отводной трубкой, называют колбами Вюрца.

Холодильники служат для охлаждения и конденсации паров образующихся при кипении органических жидкостей. При перегонке низкокипящих жидкостей используют холодильник Либиха – такую же стеклянную трубку, но впаянную в другую, более широкую. В лабораторной практике часто используют и другие типы холодильников, например, шариковые и змеевиковые, охлаждающая способность которых лучше (рис. 2.11).



Рис. 2.11. Обратный шариковый холодильник и холодильник Либиха

Для соединения холодильника с приемником применяют так называемые алонжи (рис.2.12) с боковым отводом или без него.



Рис. 2.12. Алонжи

Мерная посуда служит для измерения объема жидкости. Мерные цилиндры и мензурки служат для измерения больших объемов - от 5 до 2000 мл.

Бюретки - приборы для измерения точных объемов жидкости, применяемые преимущественно при титровании. Пипетками отмеряют наиболее точные объемы - от 0,005 мл (для микропипеток) до 10-25 мл (для градуированных пипеток и пипеток Мора). Мерные колбы предназначены для приготовления растворов точных концентраций. Они имеют длинную шейку, на которой нанесена метка, шлиф и притертую пробку. При приготовлении раствора уровень жидкости доводят до метки (рис. 2.13-2.17).



Рис. 2.13. Мерные цилиндры



Рис. 2.14. Мерные пробирки



Рис. 2.15. Мерный стакан



Рис. 2.16. Мерные колбы



Рис. 2.17. Пипетки



Эксикаторы - это емкости из толстостенного стекла, состоящие из массивного корпуса и притертой к нему стеклянной крышки. Они предназначены для высушивания твердых и жестких веществ. Различают простые и вакуум-эксикаторы. Из вакуум-эксикаторов (рис. 2.18) через трубку скраном при помощи водоструйного насоса откачивают воздух.



Рис. 2.18. Эксикаторы

Вещество помещают в эксикатор в чашке Петри. В качестве осушителя применяют прокаленный хлорид кальция, оксид фосфора

(V), силикагель, натронную известь, гидроксид натрия, сульфат магния или натрия.

Фарфоровая посуда позволяет вести прямой обогрев веществ до температуры 1200 °С. Недостатком этой посуды является ее большая масса и непрозрачность (Рис. 2.19.).



Рис. 2. 19. Фарфоровая посуда

Чашки для выпаривания применяют для нагревания и выпаривания различных растворов. Этот процесс можно вести на открытом пламени, но равномерное выпаривание растворов обычно происходит на асбестовой сетке или водяной бане. Тигли применяют для прокаливания различных веществ и для сжигания органических соединений. Из фарфоровой посуды в химической лаборатории часто применяют стаканы, ложки, шпатели и ступки.

Нагревательные приборы. Газовые горелки являются одним из основных видов нагреваемых приборов в лаборатории, хотя в последнее время используются электронагревательные приборы как более пожар безопасные (рис. 2.20).



Рис. 2.20. Колбонагреватели

Наибольшее распространение имеют горелка Бунзена и горелка Теклю (рис. 2.21). Горелка Бунзена представляет собой металлическую трубку, укрепленную на массивной подставке. Через боковой отвод в нижней части трубки в горелку - поступает газ. Кроме того, в трубке имеются два отверстия, через которые засасывается в горелку воздух и смешивается с газом. На выходе из горелки горит газовоздушная смесь. Подача воздуха регулируется муфтой с отверстиями, свободно вращающейся на трубке.



Рис. 2.21. Газовые горелки и спиртовка

При совмещении отверстий муфты с отверстиями на трубке подача воздуха максимальна. В момент зажигания горелки подача воздуха должна быть минимальной. После того как горелка зажжена, подачу воздуха регулируют так, чтобы получить прозрачное пламя голубоватого цвета.

В момент зажигания горелки нельзя полностью открывать газовый кран. При неправильном пользовании горелкой, газ может гореть внутри горелки (происходит «проскок» пламени). Сама горелка при этом сильно нагревается. Обнаружить проскок можно по «хрипящему» звуку и характерному неприятному запаху. В этом случае горелку необходимо погасить, дать ей остыть, и лишь после этого ею вновь можно пользоваться.

Перед началом работы с электронагревательным прибором следует убедиться в его исправности (проверяют исправность электрошнура, вилки, наличие заземления, если оно необходимо).

Термометры. Применяемые в лаборатории ртутные термометры бывают двух типов: массивные (палочные) и трубчатые с впаянной шкалой из белого стекла. Последние более точны, так как при

считывании значений возможность визуальной ошибки в них меньше. Учитывая, что ртуть замерзает при $-39\text{ }^{\circ}\text{C}$, для измерения более низких температур применяют термометры с другой жидкостью (толуолом, пентаном или спиртом, иногда подкрашенным). Для измерения температуры выше $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ пользуются термопарами (рис. 2.22).



Рис. 2.22. Термометры, штатив для термометра

В зависимости от способа калибрования различают термометры полного и неполного (частичного) погружения. На термометрах частичного погружения нанесена черта, показывающая, насколько они были погружены в зону нагрева при калибровке. При работе такие термометры должны погружаться на ту же глубину. В этом случае введение поправки не требуется. Термометры полного погружения обычно более точные и поэтому применяются шире.

При обычном использовании термометров полного погружения часть ртутного столбика находится в более холодной зоне и для получения истинного значения температуры необходимо вводить поправку на выступающий столбик термометра. Поправка может быть рассчитана по формуле: $K = \alpha n (t - t_1)$, где α - коэффициент, зависящий от сорта стекла, принимаемый обычно равным 0,0016; n - число градусных делений в выступающей части столбика ртути; t - наблюдаемая температура; t_1 - средняя температура выступающего столбика ртути (определяемая вспомогательным термометром, резервуар которого укреплен на середине высоты выступающего столбика ртути).

2.1.1. Правила сборки установок для выполнения органических синтезов

Выбор установки (прибора) для синтеза определяется, в первую очередь, задачей, стоящей перед экспериментатором, условиями проведения реакции, а также свойствами исходных веществ и конечных продуктов.

Сборка установки должна проводиться с большой тщательностью и аккуратностью, так как это является непременным условием успешной и безопасной работы. Собранные установки должны быть не только грамотными конструкционно, но и иметь привлекательный вид.

Общие правила сборки приборов. Отдельные части установки необходимо соединять друг с другом осторожно, подбирая пробки, трубки и другие детали еще до закрепления прибора на штативе. Если прибор собирают на шлифах, то их следует предварительно смазать. Посуду подбирают такого размера, чтобы реагирующие вещества занимали не более половины объема (или не более $2/3$ объема). Если реакционная смесь будет нагреваться, то обязательно применяют круглодонную колбу соответствующего размера. После того как собраны отдельные части установки, их закрепляют в лапках штатива. Установку всегда собирают, начиная с ее предполагаемого «верха» или с основного блока. Например, при сборке установки для простой перегонки следует вначале укрепить на штативе колбу Вюрца, затем к ней присоединить нисходящий холодильник, потом аллонж и, наконец, подвести под него приемник. Вся установка должна быть собрана в одной плоскости или по одной линии (за исключением некоторых случаев), без перекосов или напряжения стеклянных частей прибора. Это особенно важно при работе со стандартными шлифами, когда они должны присоединяться друг к другу без особых усилий со стороны экспериментатора. В то же время нужно следить, чтобы при соединении отдельных частей прибора выполнялись условия герметичности. Если стеклянные части установки достаточно тяжелые (например, колба с обратным холодильником, мешалкой, капельной воронкой, термометром и т. д.), то крепить их к штативу следует несколькими лапками. При этом дефлегматоры, мешалки, обратные холодильники крепят строго вертикально, а нисходящие холодильники

- наклонно, чтобы жидкость стекала в приемник, не попадая на пробки. Если установка предназначена для работы при атмосферном давлении, то необходимо, чтобы она свободно сообщалась с атмосферой во избежание повышения давления в системе. Для защиты реагирующих веществ от действия влаги воздуха (если это нужно) используют хлоркальциевые трубки. Приступая к работе, следует еще раз внимательно осмотреть прибор и убедиться в правильности его сборки.

Перемешивание

К числу общеупотребительных приемов лабораторной техники относится перемешивание, которое используется при проведении реакций как в гетерогенной, так и гомогенной средах.

Перемешивание осуществляется с помощью мешалок различных форм (рис. 2.23). Для перемешивания в открытых сосудах пользуются мешалками, согнутыми из стеклянной палочки. Они удобны тем, что им можно придать требуемую форму в соответствии с формой и размером сосуда. Для перемешивания в узкогорлых сосудах используют мешалки с двумя кольцами, лопастные, якорные или проволочные.

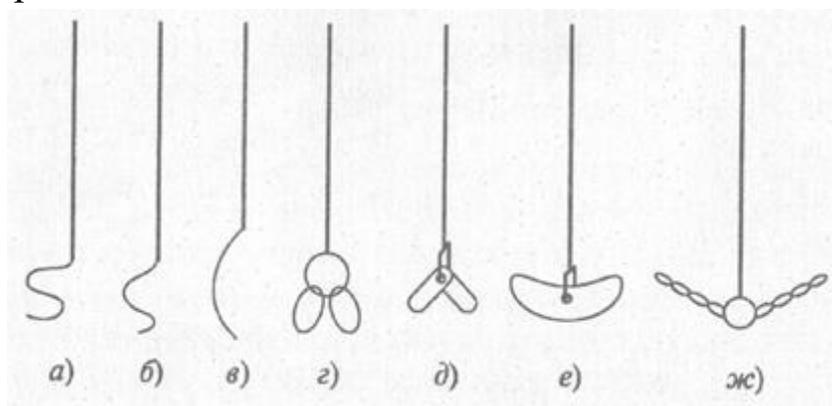


Рис.2.23. Мешалки:
а, б, в – стеклянные
(различной формы);
г – с двумя кольцами;
д – лопастная;
е – якорная;
ж – проволочная
(Хершберга)

При выполнении работ по синтезу органических соединений бывает необходимо исключить утечку из реакционного сосуда паров растворителя или, наоборот, проникновение в реакционную среду воздуха и паров воды. В этих случаях мешалку герметизируют с помощью затворов различной конструкции (рис. 2.24).

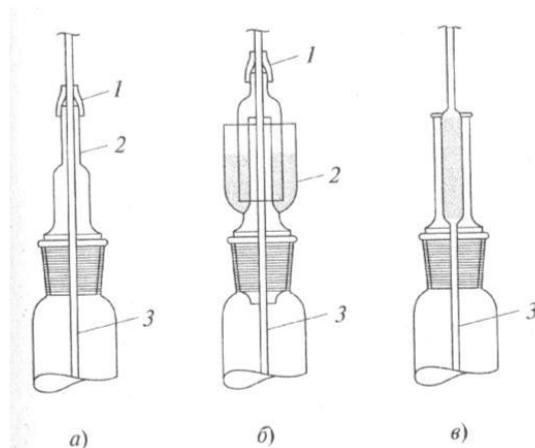


Рис. 2.24. Затворы для мешалок: а - обычный (1 - резиновый шланг, 2 –направляющая трубка, 3 - мешалка); б – ртутный (1 - резиновый шланг, 2 – запирающая жидкость, 3 - мешалка); в - с цилиндрическим шлифом

В качестве обычного затвора (рис. 2.24а) используют кусок резинового шланга, надетого на направляющую трубку. Для облегчения вращения мешалки шланг смазывают глицерином или силиконовой жидкостью. Более эффективная герметизация обеспечивается с помощью ртутного затвора (рис. 2.24 б). Запирающей жидкостью в нем служит ртуть (отсюда и его название), глицерин или вазелиновое масло. В последнее время все чаще используются затворы с цилиндрическим шлифом (рис.2.24 в).

Вращение мешалки обеспечивается электромотором, вал которого соединяется со стержнем мешалки коротким отрезком вакуумного шланга (рис. 2.25).

Скорость вращения регулируют лабораторным автотрансформатором. Для равномерной и бесшумной работы мешалки положение ее оси фиксируют. Если перемешивание осуществляется в открытом сосуде, достаточно пропустить стержень мешалки через отрезок стеклянной или металлической трубки, закрепленной в лапке штатива и имеющей несколько больший диаметр по сравнению со стержнем мешалки. Для этой же цели можно использовать резиновую пробку со сверстием по центру. При использовании затвора дополнительная фиксация мешалки не требуется.

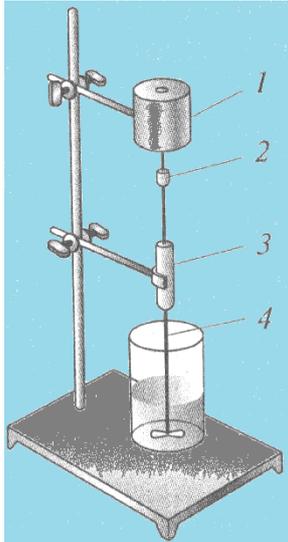


Рис. 2.25. Прибор для перемешивания:

- 1 – мотор;*
- 2 – резиновый шланг, соединяющий вал мотора с мешалкой;*
- 3 – трубка, фиксирующая положение мешалки;*
- 4 – мешалка*

При работе с ЛВЖ или взрывоопасными газами во избежание их контакта с искрящим электродвигателем последний соединяют с мешалкой с помощью достаточно длинного гибкого вала.

Широкое применение получили магнитные мешалки (рис. 2.26). С их помощью осуществляют перемешивание в герметически закрытых сосудах.

Содержимое колбы перемешивается заплавленным в стекло или пластмассу железным стержнем. Вращение стержня обеспечивается магнитом, насаженным на вал электродвигателя.

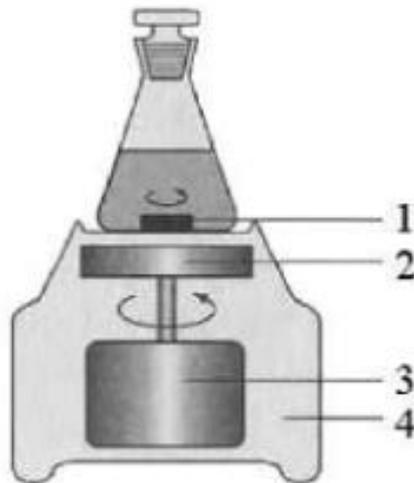


Рис.2.26. Магнитная мешалка: 1- железный стержень в капсуле; 2- вращающийся магнит; 3- электродвигатель; 4- корпус

В ряде случаев, например, при получении экстрактов из растительного лекарственного сырья, используется встряхивание, осуществляемое с помощью специальных аппаратов, где сосуд с

жидкостью помещается на платформу, совершающую ритмичные перемещения в горизонтальной плоскости.

Нагревание и охлаждение

Достижение необходимой температуры реакционной смеси осуществляют с помощью различных нагревательных приборов (рис. 2.20-2.21).

Бани с соответствующими теплоносителями используют для равномерного нагревания в определенном интервале температур.

Водяная баня применяется в тех случаях, когда достаточен нагрев не выше 100 °С. Используя в качестве теплоносителя растворы солей (хлориды калия и кальция, иодид калия и др.), можно повысить температуру нагрева бани.

Увеличение концентрации соли ведет к повышению температуры кипения раствора (табл. 2.1.).

Водяная баня представляет собой металлическую кастрюлю, снабженную водомерной трубкой с воронкой для контроля за уровнем жидкости в бане и доливания ее по мере испарения. Сверху баня закрывается рядом съемных концентрических колец разного диаметра. С их помощью регулируют размер отверстия, в которое помещают нагреваемый сосуд.

Таблица 2.1

Температуры кипения водных растворов солей

Соль	Концентрация, г/100 г воды	Температура кипения раствора, °С
NaCl	41	109
KNO ₃	338	115
NaNO ₃	222	120
CaCl ₂	305	178
KI	220	185

Опускаемые в баню колбы не должны касаться ее стенок или дна. Пробирки помещают в баню в специальных круглых штативах. Водяные бани нельзя использовать при работе с металлическими натрием и калием.

Масляная баня заполняется более высоко кипящим, чем вода, теплоносителем (минеральным маслом, глицерином, силиконовой жидкостью), что позволяет проводить нагревание в интервале температур 100-300 °С (в зависимости от вида теплоносителя). Контроль за температурой бани осуществляют с помощью термометра, укрепленного так, чтобы ртутный шарик находился на одном уровне с дном колбы. У масляной бани «водомерная» трубка отсутствует.

При работе необходимо следить, чтобы в масляную баню не попала вода, иначе может произойти вспенивание и разбрызгивание горячего масла.

Песчаная баня позволяет получать более сильный нагрев по сравнению с другими видами бань. Песчаная баня представляет собой кастрюлю без ручки и крышки, заполненную наполовину чистым прокаленным песком.

Термостаты предназначены для постоянного поддержания строго определенной температуры. Термостаты бывают воздушные и жидкостные.

Воздушный термостат отличается от сушильного шкафа практически тем, что поддерживает температуру более точно и в более низком интервале температур (как правило, не выше 60°С).

Жидкостный термостат представляет собой сосуд достаточно большой вместимости (от 1 до 10 л), снабженный нагревателем, терморегулятором, устройством для перемешивания и насосом. Насос прокачивает жидкость (обычно воду), нагретую до заданной температуры по замкнутому циклу. С помощью термостата можно нагревать реакционные смеси в сосудах с «рубашкой», находящихся на удаленном расстоянии от термостата. Термостат может быть использован и как обычная жидкостная баня. В этом случае термостатируемые образцы погружают в рабочий объем термостата.

Охлаждение. Для снижения скорости реакции, инициирования кристаллизации, а также при работе с термолабильными соединениями широко используется охлаждение. Простейший способ состоит в том, что сосуд с охлаждаемым веществом помещают в баню с холодной водой или льдом. Для быстрого охлаждения небольших сосудов и пробирок их помещают под струю водопроводной воды.

Таблица 2.2

Нижние границы температур охлаждения смесями на основе льда
с солями

Соль	Концентрация, г/100 г воды	Температура, °С
KCl	30	-11
NH ₄ Cl	25	-15
NaCl	33	-21
CaCl ₂ ·6H ₂ O	124	-40
CaCl ₂ ·6H ₂ O	143	-55

Для достижения температур ниже 0°С используют охлаждающие смеси, состоящие из льда и неорганических солей (табл. 2.2). Глубокое охлаждение (от -70 до -80°С) достигается с помощью твердого диоксида углерода (сухого льда). Охлаждаемую смесь помещают в баню с ацетоном или спиртом, куда прибавляют кусочки сухого льда до достижения нужной температуры. Глубокое охлаждение (от -70 до -80°С) достигается с помощью твердого диоксида углерода (сухого льда). Охлаждаемую смесь помещают в баню с ацетоном или спиртом, куда прибавляют кусочки сухого льда до достижения нужной температуры.

Для получения очень низкой температуры (до -180°С) охлаждение производят сжиженными газами (жидким воздухом или азотом). В последних двух случаях используют вместо бани сосуды Дьюара, т. е. сосуды с двойными стенками, из внутреннего пространства которых откачан воздух. Известным примером сосуда Дьюара служит внутренний сосуд бытового термоса.

Высушивание

Под высушиванием обычно понимают удаление воды, хотя в более широком смысле это и удаление остатков органических растворителей из твердых веществ. Высушиванию подвергают газы, жидкости и твердые вещества. Высушивание можно осуществлять с помощью физических или химических способов.

Физическими способами высушивают путем пропускания через высушиваемое вещество сухого газа (воздуха), нагревания или выдерживания его в вакууме, охлаждения (вымораживания), дробной перегонки, азеотропной перегонки и т. д.

Химические высушивающие средства можно подразделить на вещества, образующие с водой гидраты (например, серная кислота, хлорид кальция, сульфаты меди, кальция, магния, натрия), и вещества, реагирующие с водой с образованием других соединений (например, оксид фосфора (V), оксид кальция, металлический натрий, магний, гидрид кальция и др.).

При выборе высушивающих средств необходимо руководствоваться правилом, что осушитель не должен реагировать с осушаемым веществом. Так, применение концентрированной серной кислоты ограничено из-за ее взаимодействия со многими органическими веществами (аминами, спиртами и др.), щелочи нельзя использовать для высушивания веществ кислотного характера. Один из наиболее распространенных осушителей - безводный хлорид кальция - способен образовывать комплексные соединения с такими веществами, как спирты, амины, аминокислоты, амиды. Осушитель для веществ неизвестного строения следует выбирать с большой осторожностью. Наиболее употребимые осушители и классы органических соединений, для которых они применимы, представлены в табл. 2.3.

Таблица 2.3

Осушители, рекомендуемые для различных классов органических веществ.

Высушиваемые вещества	Осушители
Алканы, циклоалканы, арены, простые эфиры	CaCl_2 , Na_2SO_4 , MgSO_4 , Na , CaH_2
Галогеноалканы и галогеноарены	CaCl_2 , Na_2SO_4 , MgSO_4
Спирты	K_2CO_3 , Na_2SO_4 , MgSO_4 , CaO , Mg , CaH_2
Альдегиды и кетоны	Na_2SO_4 , MgSO_4
Органические основания	K_2CO_3 , KOH , NaOH
Органические кислоты	Na_2SO_4 , MgSO_4

При использовании осушителей, образующих с водой гидраты, нужно учитывать, что гидраты некоторых солей сравнительно слабо удерживают кристаллизационную воду. В этом случае очень важно знать, при какой температуре происходит высушивание.

Осушители, химически реагирующие с водой, как правило, более эффективны, потому что такое взаимодействие обычно представляет собой необратимую реакцию.

Поэтому для наиболее полного обезвоживания, так называемого абсолютирования, органических растворителей применяют осушители именно этой группы.

Так, продажный спирт-ректификат содержит 95,6 % этанола и 4,4 % воды. Кипячением со свежепрокаленным оксидом кальция можно получить абсолютный спирт (99,5 % этанола). Для получения совершенно безводного этанола (99,95 %) абсолютный спирт подвергают воздействию металлического магния или натрия.

Высушивание жидкостей. Жидкость сушат с помощью непосредственного контакта с тем или иным осушителем. Например, твердый осушитель помещают в колбу, в которой находится высушиваемая органическая жидкость, или же высушиваемую жидкость пропускают через слой осушителя, помещенный в колонку. Следует учитывать, что применение слишком большого количества осушителя может привести к потере вещества в результате его сорбции. Жидкости можно сушить также путем дробной или азеотропной отгонки воды.

Из некоторых жидкостей, затвердевающих при плюсовых температурах (уксусная кислота, диоксан, диметалсульфоксид), воду можно удалить методом вымораживания. Например, уксусную кислоту, содержащую воду, охлаждают до температуры 0-5 °С. Уксусная кислота, температура плавления которой 16,6 °С, затвердевает, а незастывшую воду отделяют декантацией. В результате получают так называемую ледяную уксусную кислоту. Недостаток метода вымораживания состоит в том, что не удастся достичь полного обезвоживания.

Высушивание твердых веществ. Высушиваемое вещество помещают тонким слоем на лист чистой фильтровальной бумаги и

оставляют при комнатной температуре. Высушивание ускоряется, если его проводят при нагревании, например, в сушильном шкафу. Эффективность высушивания повышается при уменьшении давления, например, при остаточном давлении 17 мм рт. ст. вода кипит уже при 20 °С. Поэтому в вакуумном сушильном шкафу сушка происходит гораздо интенсивнее. Особенно она целесообразна при высушивании термолабильных соединений.

Относительно небольшие количества твердых веществ сушат в обычных (рис. 2.27а) или вакуумных эксикаторах (рис. 2.27б), которые представляют собой толстостенные сосуды с притертой шлифованной крышкой. Шлифованные поверхности крышки и самого эксикатора должны быть смазаны. Осушитель находится в нижней части эксикатора, а высушиваемые вещества в бюксах или чашках Петри размещают на фарфоровой перегородке. Вакуумный эксикатор отличается от обычного тем, что в его крышке есть кран для подключения к вакууму. Эксикаторы применяют только для работы при комнатной температуре, их нельзя нагревать.



а)



б)

Рис. 2.27. Обычный (а) и вакуумный (б) эксикаторы

Эксикатор при вакуумировании обертывают полотенцем или помещают под специальный колпак из частой металлической сетки.

В процессе высушивания веществ в вакуумном эксикаторе его не следует держать постоянно присоединенным к водоструйному насосу. Если вакуумированная система герметична, то, как только будет достигнуто максимальное при данных условиях разрежение, движение

воздуха из эксикатора к насосу прекращая и пары воды из насоса начнут диффундировать к высушиваемому веществу.

Определение физических констант органических соединений

К простейшим физическим константам веществ относятся температуры плавления и кипения, плотность вещества и показатель преломления.

Температура плавления вещества - это температура, при которой вещество из твердого (кристаллического) состояния переходит в жидкое. Началом плавления считается момент размягчения вещества и переход его в жидкое состояние, а концом - образование прозрачной жидкости.

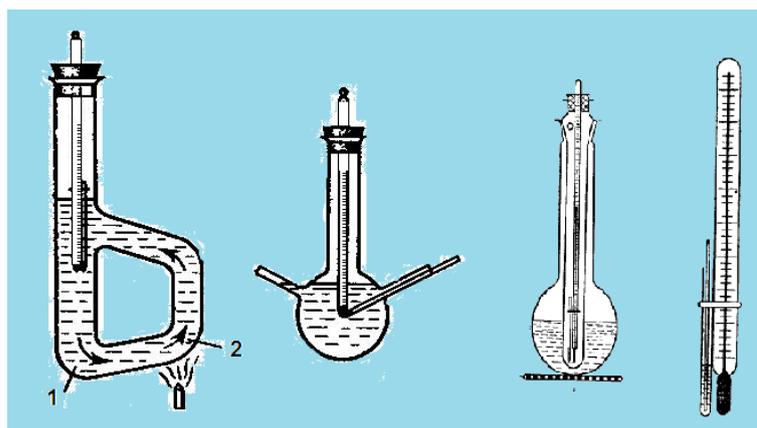
Если вещество химически чистое, то его температура плавления колеблется в интервале 0,5-1,0 °С. Четкая температура плавления вещества является признаком его чистоты.

Определение температуры плавления проводят обычно в приборе, состоящем из круглодонной (или плоскодонной) колбы с длинным горлом и широкой пробирки, вставленной в это горло через корковую пробку.

В пробирку помещают термометр, шарик на который надевают резиновое кольцо для закрепления капилляра (рис. 2.28а).

В капилляр помещают вещество, температуру которого определяют. Колбу заполняют глицерином и греют. Температуру плавления определяют визуально. Жидкость кипит, когда давление ее паров равно атмосферному давлению, т.е. температура кипения жидкости зависит от давления. Обычно температуру кипения определяют по методу Сиволобова. В стеклянную трубочку помещают несколько капель исследуемой жидкости. Туда же погружают тонкий капилляр, запаянный с верхнего конца (рис. 2.28б).

Трубку с жидкостью и капилляром прикрепляют к термометру. Когда при медленном нагревании из тонкого капилляра начинают выделяться пузырьки воздуха, температура кипения жидкости считается достигнутой.



а) б) в) г)

Рис. 28. а) прибор Тиле для определения температуры плавления с естественной циркуляцией жидкости (часть между точками 1 и 2 обматывают тонким асбестовым картоном); б), в) упрощенные приборы для определения температуры плавления; г) Прибор для определения температуры кипения (по Сиволобову)

Плотность вещества - это одна из его основных физических характеристик, численно равная массе единицы объема тела:

$$\rho = m/V, \text{ где } \rho - \text{плотность вещества, } m - \text{масса, } V - \text{объем.}$$

Плотность вещества обычно уменьшается с ростом температуры (из-за теплового расширения тел) и увеличивается с повышением давления. Единицей плотности в международной системе единиц (СИ) служит кг/м^3 . На практике часто применяют г/см^3 , г/л . В ряде случаев предпочитают пользоваться относительной плотностью d , представляющей собой отношение плотности данного вещества к плотности другого при определенных условиях. Относительная плотность выражается отвлеченным числом. Обычно ее определяют по отношению к плотности дистиллированной воды при 4°C .

Относительную плотность жидкостей можно определять при помощи ареометров, пикнометров и специальных весов.

Ареометры применяют для быстрого определения относительной плотности жидкости (рис. 2.29). Шкалы ареометров градуируются в единицах плотности или при определении концентрации растворов в процентах (по объему или по массе). В нижней части ареометра имеется шарик, заполненный дробью (реже – ртутью).



Рис. 2.29. Определение плотности вещества при помощи ареометра: 1 – шкала плотности; 2 – связующая масса; 3 – балласт (дробь); 4 – цилиндр с исследуемой жидкостью

Для определения относительной плотности жидкость наливают в широкий стеклянный цилиндр и осторожно погружают в нее ареометр. Прибор не должен касаться стенок сосуда. Чем больше относительная плотность жидкости, тем меньше в нее погружен ареометр. Значение относительной плотности показывает деление на шкале, против которого установился уровень жидкости.

2.1.2. Разделение и очистка твердых органических соединений **Фильтрование**

Фильтрование - процесс отделения твердых компонентов смеси, находящихся в осадке, от маточных растворов (жидких компонентов) посредством пористой перегородки - фильтра. В качестве фильтра обычно используют фильтровальную бумагу, которая может быть различной пористости. Фильтрами могут служить также различные ткани, пористое стекло, асбест, обычная и стеклянная вата и др. При этом необходимо помнить, что фильтрующие материалы не должны взаимодействовать ни с растворителем, ни с осадком.

Фильтрование можно проводить различными способами. Это определяется как характером растворителя, так и свойствами

отделяемого вещества при фильтровании. Обычно пользуются двумя способами фильтрования: при нормальном и пониженном давлении.

Фильтрование при нормальном давлении - наиболее простой и часто применяемый в лабораторной практике способ, не требующий сложных приспособлений. Для этого необходимы стеклянная воронка и фильтр. Бумажные фильтры могут быть двух видов: простые и складчатые. Последние применяются чаще, так как имеют большую фильтрующую поверхность, и это намного ускоряет процесс фильтрования.

Простой фильтр можно изготовить так: квадратный кусок фильтровальной бумаги складывают вчетверо и обрезают по окружности таким образом, чтобы готовый фильтр имел вид конуса. При этом размер конуса должен соответствовать размеру фильтровальной воронки.

Складчатый фильтр имеет более сложную форму. Для его изготовления вначале поступают так же, как и для получения простого фильтра. Затем четвертушки бумаги разгибают и на фильтре, сложенном вдвое, делают сгибы «гармошкой», как показано на рис. 2.30.

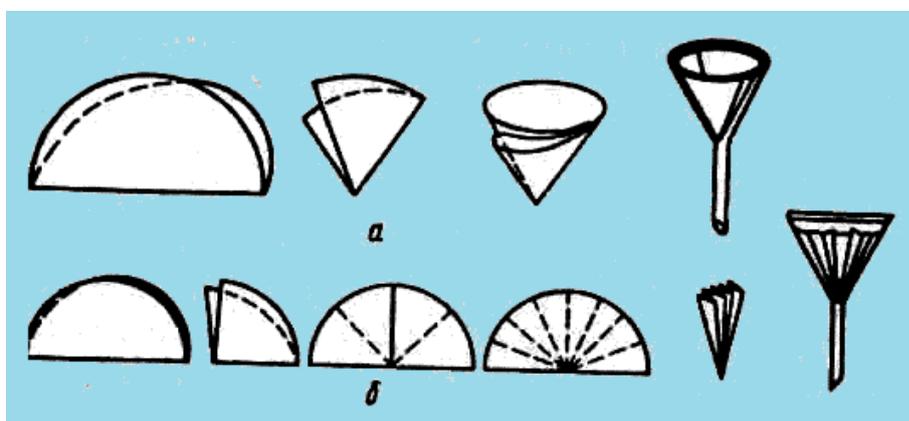


Рис. 2.30. Последовательность действий при изготовлении простого фильтра (а) и складчатого (б).

Фильтр (простой или складчатый) вставляют в воронку, укрепленную в кольце, которое присоединено к штативу зажимом. Под воронку ставят стакан, и прибор для фильтрования холодных растворов готов (рис. 2.31).



Рис. 2.31. Установка для фильтрации через стеклянную воронку

Кристаллизация

Кристаллизация (перекристаллизация) - важный способ очистки органических веществ. Определение температуры плавления позволяет при этом легко оценить чистоту полученного вещества (табл. 2.4.).

Наряду с кристаллизацией из расплава (зонная плавка) и кристаллизацией из парообразного состояния (возгонка) большое значение имеет перекристаллизация из растворов. Загрязненное кристаллическое вещество при нагревании растворяют в подходящем растворителе, фильтруют раствор горячим и дают выкристаллизоваться при охлаждении.

Успех кристаллизации определяется выбором растворителя. Растворитель не должен химически реагировать с кристаллизуемым веществом. При нагревании растворитель должен растворять кристаллизуемое вещество значительно лучше, чем на холоде. Растворитель не должен растворять примеси (тогда их можно отфильтровать) или, наоборот, должен растворять их очень хорошо (тогда при охлаждении раствора они не выпадут вместе с основным продуктом, а останутся в маточном растворе). Температура кипения растворителя должна лежать на 10-15°C ниже предполагаемой температуры плавления перекристаллизуемого вещества: это позволяет избежать выделения вещества в виде масла.

Загрязненное вещество обычно имеет большую растворимость, чем

чистое, поэтому не надо удивляться существенным различиям растворимости неочищенного и чистого вещества.

Таблица 2.4

Температуры кипения и плавления некоторых органических веществ

Название	Формула	T _{кип.} , °C	T _{пл.} , °C
Ацетон	CH ₃ -CO-CH ₃	56,1	-95
Бензол	C ₆ H ₆	80,2	5,5
Вода	H ₂ O	100	0
Диметилформаид	HCON(CH ₃) ₂	153	-61
Диэтиловый эфир	C ₂ H ₅ -O-C ₂ H ₅	34,6	-116
Нитробензол	C ₆ H ₅ NO ₂	210,9	5,7
Толуол	C ₆ H ₅ CH ₃	110,8	-95
Хлороформ	CHCl ₃	61,3	-63,5
Этанол	C ₂ H ₅ OH	78,3	-114,5
Этилацетат	CH ₃ COOC ₂ H ₅	77,2	-84

Некоторые органические вещества образуют пересыщенные растворы. Поэтому иногда для того, чтобы началась кристаллизация, приходится вносить в раствор для затравки кристаллик выделяемого вещества. Вызвать кристаллизацию можно также, протирая стеклянной палочкой по стенке сосуда.

При растворении органических соединений, содержащих смолистые примеси, последние могут придать окраску растворам. Окрашенные примеси, как правило, затрудняют кристаллизацию основного продукта. Эти примеси по физико-химическим свойствам в большинстве случаев отличаются от основного продукта и могут быть избирательно извлечены из раствора при помощи адсорбентов.

Полярные растворители обесцвечивают активированным углем, который добавляют к горячему раствору в тщательно измельченном виде в количестве 2-5 % от массы кристаллизуемого вещества. Температура горячего раствора при добавлении активированного угля должна быть значительно ниже температуры кипения жидкости, чтобы добавление угля не вызывало бурное кипение жидкости, которое может сопровождаться выбросом. Затем раствор некоторое время

тщательно перемешивают, кипятят и в горячем виде фильтруют. Если раствор полностью не обесцветился, то обработку активированным углем повторяют.

Следует иметь в виду, что при обесцвечивании активированным углем, особенно при нагревании, некоторые соединения легко окисляются за счет кислорода, адсорбированного углем.

На чистоту продукта влияет величина кристаллов. При быстром охлаждении обычно образуются мелкие кристаллы, которые имеют большую общую поверхность и поэтому способны адсорбировать из раствора большее количество примеси, чем крупные кристаллы, получаемые при медленной перекристаллизации. Но крупные кристаллы могут содержать включения маточного раствора.

Кристаллы оптимальной средней величины получают, растворяя нагреванием первоначально выпавшие кристаллы и охлаждая прозрачный раствор с регулируемой скоростью, например, в водяной бане с горячей, медленно охлаждающейся водой.

Еще существует метод фракционированной кристаллизации, в ходе которой последовательно отделяют кристаллы, постепенно выпадающие при понижении температуры. Последующая повторная кристаллизация полученных фракций позволяет в конечном итоге разделить два или несколько находящихся в смеси кристаллических органических веществ.

Сублимация

Давление пара жидкости увеличивается с повышением температуры. Также ведут себя и твердые вещества. Многие из них испаряются при нагревании без предварительного перехода в жидкое состояние. Подобное явление называют возгонкой (сублимацией). Точно так же пары вещества могут конденсироваться, минуя жидкое состояние, образуя непосредственно кристаллы.

Зависимость давления пара p твердого вещества от температуры (давление возгонки) изображается графически в виде кривой давления возгонки (а). Эта кривая расположена ниже так называемой тройной точки T , в которой жидкость и твердое вещество имеют одинаковое давление пара.

Вещества, имеющие относительно высокое давление пара, при нагревании могут приобрести давление пара, равное атмосферному, при температуре, лежащей ниже температуры плавления. Температура плавления при нагревании этих веществ не достигается, они непосредственно переходят в парообразное состояние, т.е. возгоняются.

Температура, при которой давление пара над твердым веществом равно внешнему давлению, называется температурой возгонки. Таким образом, возгонка состоит из двух стадий, одна из которых – испарение твердого вещества, а вторая – конденсация образовавшихся паров в твердое вещество (рис.2.32).

Для очистки органических соединений возгонка удобна в том случае, когда возгоняется лишь основной продукт, а примеси не испаряются. Возгонка применяется для очистки хинонов, многоядерных углеводородов и некоторых других соединений. Ее ведут при температуре, которая ниже точки возгонки данного вещества. Это обеспечивает получение чистого продукта.

Возгонку можно проводить при нормальном давлении или в вакууме.

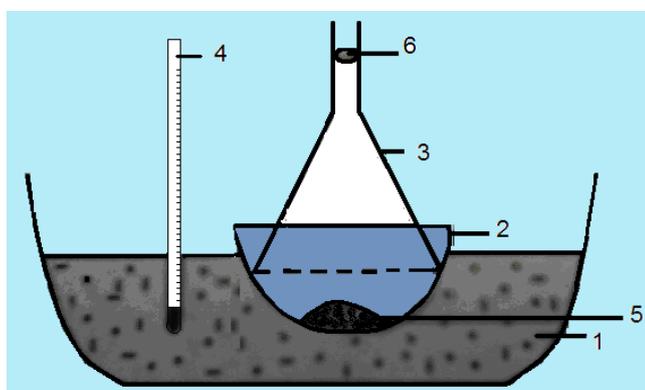


Рис.2.32. Прибор для возгонки. 1 – песчаная баня; 2 – фарфоровая чашка; 3 – воронка; 4 – термометр; 5 – возгоняемое вещество; 6 – ватный тампон

Повторной возгонкой можно добиться обычно более высокой степени чистоты вещества, чем перекристаллизацией. Кроме того, методом возгонки можно очищать и очень малые количества вещества.

Экстракция

Для очистки веществ от примесей, а также для разделения смесей веществ, применяется извлечение, или экстрагирование. Способ этот основан на различной растворимости веществ в подходящем растворителе или же в двух несмешивающихся растворителях. Экстракцией называется перевод вещества из одной фазы, в которой оно растворено или суспензировано, в другую жидкую фазу.

Экстрагирование растворов из жидкой фазы. Распределение вещества между двумя жидкими фазами характеризуется законом распределения Нернста, согласно которому отношение концентрации жидких фаз является величиной постоянной:

$$C_a / C_b = K$$

Здесь C обозначает концентрацию в фазах А и В. Постоянная величина K называется коэффициентом распределения, зависит от температуры.

Экстрагирование растворов из жидкой фазы проводят с помощью делительной воронки, в которую помещают две несмешивающихся жидкости, одна из которой содержит извлекаемое или разделяемое вещество. В органической химии чаще всего экстрагируют из водных растворов. Из органических растворителей, обладающих плотностью меньшей, чем вода, для экстрагирования водных растворов применяют эфир, бензол. Однако эфир весьма летуч и огнеопасен, образует взрывоопасные пероксиды и заметно растворим в воде (около 8 %). Из растворителей более тяжелых, чем вода, применяют хлористый метилен, хлороформ, четыреххлористый углерод. Для уменьшения растворимости в воде веществ, относительно хорошо в ней растворимых, водные растворы таких соединений насыщают сульфатом аммония или поваренной солью. Такой прием называется высаливанием (*рис.2.33.*).

Поскольку распределение вещества между двумя фазами определяется коэффициентом распределения, при однократном экстрагировании извлечение вещества будет всегда неполным. Экстрагирование следует повторять 3-4 раза, лучше всего проводить его несколько раз малыми порциями, чем использовать всю экстрагирующую жидкость за один прием.

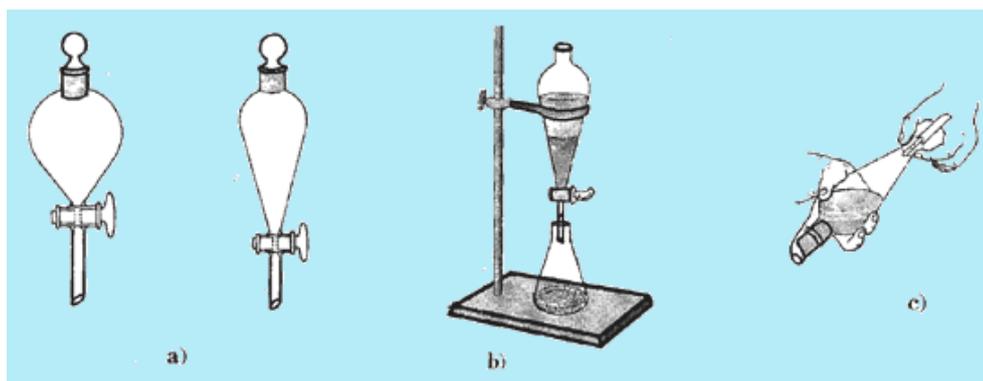


Рис.2.33. Экстрагирование растворов из жидкой фазы

Хорошо растворимые вещества с трудом извлекаются из растворов. В таких случаях проводят экстрагирование с помощью непрерывно действующих экстракторов.

Экстрагирование из смеси твердых веществ. Для извлечения нужного продукта из смеси двух веществ иногда достаточно обработать тщательно измельченную смесь растворителем при комнатной температуре или при нагревании из полученного раствора извлекают искомое вещество. В тех случаях, когда приходится извлекать трудно растворимое соединение, применяют аппарат Сокслета или другие типы автоматически действующих экстракторов.

Разделение жидких смесей и очистка жидкостей

Перегонкой называют процесс, в ходе которого вещество нагревают до кипения и образующийся пар конденсируют. Целью перегонки является разделение летучих жидких веществ.

Разделение смеси жидкостей перегонкой возможно тогда, когда образующийся пар имеет другой состав по сравнению с жидкостью. Смеси, перегоняющиеся без изменения состава и температуры кипения, т.е. без разделения, называются нераздельно кипящими или азеотропными.

Способы перегонки разделяются на две группы: простая перегонка и ректификация.

Перегонка применяется: для удаления растворителей, для разделения нескольких продуктов реакции, имеющие различные температуры кипения, для очистки жидких или низкоплавких веществ от примесей (для очистки растворителей) (рис.2.34). По условиям проведения различают три вида перегонки: при атмосферном

давлении, при уменьшенном давлении (перегонка в вакууме) и с водяным паром.



Рис.2.34. Прибор для простой перегонки :

1 - колба Вюрца; 2 - термометр; 3 – нисходящий холодильник Либиха;- аллонж; 5 - приемная колба.

При простой перегонке пары кипящей жидкости непосредственно из перегонной колбы поступают в холодильник. Таким образом, разделение смеси жидкостей может происходить лишь на стадии испарения. Простая перегонка применяется в том случае, когда температуры кипения веществ, входящие в состав перегоняемой смеси, значительно отличается друг от друга (не менее 80 °С).

Перегонку в вакууме проводят в том случае, если вещество разлагается до достижения температуры кипения, или имеет очень высокую температуру кипения.

В вакууме давление пара становится равным внешнему давлению при более низкой температуре. Часто достаточно создать вакуум порядка 100-15 мм рт. ст.

Для большинства органических веществ понижение давления до 20 мм рт. ст, снижает температуру кипения на 100-120 °С. Так, ацетоуксусный эфир, кипящий при атмосферном давлении при 180 °С, перегоняется при 20 мм рт. ст. остаточного давления при температуре около 80 °С.

Известно и другое ориентировочное правило: уменьшение внешнего давления вдвое понижает температуру кипения примерно на 15 °С. Следовательно, вещество, которое кипит при 760 мм рт. ст. при 180 °С, будет закипать при 380 мм рт. ст. примерно при 165 °С, при 190 мм. рт. ст. - при 150 °С и т. д. Количественная зависимость между остаточным давлением и температурой кипения для известных веществ приводится в справочниках в виде таблиц или графиков. На рис. 2.35 показано изменение температур кипения нитробензола (2) и бензойного альдегида (1) в зависимости от давления.

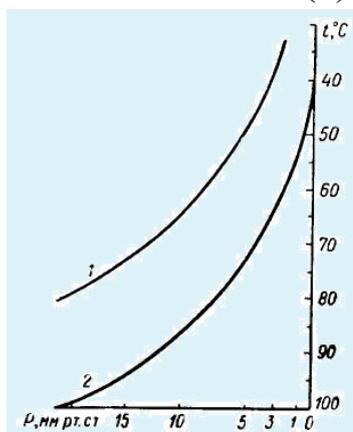


Рис. 2.35. Зависимость температур кипения бензойного альдегида (1) и нитробензола (2) от давления

Пониженное давление в приборах для перегонки создается вакуум-насосами. Простейшим из них является водоструйный насос, действующий по принципу инжектора. При достаточном избыточном давлении в водопроводной сети (1-3 атм) эффективность водоструйного насоса определяется скоростью тока воды в насосе и температурой воды. Максимальное разрежение, которого можно достигнуть, ограничено величиной давления водяного пара при данной температуре воды. Зимой, когда температура воды в водопроводной сети достигает 3-4 °С, можно получить разрежение в 6 мм рт. ст. Летом удастся достигнуть остаточного давления 15-20 мм рт. ст (рис.2.36).

Перегонка с водяным паром является эффективным методом очистки органических соединений, нерастворимых или трудно растворимых в воде. Она особенно пригодна в тех случаях, когда продукт реакции загрязнен большим количеством труднолетучих смолистых примесей. Этот способ позволяет перегонять вещества при температуре, значительно меньшей, чем их температура кипения (табл. 2.5.). Сущность перегонки с водяным паром заключается в том, что высококипящие, не смешивающиеся или мало смешивающиеся, т.е.

малорастворимые в воде вещества улетучиваются при пропускании в них водяного пара; затем они вместе с паром конденсируются в холодильнике.

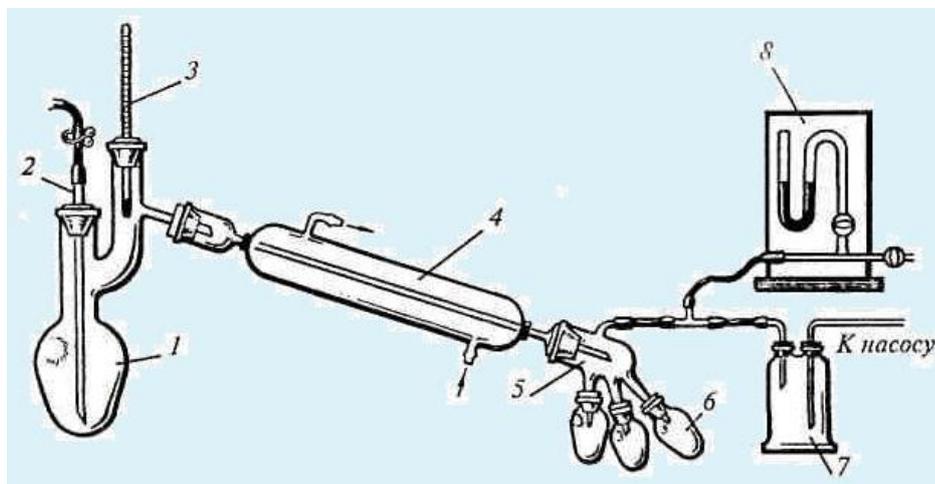


Рис.2.36. Прибор для перегонки при пониженном давлении:

1 — колба Кляйзена или круглодонная колба с насадкой Кляйзена; 2 — капилляр, соединенный с резиновым шлангом с зажимом; 3 — термометр; 4 — холодильник; 5 — аллонж; 6 — приемная колба; 7 — предохранительная склянка; 8 — манометр

Для того чтобы установить, летуче ли вещество с водяным паром, небольшое количество его надо нагреть в пробирке с 2 мл воды (рис.2.37).

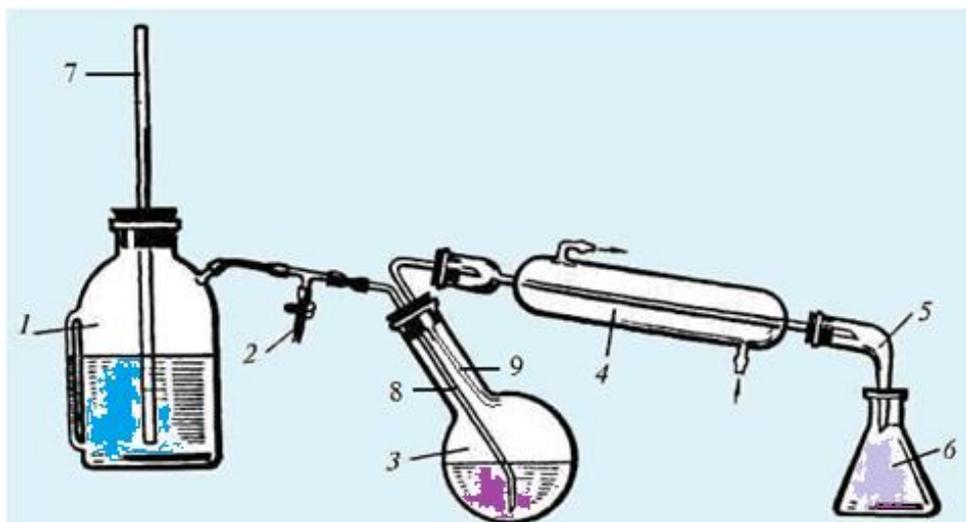


Рис.2.37. Прибор для перегонки с водяным паром:

1— паробразователь; 2 — тройник с зажимом; 3 — перегонная колба; 4 — холодильник; 5 — аллонж; 6 — приемная колба; 7 — предохранительная трубка; 8 — подводящая трубка; 9 — трубка, отводящая пар

Над этой пробиркой держать дно второй пробирки, в которую положен лед. Если конденсирующиеся на холодном дне второй пробирки капли мутные, то вещество летуче с водяным паром.

Последовательность работы такова. Рекомендуются сначала нагреть колбу с жидкостью и водой почти до кипения. Это предварительное нагревание имеет целью предотвратить слишком сильное увеличение объема смеси в колбе за счет конденсации паров воды в ходе перегонки. В дальнейшем перегонную колбу можно не нагревать. Когда из парообразователя пойдет сильная струя пара, закрывают зажимом резиновую трубку, надетую на тройник, и начинают перегонку с паром. Через находящуюся в колбе жидкость должна проходить довольно сильная струя пара. Признаком окончания перегонки является появление прозрачного дистиллята (чистой воды). Если перегоняемое вещество имеет заметную растворимость в воде (например, анилин), следует собрать небольшое количество прозрачного дистиллята.

Таблица 2.5

Данные о некоторых веществах, перегоняемых с водяным паром

Вещество	Температура кипения, °С		Содержание вещества в дистилляте, %
	чистого вещества	смеси вещества с водяным паром	
Анилин	184,4	98,5	23
Бромбензол	156,2	95,5	61
Нафталин	218,2	99,3	14
Фенол	182,0	98,6	21
Нитробензол	210,9	99,3	15
о-Крезол	190,1	98,8	19

По окончании перегонки открывают зажим и лишь после этого гасят горелки (тем самым устраняется опасность втягивания жидкости из перегонной колбы в парообразователь). В приемнике после перегонки получают два слоя: воду и органическое вещество. Последнее отделяют от воды в делительной воронке, сушат обычным способом и перегоняют с целью окончательной очистки. Иногда для

уменьшения потерь вещества за счет его частичной растворимости вводе применяют высаливание и экстракцию. Высококипящие вещества, трудноперегоняющиеся с водяным паром, имеющим температуру 100°C, можно перегонять с перегретым водяным паром, если только нет опасности разложения вещества при более высокой температуре. Для образования перегретого пара применяют пароперегреватели различного устройства. Обычно пар из парообразователя поступает в металлический змеевик, имеющий патрубок для измерения температуры и обогреваемый пламенем сильной горелки.

Необходимо поддерживать определенную температуру перегретого пара, чтобы контролировать скорость перегонки и избежать разложения вещества. Перегонную колбу следует погрузить в масляную или металлическую баню, нагретую до требуемой температуры, а горло колбы плотно обернуть асбестовым шнуром. Если перегонка ведется при температуре выше 120-130 °C, необходимо к перегонной колбе присоединить последовательно сначала воздушный, а затем водяной холодильник. Применение перегретого пара позволяет во много раз увеличить скорость перегонки труднолетучих веществ (рис.2.37).

2.1.3. Тонкослойная хроматография (ТСХ)

Хроматографией называют целую группу физико-химических методов разделения, основанных на работах Цвета (1903 г.) и Куна (1931 г.). Различают хроматографию в колонках, тонкослойную, на бумаге, газовую. Разделение веществ в этих случаях происходит либо в результате распределения между двумя жидкими фазами (распределительная хроматография), либо вследствие различной адсорбируемости вещества каким-либо адсорбентом (адсорбционная хроматография).

Хроматография в тонком слое заключается в использовании, например, оксида алюминия в качестве сорбента. В данном случае в разделении играет роль как распределение, так и адсорбция.

Подвижную фазу, в потоке которой перемещается разделяемая смесь, называют элюентом, а раствор, выходящий из слоя

неподвижной фазы и содержащий растворенные компоненты смеси, - элюатом.

Приготовление хроматографических пластинок с незакрепленным слоем сорбента осуществляют непосредственно перед работой. Для этого используют специальный валик (с утолщениями по краям), проводя которым (но не прокатывая) по сорбенту, насыпанному на стеклянную пластинку, получают слой определенной толщины. Такой слой сорбента легко повреждается и может ссыпаться со стекла, что является неудобством в работе.

Пластинки с закрепленным слоем сорбента более удобны в обращении. В качестве фиксатора сорбента к стеклу (или иной основе) применяют обычно гипс. Приготовленную кашицу сорбента в воде с добавкой около 10 % гипса наносят на пластинку и оставляют на горизонтальной поверхности до высыхания. С помощью специальных приборов можно наносить слой заданной толщины.

Пластинку активируют путем нагревания при 110-150 °С в сушильном шкафу.

Существуют готовые пластинки с закрепленным слоем, например, пластинки «Sorbfil», «Silufol» и др.

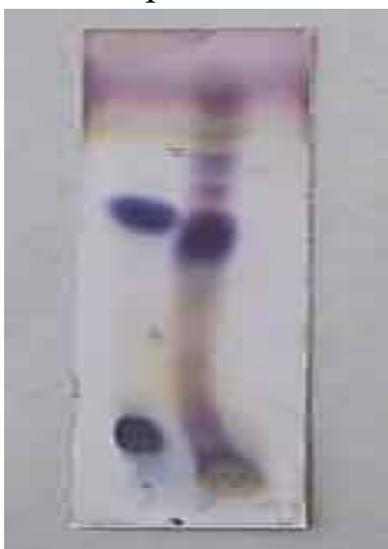


Рис. 2.38. Хроматограмма, полученная при разделении смеси двух компонентов методом тонкослойной хроматографии

На рис. 2.38 показано, как обозначают стартовую линию на края пластинки (подумайте, почему ее не следует проводить через всю пластинку?), четыре стартовых точки и линию, на которой заканчивают пробег растворителя (линия финиша). Стартовые точки

должны находиться на расстоянии 6-8 мм от края пластинки и от друг друга.

Нанесение пробы – важный этап, обеспечивающий качество хроматограммы. С помощью микропипетки или капилляра на стартовые точки наносят по одной капле 1-3%-ного раствора исследуемых веществ. Диаметр пятен при нанесении не должен быть больше 0,5-0,7 см, так как важными факторами являются количество наносимого вещества и компактность пятна наносимого раствора. В случае слишком большого количества образца адсорбционной емкости сорбента может оказаться недостаточно. И вещество, которое не может полностью сорбироваться, будет просто растворяться в элюенте, а не десорбироваться в процессе хроматографирования. В этом случае, как и при нанесении раствора в виде большого пятна, получаются слишком вытянутые пятна, а вещества с близкой хроматографической подвижностью могут слиться в одно вытянутое пятно. Минимальное количество нанесенного образца лимитируется порогом чувствительности метода обнаружения пятна на пластинке. Обычно для анализа достаточно 0,1-20 мкг вещества.



а)

б)

Рис. 2.39. а) Эксикатор, оборудованный для тонкослойной хроматографии; б) использование стакана и чаши Петри для тонкослойной хроматографии

Разделение веществ осуществляют в хроматографических камерах. Пластинку с нанесенными образцами высушивают и помещают в камеру (рис. 2.39), на дно которой слоем в 1 см налит растворитель.

Пластинку с закрепленным слоем можно располагать под любым углом наклона, а с не закрепленным слоем - под небольшим углом (15-20°). При помещении пластинки в камеру нанесенные пробы не должны оказаться ниже уровня жидкости.

Под действием капиллярных сил растворитель поднимается по слою и увлекает с собой компоненты нанесенной смеси - каждый с характерной для него скоростью. Для наилучшего проведения хроматографирования в стаканчике, используемом в качестве камеры, несколько раз взбалтывают растворитель, чтобы создать насыщенную парами растворителя атмосферу.

После того, как фронт растворителя доходит до конечной линии, пластинку вынимают и сушат на воздухе или в сушильном шкафу.

Обнаружение веществ на хроматограммах осуществляют по пятнам. Если вещество окрашено, то результат хроматографирования может быть виден сразу. Бесцветные пятна обнаруживают с помощью химических или оптических методов.

Для проявления высушенную от растворителя пластинку с помощью распылителей опрыскивают соответствующими реактивами, дающими окрашенные продукты с анализируемыми веществами. Бесцветные пятна флуоресцирующих веществ можно обнаружить, освещая пластинку УФ-светом. Универсальным проявителем для очень многих веществ служит йод. Для проявления хроматограмму помещают в эксикатор, заполненный парами йода; для этого на дно эксикатора кладут некоторое количество йода. Через 15 минут пластинку вынимают, избытку йода дают испариться на воздухе. На месте органических веществ остаются желто-коричневые пятна. Некоторые вещества, например, углеводы, обугливаются при нагревании до 250-300 °С, что так же может быть использовано при их обнаружении.

Доказательством идентичности исследуемого вещества заведомому стандарту является совпадение величин R_f . С этой целью вещество известного строения, называемое свидетелем, хроматографируют одновременно с анализируемым веществом или смесью. Несовпадение величин R_f анализируемого вещества и свидетеля полностью исключает их тождественность, в то же время

совпадение еще не является полной гарантией идентичности двух веществ. Надежность идентификации значительно повышается, если одинаковые значения R_f анализируемого вещества и свидетеля получены при хроматографировании в нескольких различных растворителях.

Путем сравнения значения R_f со справочными данными достаточно точно доказать идентичность нельзя, так как значение R_f в заметной степени зависит от условий хроматографирования (природы и качества растворителя и сорбента, температуры и т.д.)

Изучение влияния растворителей на величину R_f .

На пластинке размером 25x75 мм отточенным мягким карандашом без нажима проводят осевую линию. Короткими поперечными штрихами на расстоянии 10 мм от начала линии и с интервалом 18 мм отмечают места нанесения проб. С помощью микропипетки с оттянутым концом или калиброванного капилляра в эти точки вносят по 0,005-0,01 мл раствора смеси изучаемых веществ (для освоения метода ТСХ удобно использовать красители – азобензол, п-метоксиазобензол), диаметр образующегося пятна не должен превышать 2 мм. Затем на центр каждой нанесенной пробы из пипетки с оттянутым концом непрерывно подают выбранный элюент с такой скоростью, чтобы он впитывался в сорбент без образования на его поверхности слоя жидкости. Помимо индивидуальных растворителей из элюотпропного ряда можно взять их смеси: гексан – хлороформ (1:1), гексан – хлороформ – этилацетат (2:1:1) и др. Измеряют диаметр колец, образованных веществом и фронтом элюента, и вычисляют величину R_f :

$$R_f = \frac{\text{Диаметр кольца вещества}}{\text{Диаметр фронта элюента}}$$

Наиболее подходящим является элюент, обеспечивающий разделение признаков R_f в пределах 0,2-0,8.

Этот метод, получивший название микроциркуляционного, широко используется для подбора элюентов в ТСХ и колоночной хроматографии.

2.1.4. Колоночная хроматография

Препаративное разделение смеси веществ удобнее всего осуществлять в хроматографических колонках, заполненных неподвижной фазой. Этот прием используется в адсорбционной, распределительной и ионообменной хроматографии. Приводимое ниже описание касается наиболее часто используемого адсорбционного варианта.

Простейшая колонка представляет собой стеклянную трубку с оттянутым концом (верхний конец трубки может быть снабжен шлифом): можно использовать также аналитическую бюретку (рис. 2.40). Оптимальное отношение высоты колонки к ее диаметру составляет 10-15:1. Для колоночной хроматографии используют сорбенты с размером частиц 40-400 мкм. Соотношение количества разделяемой смеси и сорбента должно составлять примерно 1:50-100. Подбор растворителя для элюирования осуществляют предварительно методом ТСХ на том же сорбенте.

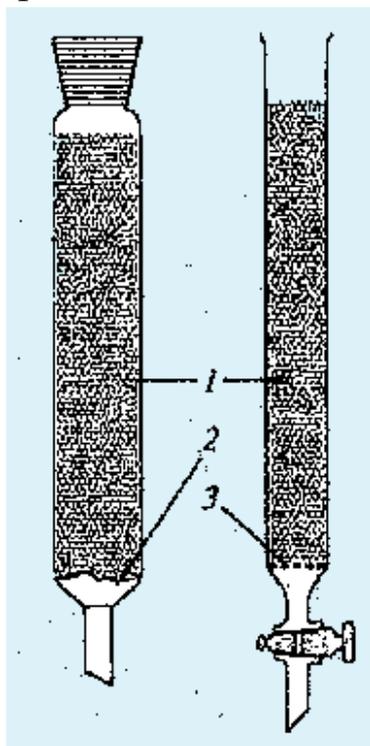


Рис.2.40. Хроматографические колонки:
1-сорбент; 2- тампон; 3-фильтр

После пропускания раствора, содержащего смесь веществ, через колонку, заполненную адсорбентом, происходит их распределение по высоте. Если вещества окрашены, то можно разрезать колонку и из

соответствующего слоя адсорбента экстрагировать отдельное вещество. Иногда можно проявить бесцветные вещества, добавляя определенные реагенты, вызывающие появление окраски.

Разделение ведут *фронтальным, элюентным* или *вытеснительным* методами.

Фронтальный метод заключается в постоянном пропускании через колонку раствора, содержащего смесь веществ. По мере продвижения раствора по колонке происходит накапливание легко адсорбирующегося вещества в верхней части, а первая порция прошедшего раствора будет содержать только вещество с малой склонностью к адсорбции. Этот метод удобно применять для очистки вещества от небольшого количества примеси. Адсорбент подбирают экспериментально.

Элюентный метод заключается в пропускании раствора смеси веществ через колонку, в результате чего происходит их адсорбция, и последующем промывании колонки чистым растворителем (элюентом). При этом происходит разделение веществ по зонам в соответствии с их способностью к адсорбции. После осторожного выталкивания всего слоя адсорбента из колонки его разделяют по границам зон, если они видны, и экстрагируют индивидуальные вещества подходящим растворителем при нагревании. Если зоны не видны, то во многих случаях их можно проявить, подвергая обработке определенными реагентами или облучая ультрафиолетовым светом. При невозможности проявления весь слой адсорбента делят на несколько равных частей, из каждой экстрагируют вещество и опять хроматографируют. Иногда промывание проводят последовательно рядом растворителей или их смесей с постепенно повышающейся растворяющей способностью или полярностью, тогда разделение происходит более полно. При применении полярного адсорбента, например, оксида алюминия, растворитель необходимо выбирать в соответствии с так называемым «элюотропным рядом», где они располагаются в порядке возрастания их полярности:

Петролейный эфир < бензин < сероуглерод < четыреххлористый углерод < бензол < хлористый метилен < хлороформ < диэтиловый эфир <

этилацетат < ацетон < пропанол < метанол < вода < ледяная уксусная кислота < пиридин

Для нанесения вещества на адсорбент следует брать растворитель, стоящий по возможности ближе к началу ряда, а для проявления и элюирования – повышать полярность путем постепенного перемешивания следующего в данном ряду растворителя или полной замены первоначально взятого растворителя следующим. В случае неполярного адсорбента, например, активированного угля, выбирать растворители следует в обратном порядке.

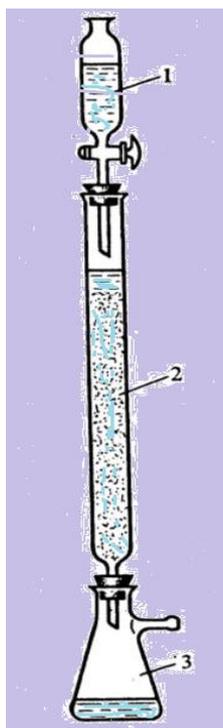
При *вытеснительном методе* предварительно адсорбированную смесь веществ промывают в колонке раствором другого вещества, которое адсорбируется легче всех остальных. Это приводит к последовательному вытеснению и разделению остальных веществ в соответствии с их способностью к адсорбции. Так, при вытеснении двух веществ третьим, собирая порции вытекающего из колонки раствора, получают сначала раствор трудно адсорбирующегося вещества, затем смеси обоих веществ с постепенным повышением концентрации второго.

Заполнение колонки сорбентом необходимо проводить тщательно и аккуратно; это - важное условие успешного разделения. Если колонка не снабжена пористым стеклянным фильтром, в сужающуюся часть колонки помещают неплотный тампон из обычной или стеклянной ваты. Заполнение колонки сорбентом осуществляют двумя способами. Тяжелые сорбенты, например оксид алюминия, постепенно всыпают в колонку, заполненную неполярным растворителем, постукивая по колонке резиновой пробкой. Легкие сорбенты (силикагель) вносят в виде суспензии в неполярном растворителе. Растворителю дают вытекать из колонки, при этом сорбент уплотняется. Суспензию добавляют до достижения необходимой высоты столбика сорбента. В обоих способах заполнения необходимо следить, чтобы уровень растворителя не оказался ниже слоя сорбента. В противном случае в сорбенте возникнут трещины или воздушные пузыри.

Разделение смеси веществ осуществляется в колонке (*рис. 2.41*), заполненной сорбентом. Смесь, подлежащую разделению, вносят в колонку в виде концентрированного раствора желателно в

растворителе менее полярном, чем тот, которым будет производиться элюирование. Как только раствор впитается, начинают подавать выбранный заранее элюент.

Элюент подают в верхнюю часть колонки, и он вытекает самотеком. Регулировать скорость вытекания можно краном, а при его отсутствии скорость потока уменьшают с помощью надетого на носик колонки полиэтиленового шланга меньшего диаметра, который может пережиматься винтовым зажимом. Увеличить скорость потока можно путем повышения давления в колонке. С этой целью верхний конец колонки герметизируют, закрывая его шлифом, который далее присоединяют к сосуду с элюентом, расположенному выше колонки. Давление можно создать и специальными насосами, подающими элюент в герметизированную колонку.



*Рис. 2.41. Лабораторная хроматографическая установка:
1-капельная воронка;
2-колонка;
3-приемник.*

Вытекающий из колонки элюат собирают по фракциям (удобны автоматические коллекторы фракций, отбирающие равные объемы элюата в пробирки). Разделение заканчивают после анализа всех фракций элюата.

Анализ элюата в редких случаях хроматографирования смеси окрашенных веществ проводят визуальным путем. Обычно же каждую

фракцию элюата анализируют методом ТСХ, сравнивая ее с разделяемой смесью.

Более удобным является такой способ, когда элюат сразу из колонки проходит через кювету, где он анализируется (зачастую с регистрацией на самописце) каким-либо физическим методом, например, рефрактометрическим, фотометрическим, потенциометрическим.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 1. ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ, ПРИБОРЫ И ПРИСПОСОБЛЕНИЯ, ХИМИЧЕСКАЯ ПОСУДА. ОБУЧЕНИЕ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЕ В ЛАБОРАТОРИИ

Правила техники безопасности при работе в лаборатории и первая помощь при несчастных случаях

1. При работе в лаборатории органической химии всегда нужно помнить, что органические соединения в той или иной мере ядовиты, и многие из них огнеопасны, и взрывоопасны. Поэтому в процессе работы необходимо соблюдать чистоту, аккуратность, быть внимательным, стремиться к тому, чтобы вещества не попадали на кожу, не трогать руками лицо и глаза, не принимать пищи во время работы. После работы и перед едой тщательно мыть руки.

2. Одному работать в лаборатории категорически запрещается.

3. Нельзя производить какие бы то ни было опыты в загрязненной посуде. Посуду мыть сейчас же после окончания опыта.

4. Категорически запрещается пробовать химические вещества на вкус. Нюхать вещества можно лишь осторожно, не вдыхая полной грудью, не наклоняясь над сосудом, а направляя к себе пары или газ движением руки.

5. На всех банках, склянках и на любой другой посуде, в которой хранятся вещества, должно быть указано название последних.

6. Нельзя наклоняться над сосудом, в котором что-либо кипит или в который наливается какая-нибудь жидкость (особенно едкая), так

как брызги могут попасть в глаза. При работах, производимых с использованием вакуума или повышенного давления, при переливании кислот или растворов щелочей, при щелочном плавлении, при реакциях, сопровождающихся бурным вскипанием или взрывом, необходимо надевать предохранительные очки из толстого стекла или защитный щиток из органического стекла. Однако лучше всего такие операции проводить в вытяжном шкафу, закрыв дверцы шкафа так, чтобы лицо было защищено от всевозможных брызг или осколков в случае взрыва.

7. При работах с металлическим натрием необходимо следить, чтобы на столе не оказалось даже самых незначительных количеств воды, чтобы вблизи не было брызгающих шлангов от холодильников, открытых водопроводных кранов. Резать натрий можно только на сухой белой бумаге, надев очки и не прикасаясь к натрию незащищенными руками. По окончании работы необходимо тщательно собрать все остатки непрореагировавшего натрия в банку с керосином и сдать препаратору. После мытьем посуды, в которой производилась работа с натрием, тщательно проверяют, не осталось ли в ней хоть самое незначительное количество металлического натрия.

8. Мелкие остатки непрореагировавшего натрия в реакционных сосудах уничтожают, растворяя их в спирте.

9. При работе с бромом следует помнить, что это очень ядовитое вещество, сильнодействующее на слизистые оболочки и делающие трудно заживающие ожоги. Все работы с бромом проводят в вытяжном шкафу, предварительно проверив действие вентиляции.

При переливании брома необходимо надевать резиновые перчатки, беречь глаза от паров брома.

Из препаратурской бром получают только в толстостенной посуде со стеклянной пробкой. Переливание брома в капельную воронку производят под тягой, пользуясь при этом обыкновенной воронкой, причем необходимо предварительно проверить действие крана капельной воронки и смазать его.

В случае ожоги бромом обожжённое место продолжительное время обрабатывают спиртом, затем направляют пострадавшего в медицинский пункт.

10. С хлором, бромом, сернистым газом, окислами азота, сероводородом, фосгеном и всеми другими веществами, пары которых ядовиты или дурно пахнут необходимо работать в вытяжном шкафу, проверив предварительно, хорошо ли он действует.

Все дверцы шкафа по возможности должны быть закрыты так, чтобы внизу оставалась только небольшая щель. При этом воздух из помещения удаляется с большей скоростью, и вредные пары из шкафа не попадают в помещение.

В каждой лаборатории должно быть несколько противогозов на случай аварий, сопровождающейся выделением ядовитых газов.

11. Большие бутылки с концентрированными кислотами, щелочами и аммиаком нужно держать в корзинах или в деревянной обрешетке.

При переносе или переливании этих веществ из больших бутылей в меньшие сосуды через сифон и воронку необходимо пользоваться защитными очками, резиновыми перчатками, фартуком и сапогами.

Если нужно смещать две жидкости, то жидкость с большей плотностью приливают при перемешивании к жидкости с меньшей плотностью.

При разбавлении концентрированной серной кислоты, при смешивании концентрированной серной и азотной кислот и вообще, если смешивание веществ сопровождается выделением тепла, можно пользоваться только тонкостенной химической посудой из стекла или фарфоровой посудой.

Не нейтрализованные едкие отработанные жидкости категорически запрещается выливать в раковину. Их надо предварительно нейтрализовать или сливать в специальные бутылки.

Категорически запрещается выливать в канализацию также отходы различных горючих органических растворителей, в том числе и смешивающихся с водой. Все эти отходы нужно сливать в специальные бутылки.

12. При перегонке органических веществ, при отгонке растворителей в других работах, связанных с нагреванием при атмосферном давлении, не допускается работа в герметически закрытых сосудах. Внутреннее пространство любого прибора, не

предназначенного для работы под давлением во избежание взрыва, всегда должно иметь сообщение с атмосферой.

13. При работе с легковоспламеняющимися веществами, как, например, эфир, петролейный эфир, сероуглерод, бензол и т.д., не должно быть по соседству огня и включенных плиток. Нагревать их на открытом огне и плитках категорически запрещается. Нагревание можно производить на предварительно нагретой водяной бане в колбе, снабженной водяным холодильником.

Пары эфира тяжелее воздуха и стелются по столу, что может привести к пожару и взрыву при наличии открытого огня.

При перегонке эфира на водяной бане; перегонку следует вести на песчаной бане, нагретой не выше 50-60 °С.

При перегонке старых запасов эфира, во избежание взрыва, из них предварительно надо удалить перекисные соединения, например, взбалтыванием с раствором железного купороса.

Нельзя отгонять эфир из перегонной колбы досуха и собирать большие количества отогнанного эфира в один приемник (не более 300-400 мл).

Хранить эфир (особенно абсолютный) можно только в толстостенных бутылках, лучше из темного стекла, закрытых корковой пробкой с хлоркальциевой трубкой.

14. Независимо от характера работы не следует держать без надобности на столах зажженные горелки.

Во всех лабораториях должны всегда быть ящики с песком, огнетушители и противопожарное одеяло. Не следует заливать пламя водой, так как это во многих случаях приводит лишь к расширению очага пожара.

Если на ком-то загорелось платье; то нужно набросить на него противопожарное одеяло, пальто, пиджак и ни в коем случае не давать пострадавшему бежать, так как это только усиливает пламя. Если пожар возник в вытяжном шкафу, следует немедленно закрыть шибер вентиляционного канала, так как пожар может распространиться по вентиляционному каналу.

15. При проведении вакуум – перегонки нужно надеть защитные очки или защитный щиток из органического стекла. Всякую перегонку лучше всего проводить в вытяжном шкафу.

При отсасывании воздуха из вакуум–эксикатора, последний нужно обернуть в полотенце или накрыть матерчатым колпаком.

При проведении фильтрования под вакуумом, колбу Бунзена объемом более одного литра также необходимо оборачивать полотенцем.

16. Особую осторожность следует соблюдать при работе с запаянными трубками, так как при этом часто происходят взрывы. Запаяют трубку, предварительно охладив ее содержимое в охладительной смеси. Нагревание трубок производят в специальной печи. Вскрывают трубки, не вынимая их из печи, после того как печь остынет до комнатной температуры.

Прежде чем приступить к работе с автоклавами и баллонами со сжатыми и сжиженными газами, нужно ознакомиться с соответствующими специальными правилами.

17. При работе со стеклом и химической посудой необходимо соблюдать правила предосторожности во избежание ранения осколками стекла. Тонкостенную химическую посуду нагревают не на открытом огне, а на асбестовой сетке: причем необходимо следить, чтобы ни с одной стороны сосуда пламя горелки не выбрасывалось из -под сетки, так как в результате неравномерного нагревания сосуд может лопнуть. Большие химические стаканы с жидкостями следует поднимать только двумя руками, поддерживая одной рукой дно. При разламывании надрезанных стеклянных трубок их нужно растягивать, а не сгибать, чтобы избежать пореза рук. Вставляя стеклянную трубку в резиновую пробку, трубку нужно держать, как можно ближе к вставляемому концу, и не проталкивать ее, а ввинчивать, сочив водой, вазелином или глицерином. Конец трубки необходимо предварительно оплавить.

18. Категорически запрещается оставлять действующие приборы без наблюдения.

Первая помощь при несчастных случаях

Нарушение правил техники безопасности приводит к несчастным случаям.

1. При термических ожогах I степени (краснота, незначительная припухлость) обожженное место следует обтирать спиртом.

2. При ожогах II и III степени – наложить стерильную повязку или закрыть обожженные участки чистой тканью. Обожженную конечность следует освободить от тесной одежды, так как после ожога может развиваться отек. При значительных по площади ожогах пострадавшего следует уложить.

3. При попадании щелочи или кислоты на кожу обожженное место нужно промывать струей воды в течение 20-30 мин, а в случае сильных поражений промывание следует вести до 1,5-2 ч. (вода не должна быть очень холодной). После тщательного промывания обожженных мест водой с пострадавшим поступают так же, как и в случае термических ожогов.

4. При попадании щелочи или кислоты в глаз нужно длительное время промывать его большим количеством воды, направляя нерезкую струю прямо в глаз.

5. При ожогах фенолом пораженное место следует обрабатывать длительное время спиртом. При порезах и ссадинах края раны смазать йодом, и наложить стерильную повязку.

Во всех случаях после окончания первой помощи пострадавший должен быть направлен в медпункт.

ВОПРОСЫ ДЛЯ КОЛЛОКВИУМА ПО ТЕХНИКЕ БЕЗОПАСНОСТИ

1. Что следует предпринять, если в лаборатории возник очаг возгорания?
2. Какими нагревательными приборами разрешается пользоваться при перегонке легковоспламеняющихся жидкостей?
3. Для чего используются вытяжные шкафы?
4. Правила работы со спиртовками.

5. Расскажите о работе в лаборатории с электрическим током.
6. Какие правила необходимо соблюдать при работе со щелочными металлами?
7. Как приготовить разбавленный раствор H_2SO_4 ?
8. Основные правила работы с токсичными соединениями. Меры безопасности и первая помощь при отравлении.
9. Какие действия следует предпринять при попадании в глаза щелочи (кислоты)?
10. Неотложная помощь при ожогах кислотами.
11. Неотложная помощь при ожогах щелочами.
12. Основные меры предосторожности при работе с бромом.
13. Первая помощь при термических ожогах.
14. Первая помощь при химических ожогах.
15. Первая помощь при порезах, ушибах и иных травмах.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 2

Очистка этилового спирта возгонкой.

Сборка прибора для возгонки

Цель работы: Очистить органическое вещество экспериментально (этиловый спирт – т. кип. $78,1^\circ C$) от примесей методом простой перегонки при атмосферном давлении. Обосновать данные эксперимента

Реактивы и оборудование: этиловый спирт, с примесями, перегонная колба (Вюрца или с насадкой Вюрца) на 50-100 мл, холодильник Либиха или воздушный холодильник, алонж, приемники на 50-100 мл, химический термометр до $150^\circ C$ или $250^\circ C$, бани для нагрева (водяная, воздушная или воронка Бабо, песчаная и масляная) спиртовка (рис. 2.42).

Ход работы: Отмеривают или взвешивают очищаемое вещество. В горловину перегонной колбы вставляют химическую воронку, нижний конец которой должен находиться ниже бокового отвода колбы. Через воронку наливают жидкость, объем которой должен быть не более $2/3$ объема перегонной колбы.

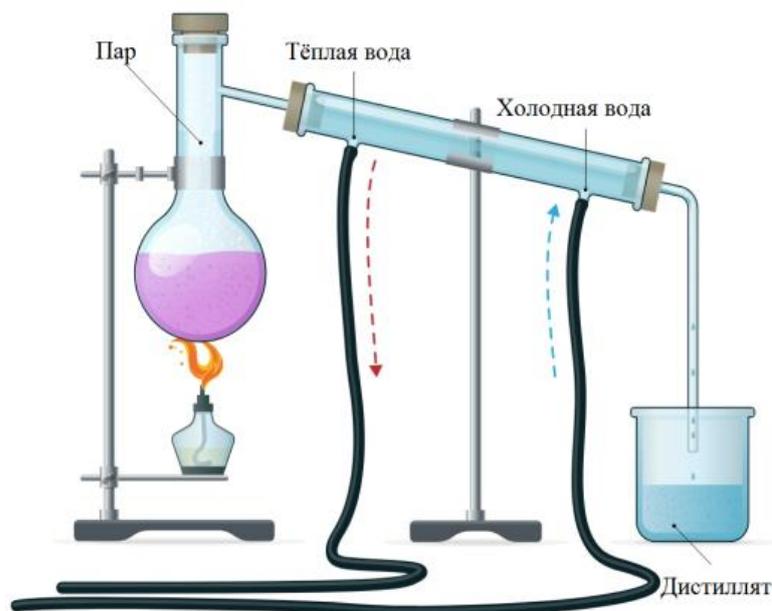


Рис. 2.42. Установка для перегонки под атмосферным давлением.

В перегонную колбу вносят «кипелки» (кусочки фарфора или прокаленного кирпича) для равномерного кипения и для предотвращения перегрева жидкости. В горловину перегонной колбы вставляют термометр. Его устанавливают таким образом, чтобы ртутный шарик термометра находился на 0.5 см ниже боковой трубки. Содержимое колбы медленно нагревают до кипения. Начало перегонки фиксируют по падению первой капли в приёмник.

Нагревание продолжают так, чтобы скорость перегонки составляла 1-2 капли дистиллята в секунду. Собирают отдельные фракции, фиксируя в журнале начальные и конечные температуры их отбора. Перегонку заканчивают тогда, когда на дне перегонной колбы останется около 0.5 мл жидкости. Оставшуюся в колбе жидкость после охлаждения выливают в склянку для отходов, которая находится в вытяжном шкафу.

Контрольные вопросы.

1. Какой процесс называют перегонкой? Перечислите основные цели перегонки. Какие основные виды перегонки вам известны?
2. Что такое азеотропные смеси.
3. Как температура кипения зависит от давления? Как такая зависимость изменяется в процессе перегонки?

4. Из каких основных частей состоит прибор для перегонки при атмосферном давлении?
5. В каких случаях используется холодильник с водяным охлаждением (Либиха), а в каких – с воздушным?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 3

Очистка органических соединений перекристаллизацией. Изучите методы кристаллизации. Определение системы перекристаллизации

Цель работы: Очистить органическое вещество экспериментально (бензойная кислота) от примесей методом простой перекристаллизации. Обосновать данные эксперимента

Реактивы и оборудование: бензойная кислота, с примесями, химический стакан, фарфоровая чашка, химический термометр до 150°C или 250°C, спиртовка.

Опыт № 1. Перекристаллизация бензойной кислоты.

Реактивы: Загрязненная бензойная кислота, вода

Ход работы: В пробирку помещают ~0,5 г загрязненной бензойной кислоты и добавляют ~5-6 мл воды. Смесь нагревают до начала кипения. Кислота при этом растворяется. Горячий раствор отфильтровывают через складчатый фильтр, помещенный в стеклянную воронку. Фильтрат делят на две равные части. Одну часть быстро охлаждают, а другую медленно охлаждают на воздухе. В первой пробирке появляются мелкие кристаллы чистой бензойной кислоты, во второй выделяются крупные кристаллы.

Выпавшие кристаллы отделяют фильтрованием на воронке Бюхнера с использованием водоструйного насоса. На фильтре остаются нерастворимые примеси.

Опыт № 2. Возгонка бензойной кислоты. Опыт называется «Искусственный снег». **Опыт обязательно должен проводиться под тягой!!!**

В химический стакан емкостью 500мл насыпаем бензойную кислоту, чтоб кислота покрывала все дно. Дальше нам потребуется

веточка любого дерева, например ели, и положить ее в стакан. На стакан, где у нас бензойная кислота, нужно положить фарфоровую чашку с мерзлой или очень холодной водой. Стакан с бензойной кислотой и фарфоровой чашкой на нем, поставить на асбестовую сетку и нагреть электроплиткой, а если электроплитки нет, то можно и на пламени спиртовки. Затем остудить бензойную кислоту. Возгонка бензойной кислоты идет при температуре 100°C. Как только бензойная кислота превратится в кристаллики и охладится, тогда и покроется веточка кристаллами создавая иллюзию настоящего снега.

Контрольные вопросы

1. Какие основные виды перегонки вам известны?
2. Каковы основные этапы процесса перегонки?
3. Что такое перегрев жидкости и как его предотвратить?
4. Как фиксируют температуру кипения отдельных фракций?
5. С какой скоростью проводят перегонку? Как изменяют интенсивность нагрева перегонной колбы в ходе перегонки?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 4

Качественный анализ. Проведение качественного анализа определения элементов в органических соединениях простыми методами. Проведение качественных аналитических экспериментов на углерод, водород, галогены

Принадлежность органических веществ к определенным классам устанавливается **функциональным анализом**, их чистота - хроматографией, строение - всеми существующими физико-химическими методами исследования с учетом способа получения, а в случае необходимости и результатов встречного синтеза.

Качественный элементный анализ позволяет определить, из атомов каких элементов построены молекулы органического вещества; количественный элементный анализ устанавливает состав соединения и простейшую формулу.

При выполнении *элементного анализа* органические вещества «минерализуют», т.е. разлагают таким образом, чтобы углерод

превратился в CO_2 , водород – в H_2O , азот – в N_2 , NH_3 или цианид - ионы CN^- и т.п. Дальнейшее определение проводят обычными методами аналитической химии.

В *функциональном анализе* применяются химические, физические и физико-химические методы.

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

Качественные реакции различных классов органических соединений

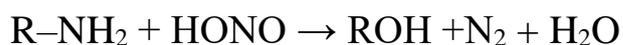
Углеводороды. Известны некоторые качественные реакции, позволяющие отличить одни группы углеводородов от других. Так, например, если вещество обесцвечивает бром и восстанавливает перманганат калия, то оно не насыщено. Для того, чтобы отличить ароматические углеводороды от алифатических, можно использовать цветную реакцию ароматических углеводородов с хлороформом в присутствии AlCl_3 . Для этого к 1 капле хлороформа прибавляют 2-3 капли бензола и на стенки пробирки наносят несколько кристаллов AlCl_3 . Обращают внимание на окраску порошка на стенке пробирки и на цвет раствора. По цвету раствора можно идентифицировать некоторые ароматические соединения. Например, в реакции с бензолом возникает красно-оранжевая окраска, с дифенилом – пурпурная, с нафталином – синяя, с антраценом – зеленая.

Спирты. Чтобы различить первичные и вторичные спирты, можно воспользоваться окислением их хромовой смесью. Первичные спирты превращаются при этом в альдегиды, вторичные в кетоны. Если полученный дистиллят восстанавливает раствор Фелинга, то карбонильное соединение представляет собой альдегид и спирт был первичный, если же дистиллят невосстанавливает раствор Фелинга, то карбонильное соединение является кетоном и спирт был вторичный.

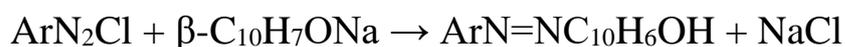
Альдегиды и кетоны в различных реакциях замещения и присоединения ведут себя почти одинаково. В некоторых случаях существует, однако, различие в скорости протекания реакций, чем и пользуются для того, чтобы различать альдегиды и кетоны, альдегиды жирного ряда и ароматические и т.д.

В анализе *сложных эфиров* используется их способность к гидролизу и замещению алкоксильной группы другими остатками.

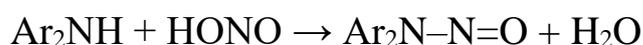
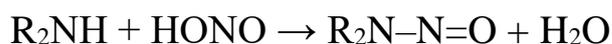
Амины. Первичные алифатические амины при действии азотистой кислоты выделяют азот:



Ароматические амины превращаются в диазосоединения, которые дают азокрасители (например, с β -нафтолом):



Вторичные амины, как алифатические, так и ароматические, при действии азотистой кислоты образуют нитрозамины:

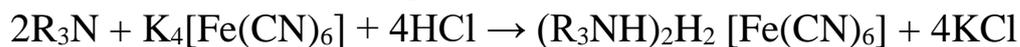


Для обнаружения анилина используют его реакцию с лигнином, 0,5 н $K_2Cr_2O_7$ или с насыщенным раствором хлорной извести $CaOCl_2$.

Первичные амины также дают реакцию на изонитрильную пробу:
 $R-NH_2 + CHCl_3 + 3NaOH \rightarrow R-N \equiv C + 3NaCl + 3H_2O$

Появление характерного неприятного запаха свидетельствует об образовании изонитрила.

Алифатические и ароматические третичные амины не реагируют с азотистой кислотой. Для третичных аминов всех типов характерна реакция с комплексными солями, в частности с гексацианоферратом (II) калия (железисто-синеродистый калий):



Кислый гексацианоферрат (II) алкил- или ариламмония выпадает в осадок.

Элементный анализ органических соединений

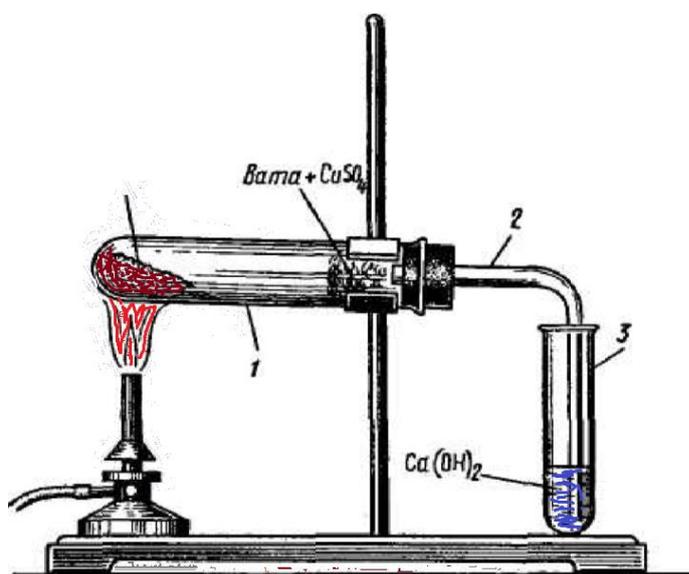
Опыт 1. Определение углерода и водорода

Цель работы: Научиться экспериментально доказывать качественный состав углеводов и их галогенопроизводных, обосновывать данные эксперимента

Реактивы и оборудование: Крахмал $C_6H_{10}O_5$, известковая $Ca(OH)_2$ или баритовая вода $Ba(OH)_2$, безводный сульфат меди (II) $CuSO_4$, хлороформ $CHCl_3$, медная проволока, на конце скрученная в спираль Cu , набор пробирок, спиртовка.

Ход работы: В пробирку с газоотводной трубкой заполнить на одну треть смесь крахмала с оксидом меди (II) (рис. 2.43). На краю пробирки поместить несколько кристалликов безводного медного купороса, а газоотводную трубку погрузить до дна в пробирку, содержащую 2-3 мл баритовой или известковой воды.

Реакционную смесь нагреть на спиртовке и отметить изменения в кристаллах медного купороса и баритовой воды. После завершения опыта сначала вынимают конец газоотводной трубки из пробирки и прекращают нагревание.



- 1 – пробирка,
- 2 – газоотводная трубка,
- 3 – пробирка с известковой водой

Рис. 2.43. Определение углерода и водорода в смеси крахмала с оксидом меди (II):

Напишите уравнения реакций: $(C_6H_{10}O_5)_n + CuO \rightarrow$
 $Ba(OH)_2 + CO_2 \rightarrow$ $CuSO_4 + 5H_2O \rightarrow$

Опыт 2. Определение азота, серы и галогенов

Опыт проводят в вытяжном шкафу! Несколько кристаллов или капель исследуемого вещества помещают в сухую пробирку, держа ее наклонно, почти горизонтально, и кладут на середину пробирки кусочек очищенного от корки и высушенного фильтровальной бумагой металлического натрия величиной с четверть горошины.

Держа пробирку в пробиркодержателе, сначала нагревают натрий до его расплавления, затем поворачивают пробирку вертикально, чтобы капля горячего натрия скатилась на вещество (Осторожно, вспышка!).

После чего нагревают смесь до красного каления. Конец горячей пробирки резко опускают в фарфоровую ступку с 3 мл дистиллированной воды, так чтобы она растрескалась и разбилась и ее содержимое перешло в воду (Осторожно, может быть вспышка или легкий взрыв от не до конца прореагировавшего металлического натрия, поэтому эту операцию следует проводить в вытяжном шкафу с опущенной створкой или же работать в защитных очках или маске!).

Черные кусочки плава хорошо измельчают пестиком, переливают содержимое ступки в пробирку, нагревают до кипения, отфильтровывают щелочную жидкость от кусочков угля и стекла через маленький складчатый фильтр. Фильтрат делят на три части для дальнейшего определения серы, азота и галогенов. Жидкость при этом должна быть бесцветной, желтая или коричневая ее окраска указывает на неполноту разрушения исходного вещества. В этом случае опыт надо повторять с новой порцией вещества.

Пробы на серу

а) К 1 мл раствора нитрата свинца приливают раствор гидроксида натрия по каплям до растворения первоначально образующегося гидроксида свинца и затем добавляют несколько капель из первой части фильтрата (щелочной жидкости, полученной в первом опыте). Появление темно-коричневой окраски или образование черного осадка, ускоряющееся при нагревании, указывает на то, что исследуемое вещество содержало серу.

б) Для подтверждения вывода, сделанного после первой части опыта, проводят реакцию с нитропруссидом натрия. Для этого к 1 мл

фильтрата добавляют 1–2 капли раствора нитропруссид натрия. При наличии иона S^{2-} смесь сразу или постепенно приобретает ярко-фиолетовую окраску.

Проба на азот

Ко второй части фильтрата добавляют маленький кристаллик сульфата железа(II), кипятят смесь в течение 1–2 мин. Вносят каплю раствора $FeCl_3$, охлаждают, дают постоять 3–5 минут и подкисляют разбавленной соляной кислотой (5–6 капель). Образование синего осадка “берлинской лазури” указывает, что исходное вещество содержит азот. Если азота мало, то раствор после подкисления окрашивается в зеленый цвет, а синий осадок выделяется лишь спустя некоторое время.

Проба на галогены

Третью часть фильтрата подкисляют концентрированной азотной кислотой. В случае наличия серы или азота этот кислый раствор кипятят в течение нескольких минут в вытяжном шкафу для окисления и удаления сероводорода и синильной кислоты, которые мешают последующей реакции. Остывший раствор делят на две части.

К одной части добавляют несколько капель раствора нитрата серебра. Образование тяжелого хлопьевидного осадка указывает на присутствие галогена. Хлорид серебра – белый (затем темнеющий на свету), бромид – желтоватый, а иодид – желтый осадок.

Для уточнения, присутствуют ли ионы брома или йода, к оставшейся части кислого раствора добавляют 1 мл хлороформа (или бензола) и затем при встряхивании 2–3 капли раствора перманганата калия. Когда смесь отстоится, отмечают окраску органического слоя. Фиолетовая окраска указывает на присутствие йода, оранжевая или желтая – брома. Однако избыток перманганата калия может обусловить фиолетовую окраску водного слоя, что не следует принимать за положительную реакцию на присутствие йода.

Проба Бейльштейна на галогены

Медную проволоку диаметром 1–2 мм с петлей на конце прокалывают в бесцветной части пламени спиртовки до прекращения окрашивания пламени. По охлаждении проволоки петлю опускают в раствор или набирают несколько крупинок исследуемого вещества и

вносят в пламя спиртовки. В присутствии галогенов появляется окраска пламени вследствие образования летучих галогенидов меди.

Для очистки проволоку смачивают соляной кислотой и снова прокалывают. Следует сделать контрольный опыт, опуская проволоку в заведомо не содержащую галоген жидкость (дистиллированная вода, спирт). Напишите уравнение реакции: $\text{HCl}_3 + \text{CuO}$.

Контрольные вопросы.

1. Во что превращается оксид меди (II) и какие наблюдения это подтверждают? Напишите уравнение реакции.
2. Почему изменяется цвет сульфата меди (II)? О содержании какого элемента в исследуемом веществе это свидетельствует? Напишите уравнение реакции.
3. Почему при продолжительном пропускании оксида углерода (IV) образовавшийся осадок растворяется? Напишите уравнения реакций.
4. Какие продукты могут получиться при сплавлении органического вещества с металлическим натрием? Составьте схему реакции.
5. О чем свидетельствует выпадение осадка (какого?) при взаимодействии с нитратом свинца? Напишите ионное уравнение реакции.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 5

Опыты характерные предельным углеводородам. Синтез метана. Иметь понятия о насыщенных углеводородах

Цель работы. Получить метан и доказать его предельный характер.

Реактивы. Уксуснокислый натрий, безводный; натронная известь, марганцевокислый калий (1%-ный раствор); бромная вода.

Приборы и посуда. Пробирки, кристаллизатор, изогнутая стеклянная трубка, штатив с лапкой.

Опыт 1. Получение метана и его свойства

Порядок выполнения работы. Работа выполняется на установке для получения метана (рис. 2.44). В сухую пробирку насыпают смесь, состоящую из одной части обезвоженного уксуснокислого натрия с

двумя частями, предварительно прокаленной, натронной извести (например, 0,5 г CH_3COONa и 1 г натронной извести).

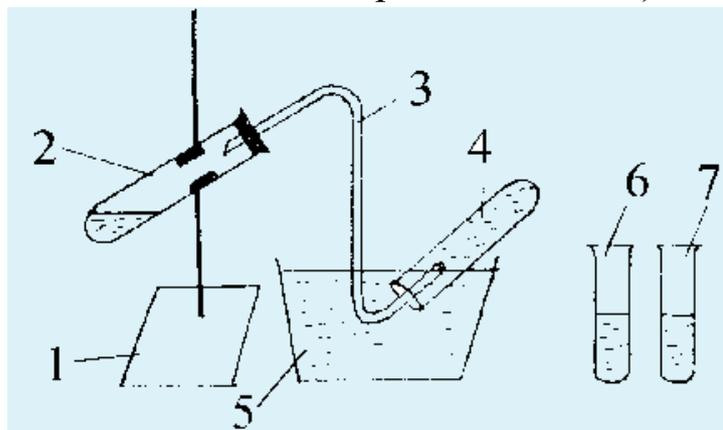


Рис. 2.44. Установка для получения метана.

1-штатив; 2-пробирка с реакционной смесью; 3-изогнутая стеклянная трубка; 4-пробирка для собирания метана; 5-кристаллизатор с водой; 6-пробирка с бромной водой; 7-пробирка с раствором марганцевокислого калия.

При нагревании образуется метан – газообразный продукт, который пропускают в отдельные, заранее приготовленные пробирки с бромной водой и с раствором марганцевокислого калия. Окраска бромной воды и раствора марганцевого калия не изменяется, что указывает на неспособность метана к бромированию и окислению в этих условиях. Не прекращая нагревание, собирают выделяющийся газ. Для этого пустую пробирку наполняют газом. Не вынимая пробирку из воды, закрывая ее пальцем, поднося к огню, поджигают газ. Метан можно поджечь и у выхода из газоотводной трубки после пропускания в растворы бромной воды и марганцевокислого калия. Метан загорается у отверстия пробирки синим некопящим пламенем, постепенно продвигающимся вглубь пробирки.

Схема реакции: $\text{CH}_3\text{-COONa} + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3$

Уравнение реакции горения метана: $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

Опыт 2. Жидкие предельные углеводороды

Цель работы. Доказать, что бензин представляет собой смесь предельных углеводородов, по свойствам аналогичных метану.

Реактивы. Бензин (смесь предельных углеводородов), бромная вода, марганцевокислый калий, 1%-ный раствор, карбонат натрия, 3%-ный раствор.

Порядок выполнения работы. В две пробирки налить по 1 мл бензина, и в одну из них добавить при сильном встряхивании бромной воды, а в другую – раствора марганцовокислого калия. Как и в случае с метаном здесь также не наблюдается никаких изменений, как и с бромной водой, так и с марганцевокислым калием. Следовательно, жидкие предельные углеводороды по химическим свойствам подобны метану.

Опыт 3. Взаимодействие бензина с концентрированными серной и азотными кислотами

Цель работы. Доказать, что бензин (смесь предельных углеводородов) при обычных условиях не реагирует с концентрированными серной и азотными кислотами.

Реактивы. Бензин, серная кислота (конц.), азотная кислота (конц.)

Порядок выполнения работы. В пробирку помещают 1 мл бензина, прибавляют равный объем концентрированной серной кислоты, осторожно перемешивают, затем взбалтывают. Происходит разогревание смеси. Пробирку охлаждают водой.

Бензин не изменяется, что указывает на инертность предельных углеводородов.

В другой пробирке к 1 мл бензина добавляют 1 мл концентрированной азотной кислоты, встряхивают вначале осторожно, а затем в течение нескольких минут энергично. Окраска бензина не изменяется, т.к. предельные углеводороды в этих условиях не вступают в реакцию с азотной кислотой.

Опыт 4. Горение бензина

Цель работы. Доказать, что бензин – органическое вещество.

Порядок выполнения работы. Налить в фарфоровую чашку несколько капель бензина и поджечь. Бензин горит коптящим пламенем, что объясняется большим содержанием углерода в углеводородах бензина по сравнению с метаном.

Контрольные вопросы.

1. Почему используется безводный ацетат натрия, зачем необходимо натронная известь?

2. Напишите уравнения реакции получения метана и этана в лабораторных условиях
3. Как изменяется окраска раствора перманганата калия и бромной воды при пропускании через них метана? К какому гомологическому ряду относится метан?
4. Каков цвет пламени при горении метана? Напишите уравнение горения метана.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 6

Опыты характерные непредельным углеводородам. Синтез этилена. Иметь понятия о ненасыщенных углеводородах

Цель работы: Научиться собирать простейшую лабораторную установку, получать этилен, собирать газ и исследовать его свойства, уметь доказать наличие этилена.

Реактивы и оборудование: Этанол C_2H_5OH , концентрированная серная кислота H_2SO_4 , пемза, пористый фарфор или песок (мелкозернистый), насыщенный раствор бромной воды Br_2 , 1%-ный раствор перманганата калия $KMnO_4$, газоотводная трубка с пробкой, набор пробирок в штативе, спиртовка.

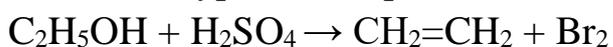
Опыт 1. Получение этилена

Порядок выполнения работы. В пробирку с газоотводной трубкой налить около 5 мл смеси, состоящей из одной части этилового спирта и 3 частей концентрированной серной кислоты и осторожно нагреть (рис.2.45).

Внимание! Смесь опасна! Положите туда кусочек пемзы или сухого песка (для равномерного кипения).

Выделяющийся газ пропустить через растворы перманганата калия и бромной воды. Происходит обесцвечивание бромной воды и восстановление перманганата калия. Затем газ собирают и зажигают.

Напишите уравнения реакций и объясните результат:



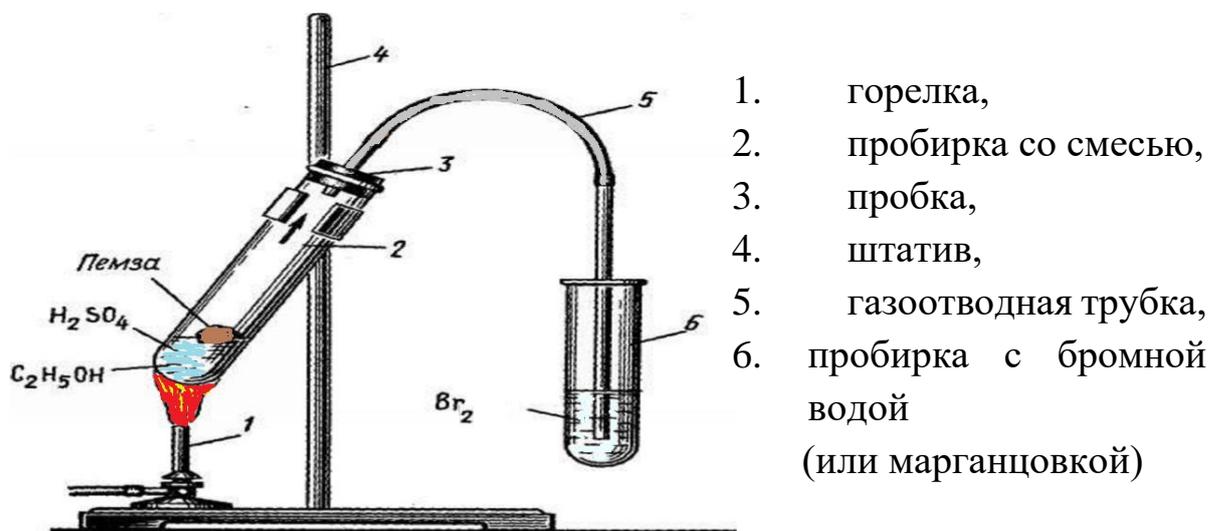


Рис. 2.45. Прибор для получения этилена:

Опыт 2. Качественные реакции на двойную связь

Цель работы. Доказать непредельный характер этилена, его способность к реакциям присоединения и окисления.

Реактивы. Этилен (получение выше), бромная вода, марганцевоокислый калий – 1%-ный раствор.

Порядок выполнения работы. Выделяющийся этилен (опыт 1) последовательно пропускают в пробирку с бромной водой и затем с раствором марганцевоокислого калия, содержимое пробирок обесцвечивается.

Бромная вода обесцвечивается вследствие присоединения брома по месту двойной связи с образованием бромистого этилена (дибромэтана): $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{Br}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{Br} - \text{CH}_2\text{Br}$

Фиолетовая окраска раствора марганцевоокислого калия исчезает, т.к. происходит окисление этилена (реакция Вагнера). В первую стадию окисления этилена образуется двухатомный спирт – этиленгликоль,

$3\text{CH}_2=\text{CH}_2 + 2\text{KMnO}_4 + 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2 + 2\text{MnO}_2 + 2\text{KOH}$
 который при более энергичном окислении образует две молекулы кислоты (муравьиной): $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2 \rightarrow 2\text{HCOOH}$

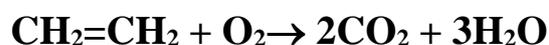
Опыт 3. Горение этилена

Цель работы. Доказать горение этилена, как представителя органических веществ.

Реактивы. Этилен (получение выше).

Порядок выполнения работы. Выделяющийся этилен (опыт 1) поджигают у конца газоотводной трубки (или предварительно собирают его в пробирку над водой, как в опыте с метаном).

Этилен горит светящимся пламенем:



Контрольные вопросы

1. В качестве чего при получении этилена используется песок или пемза?
2. Какова роль концентрированной серной кислоты в получении этилена? Ответ подтвердите уравнениями реакций.
3. Как изменяется окраска раствора перманганата калия и бромной воды при пропускании через них этилена? Напишите уравнение реакции, уравняйте методом электронного баланса, назовите полученные продукты
4. Составьте структурные формулы изомеров гексена и назовите их по систематической и рациональной номенклатуре.
5. Каков цвет пламени при горении этилена? Напишите уравнение горения этилена.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 7

Синтез ацетилена. Понятие о ненасыщенных углеводородах Ацетиленовые углеводороды (алкины)

Цель работы: Научиться получать ацетилен лабораторным способом, собирать его, проводить характерные химические реакции, основанные на особенностях строения молекулы ацетилена.

Реактивы и оборудование: Карбид кальция CaC_2 , вода H_2O , насыщенный раствор бромной воды Br_2 , 1%-ный раствор перманганата калия KMnO_4 , газоотводная трубка с пробкой, набор пробирок в штативе, спиртовка

Опыт 1. Получение ацетилена

Правила выполнения работы. В широкую пробирку (рис. 2.46) наливают 2-3 мл воды, вносят несколько кусочков карбида кальция.

Быстро закрывают отверстие пробкой с газоотводной трубкой. Взаимодействие карбида кальция с водой протекает энергично: выделяется газообразный продукт – ацетилен:

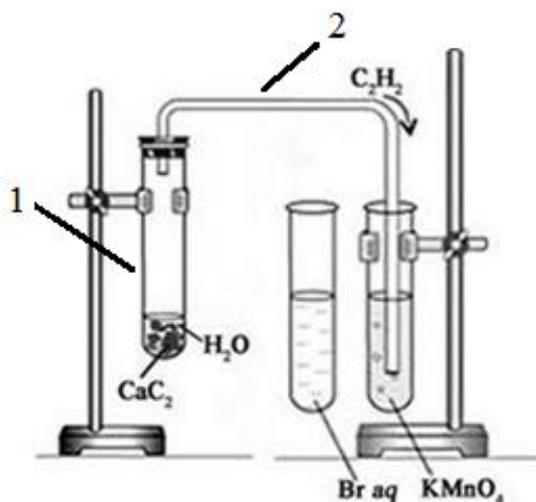
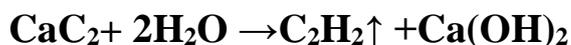


Рис. 2.46. Прибор для получения ацетилена:

1. пробирка – реактор
2. газоотводная трубка

Чтобы полностью использовать ацетилен, необходимо заранее приготовить пробирки с раствором бромной воды и марганцовокислого калия.

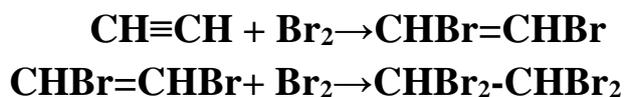
Примечание: Опыт проводят в вытяжном шкафу и далеко от огня, т.к. ацетилен образует с воздухом сильно взрывчатые смеси.

Опыт 2. Качественные реакции на тройную связь

Цель работы. Доказать неопределенный характер ацетилена.

Реактивы. Ацетилен (получение выше), бромная вода, марганцовокислый калий, 1 %-ный раствор, карбонат натрия, 5 %-ный раствор.

Порядок выполнения работы. В одну пробирку наливают 5 мл бромной воды и пропускают ацетилен. Бромная вода обесцвечивается, бром присоединяется к ацетилену и образуется тетрабромэтан. Реакция присоединения брома проходит в две стадии: сначала присоединяется одна молекула брома с образованием дибромэтилена, затем – другая с образованием тетрабромэтана:



В другую пробирку наливают раствор марганцовокислого калия, подщелачивают содой, и пропускают в него ацетилен. Фиолетовая

окраска исчезает и выпадает бурый осадок диоксида марганца. Реакция окисления ацетиленом марганцовокислым калием протекает сложно:



Опыт 3. Горение ацетилен

Цель работы. Доказать, что ацетилен горит, как типичное органическое соединение.

Порядок выполнения работы. Выделяющийся из пробирки ацетилен (опыт 1) поджигают у конца газоотводной трубки. Ацетилен горит коптящим пламенем: $2\text{C}\equiv\text{C}\text{H} + 5\text{O}_2 \rightarrow 4\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

Контрольные вопросы

1. Какие углеводороды называются ацетиленовыми?
2. Как получить ацетилен в лабораторных условиях?
3. Назовите качественные реакции на алкины.
4. Какие продукты образуются при горении ацетилен?
5. Объясните причину изменения окраски пламени при горении метана, этилена, ацетилен

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 8

Опыты со спиртами и фенолами. Изучение реакции этилового спирта с металлическим натрием и фенола с гидроксидом натрия. Написание уравнений реакции

Цель работы: Изучить некоторые физические и химические свойства одноатомных спиртов. Отметить качественную реакцию на многоатомные спирты

Реактивы и оборудование: Спирты: этанол, метанол, изоамиловый спирт, глицерин, 1 %-ный спиртовой раствор фенолфталеина, металлический натрий, гидроксид натрия NaOH, сульфата меди (II) CuSO_4 , газоотводная трубка, набор пробирок, фильтровальная бумага, лакмус, спиртовка

Опыт 1. Растворимость спиртов

В отдельные сухие пробирки налить по несколько капель метанола, этанола и изоамилового спирта и добавить в каждую пробирку по 2-3

мл воды. Взбалтывают. Испытать растворы спиртов на лакмусовую бумажку. Отметить наличие или отсутствие слоев. Сделайте вывод о растворимости спиртов.

Опыт 2. Отношение спиртов к активным металлам.

В пробирку налить 2-3 мл безводного этилового спирта, бросить кусочек металлического натрия, очищенного и осушенного фильтровальной бумагой и закрыть отверстие пробирки пробкой с газоотводной трубкой. Выделяющийся газ после вытеснения воздуха поджечь. По окончании реакции пробирку охладить, прилить 3-4 капли воды и испытать раствор индикаторами: лакмусовой бумажкой, фенолфталеином.

Напишите уравнение реакции: $C_2H_5OH + Na \rightarrow$

Опыт 3. Взаимодействие многоатомных спиртов с гидроксидом меди (II)

Приготовить гидроксид меди (II) $Cu(OH)_2$. Для этого в пробирку налить 5 мл 10 %-ного раствора сульфата меди (II) ($CuSO_4$) и добавить немного 10 %-ного раствора едкого натра ($NaOH$) до образования осадка гидроксида меди. Полученный осадок разделить на две пробирки. В первую пробирку добавить 0,5 мл этанола, во вторую – столько же глицерина и встряхнуть. Отметить цвет образующихся продуктов реакций.

Напишите уравнения реакций: $CuSO_4 + NaOH$
 $C_3H_5(OH)_3 + Cu(OH)_2$

Опыт 4. Образование фенолята натрия

Цель работы. Получить фенолят натрия.

Реактивы. Фенол кристаллический, едкий натр, 10 %-ный раствор.

Порядок выполнения работы. В пробирку помещают около 0,5 г кристаллического фенола и прибавляют 5 мл 10 %-ного раствора едкого натрия. Фенол полностью растворяется в растворе едкого натрия с образованием прозрачного раствора фенолята натрия.

Реакция: $C_6H_5OH + NaOH \rightarrow C_6H_5ONa + H_2O$

Опыт 5. Реакция фенола с хлорным железом

Цель работы. Показать взаимодействие фенола с хлорным железом.

Реактивы. Фенол, 1 %-ный водный раствор, хлорное железо.

Порядок выполнения работы. В пробирку помещают 2 мл водного раствора фенола и добавляют несколько капель 1 %-ного раствора хлорного железа. Образуется интенсивное фиолетовое окрашивание. Это – качественная реакция на фенолы.



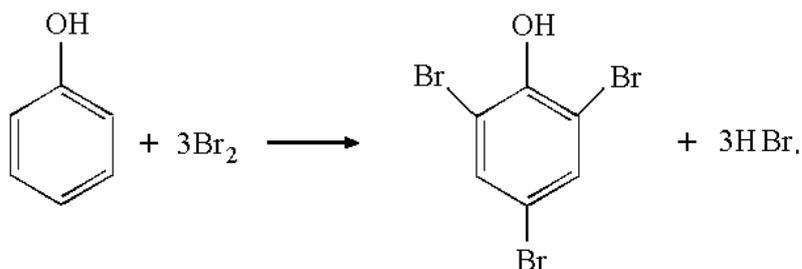
Опыт 6. Взаимодействие фенола с бромом

Цель работы. Показать бромирование фенола.

Реактивы. Фенол, бромная вода.

Порядок выполнения работы. К 2 мл водного раствора фенола добавляют по каплям бромную воду. Образуемая сначала муть при встряхивании с бромной водой исчезает, при дальнейшем добавлении бромной воды (3-4 мл) выделяется обильный белый осадок трибромфенола с характерным запахом.

Реакция:



Контрольные вопросы:

1. Какие углеводороды относятся к классу спиртов? На какие группы они делятся? Какие виды изомерии характерны для спиртов?
2. Какой газ выделяется при взаимодействии натрия со спиртом? Как это доказать? Напишите уравнение реакции.
3. Составьте уравнение реакции нитрования фенола. Сравните условия нитрования фенола и бензола.
4. Какую качественную реакцию на многоатомные спирты Вы изучили? Напишите уравнение реакции.
5. Напишите структурные формулы всех изомеров спиртов общей формулы $C_5H_{12}O$ и назовите их по рациональной и систематической номенклатуре

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 9

Эксперименты с карбонильными соединениями. Синтез формальдегида и уксусного альдегида из метанола и этанола нагреванием с окислительной смесью соответственно

Цель работы: Изучить некоторые физические и химические свойства альдегидов, качественную реакцию на альдегиды

Реактивы и оборудование: Этанол C_2H_5OH , формальдегид, бензальдегид, ацетон, медная проволока, концентрированный раствор аммиака, аммиачный раствор оксида серебра, нитрата серебра, растворы гидросульфита натрия, $CuSO_4$ и гидроксида натрия $NaOH$, штатив с пробирками, спиртовка

Опыт 1. Синтез уксусного альдегида

Цель работы: получить уксусный альдегид.

Реактивы: бихромат калия– 100 г., этиловый спирт (96 %-ный) – 100 г., серная кислота (конц.)– 140 г., лёд

Уксусный альдегид (рис. 2.48) получается при окислении этилового спирта хромовой смесью.

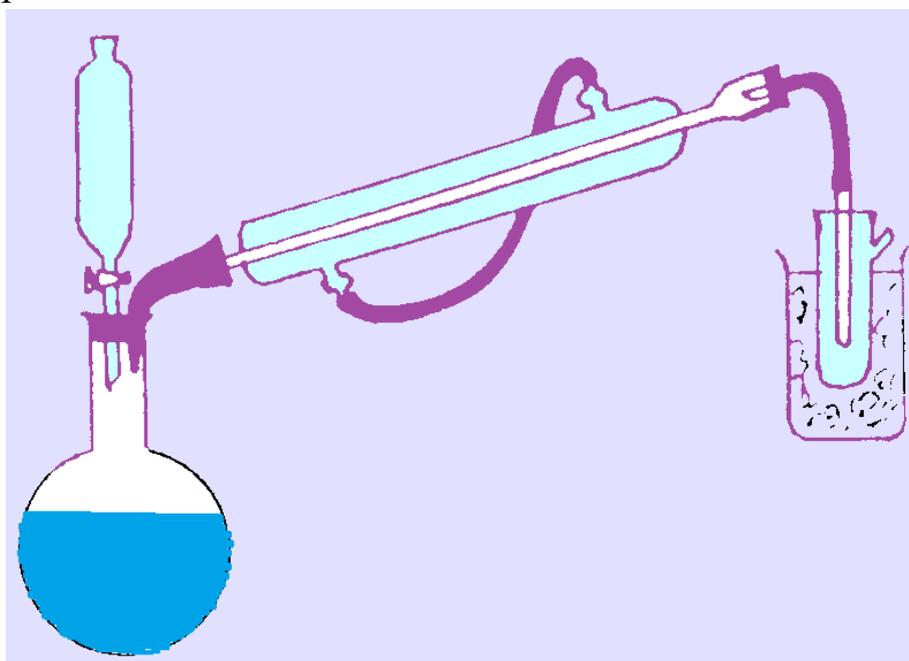


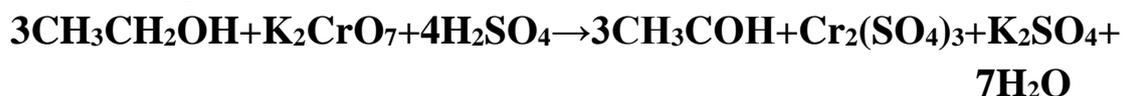
Рис. 2.48. Установка для получения уксусного альдегида.

В круглодонную колбу, помещенную в водяную баню и закрытую пробкой с двумя отверстиями, наливают раствор бихромата калия в 300 мл воды. В одно отверстие вставляют капельную воронку, в другое – изогнутый форштос, который соединен с обратным холодильником.

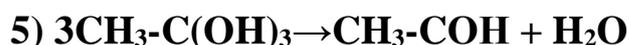
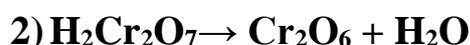
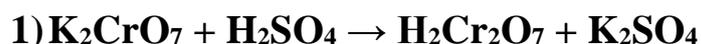
Другой конец холодильника соединен с приемником, помещенным в баню со льдом. После того, как прибор собран, приготавливают смесь из этилового спирта и концентрированной серной кислоты. Эту смесь переливают в капельную воронку и постепенно по каплям вносят в раствор бихромата калия, подогретый на водяной бане. Смесь кислоты и спирта приливают постепенно, чтобы реакции в колбе происходили спокойно.

Окисление спирта обнаруживается по появлению зеленой окраски раствора. В холодильник наливают теплую воду при температуре 30-32 °С для конденсации паров высококипящих жидкостей, которые образуются в результате реакции, а кипящий при 21 °С уксусный альдегид перегоняется и собирается в приемник.

Основная реакция:



Реакция идет по ступеням



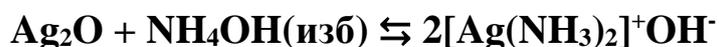
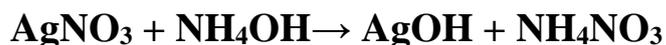
Побочные реакции: 1) $\text{CH}_3\text{-COH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{-CHOON}$



Опыт 2. Качественные реакции на альдегид. Образование серебряного зеркала

Цель работы: показать образование серебряного зеркала.

Реактивы: азотнокислое серебро - 2 %-ный раствор, аммиак - 10 %-ный раствор. Основные реакции:



В совершенно чистую пробирку наливают 2-3 мл раствора азотнокислого серебра и по каплям добавляют водный раствор аммиака до растворения первоначально образующегося осадка гидроксида серебра. Гидроксид серебра существует только в растворе, по насыщении раствора он разлагается на оксид серебра и воду. Нерастворимый оксид серебра в присутствии избытка аммиака переходит в раствор в виде аммиачного комплекса.

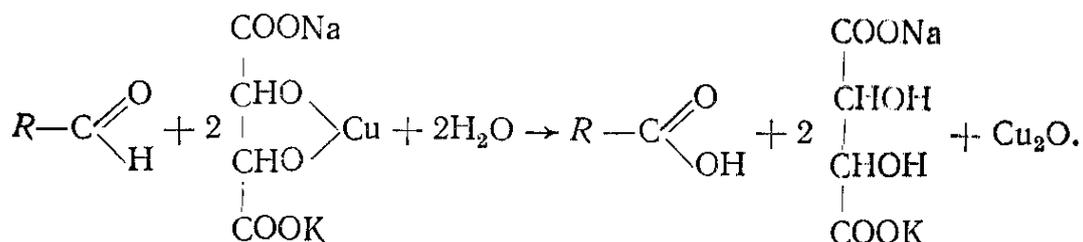
Затем добавляют 2-3 мл капли альдегида и нагревают до кипения. Выделяется металлическое серебро, образующее зеркало на экране пробирки

Опыт 3. Реакция с фелинговой жидкостью

Цель работы: показать реакции с фелинговой жидкостью.

Реактивы: Фелинг-1, фелинг-2.

Основные реакции: $\text{CuSO}_4 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Cu(OH)}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$



В чистую пробирку прибавляют равные объемы (по 2 мл) растворов фелинга-1 и фелинга-2, после чего добавляют 3-4 капли исследуемого альдегида. Полученную смесь нагревают до кипения. Образуется желтый осадок гидроксида меди, переходящий в красную закись меди.

Таблица 2.6.

Физико-химические константы

Формула вещества	Молек. масса	Плотность	Ткип. °С	Тпл., °С	Растворимость
K_2CrO_7	294,18	2,68	—	398	этанол
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (96 %)	46,07	0,8	78,39	114,1 5	эф., H_2O , мет., глицер.
H_2SO_4 (конц.)	98,08	1,84	336,5	10,4	спирт
CH_3CHO	44,05	0,76	2,8	-124	H_2O , этанол, эф., бензол.

Опыт 4. Реакция альдегидов и кетонов с гидроксидом диамминсеребра (I) В три чистые обезжиренные пробирки вносят по 2 капли раствора нитрата серебра и по 3–4 капли концентрированного раствора аммиака (до полного растворения осадка оксида серебра(I)). После этого добавля- 23 ют по 2 капли в первую пробирку – раствора формальдегида, во вторую – бензальдегида, в третью – ацетона. Содержимое пробирок осторожно нагревают в пламени спиртовки. Внимание! Раствор гидроксида диамминсеребра после реакции сдать инженеру и промыть пробирки.

Опыт 5. Окисление альдегидов гидроксидом меди (II) В две пробирки помещают по 0,5 мл раствора гидроксида натрия, добавляют по 0,5 мл воды и 2–3 капли раствора сульфата меди (II). В первую пробирку приливают 2 капли раствора формальдегида, во вторую – 2 капли бензальдегида. Верхнюю часть пробирок прогревают в пламени спиртовки и наблюдают изменение окраски раствора в процессе нагрева.

Опыт 6. Окисление бензальдегида кислородом воздуха На предметное стекло наносят каплю бензальдегида и оставляют на воздухе. Через некоторое время появляются кристаллы.

Опыт 7. Реакция бензальдегида и ацетона с гидросульфитом натрия В две пробирки наливают по 0,5 мл насыщенного раствора гидросульфита натрия. В первую добавляют 3 капли бензальдегида, во вторую – 3 капли ацетона. Смеси в пробирках энергично встряхивают и наблюдают выпадение кристаллов соответствующих веществ. К полученным кристаллам добавляют разбавленный раствор соляной (или серной) кислоты.

Контрольные вопросы:

1. Какие органические соединения называются альдегидами и кетонами? Какова их общая формула?
2. Какие продукты реакции характерны при окислении альдегидов?
3. Почему кетоны подвергаются окислению в более жестких условиях, чем альдегиды?
4. Какую (какие) реакцию (реакции) можно считать качественными на альдегиды? на кетоны?

5. Напишите структурные формулы всех изомеров альдегида следующего состава $C_5H_{10}O$ и назовите их по рациональной и систематической номенклатуре.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 10

Реакции характерные карбоновым кислотам. Получение их натриевых солей: получение солей ацетата натрия и бензоата натрия

Цель работы: Изучить некоторые физические и химические свойства одно- и многоосновных карбоновых кислот, изучить химические свойства винной, салициловой кислот, научиться писать реакцию гидролиза аспирина.

Реактивы и оборудование: Кислоты: уксусная, янтарная, стеариновая, щавелевая, бензойная салициловая кислоты, аспирин, 5 %- ный раствора медного купороса, 5 %- ный раствор гидроксида натрия $NaOH$, концентрированная серная кислота H_2SO_4 , натрий-калиевая соль винной кислоты, раствор соды Na_2CO_3 , баритовая вода $Ba(OH)_2$, штатив с пробирками, газоотводная трубка, спиртовка

Опыт 1. Свойства карбоновых кислот

Ход работы: В пять пробирок поместить: в одну- 5 мл уксусной кислоты, в другие - по несколько кристалликов стеариновой, щавелевой, янтарной и бензойной кислот. В каждую пробирку прилить по 1-2 мл воды. Взболтать. Отметить, какие кислоты растворяются в воде при комнатной температуре, какие при нагревании и какие совсем нерастворимы. Охлаждают нагретые пробирки водой, наблюдая выделение осадка труднорастворимых кислот. В пробирки с труднорастворимыми кислотами прибавить немного щёлочи и взболтать. Осадок растворяется.

Напишите уравнения реакций: $C_{17}H_{35}COOH + NaOH \rightarrow$
 $C_6H_5COOH + NaOH \rightarrow$

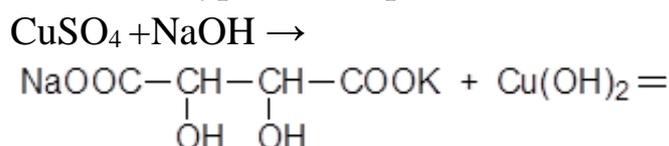
Опыт 2. Реакция солей винной кислоты с гидроксидом меди

В пробирку налить около 2 мл 5 %- ного раствора медного купороса и прибавить около 5 мл 5 %- ного раствора едкого натра. К

образовавшемуся студнеобразному осадку гидроксида меди прибавить постепенно 5 %- ный раствор виннокислого калия натрия. Наблюдается растворение осадка и появление темно-синего окрашивания.

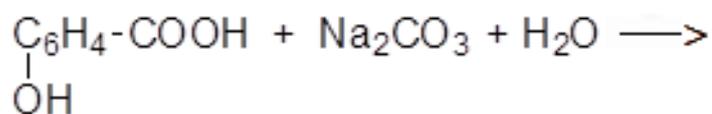
При этом происходит взаимодействие спиртовых групп винной кислоты с гидроксидом меди, т.е. в этой реакции винная кислота ведёт себя как двухатомный спирт.

Напишите уравнения реакции:



Опыт 3. Определение карбоксильной группы

В пробирку внести несколько кристалликов салициловой кислоты и 5 мл раствора соды. В этом случае сода взаимодействует с карбоксильной группой салициловой кислоты с выделением углекислого газа. Выделяющийся газ через газоотводную трубку пропустить в баритовую воду. Напишите уравнения реакции:



Опыт 3. Определение гидроксильной группы

В пробирку внести несколько кристалликов салициловой кислоты, растворить в нескольких мл воды и добавить 2-3 капли раствора хлорида железа (III). В этом случае раствор образует фиолетовую окраску.

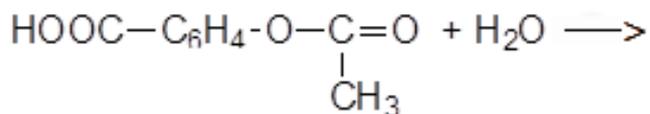
Напишите уравнение реакции и объясните наблюдение.

Опыт 4. Гидролиз аспирина

Несколько кристалликов аспирина растворить в 4-5 мл воды. Разделить на две части. Отлить одну часть раствора в другую пробирку и добавить 2-3 капли 1 %- ного раствора хлорида железа (III). Характерного окрашивания не наблюдается, что указывает на отсутствие свободной фенольной группы в аспиринах. Другую часть раствора кипятить 2-3 минут, охладить и добавить 1-2 капли 1 %- ного

раствора хлорида железа (III). Появление фиолетового окрашивания указывает на образование свободной салициловой кислоты.

Напишите уравнение реакции:



Контрольные вопросы:

1. Какие органические вещества относятся к классу карбоновых кислот?
2. Написать структурные формулы пентановой кислоты и её изомеров и назвать по систематической и рациональной номенклатуре.
3. Какие карбоновые кислоты растворимы в воде при обычной температуре?
4. Определите атомность и основность винной кислоты.
5. Растворяется ли салициловая кислота в воде?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 11

Свойства бензойной кислоты. Получение её натриевой соли - бензоата натрия

Цель работы: Изучить химические свойства бензойной кислоты, научиться писать уравнение реакции.

Реактивы и оборудование: Кислота: бензойная, 5 %- ный раствор гидроксида натрия NaOH, концентрированная серная кислота H₂SO₄, штатив с пробирками, газоотводная трубка, спиртовка

Опыт. Свойства бензойной кислоты.

Ход работы: В пробирку поместить - несколько кристалликов бензойной кислоты. В пробирку прилить 1-2 мл воды. Взболтать. Отметить, растворение в воде при комнатной температуре, при нагревании или совсем нерастворима. Охлаждать нагретую пробирку водой, наблюдая выделение осадка. В пробирку прибавить немного щёлочи и взболтать. Осадок растворяется.

Напишите уравнения реакции: $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} + \text{NaOH} \longrightarrow$

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 12

Реакции получения сложных эфиров. Синтез этилацетата и бутилацетата. Этерификация - это исследование химических свойств кислот и спиртов

Цель работы: Научиться писать реакцию этерификации. Закрепить понятия о составе, структуре, свойствах, получения в лабораторных условиях и распознавания сложных эфиров на примере этилацетата, изоамилацетата

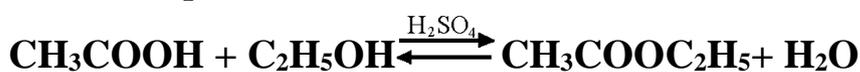
Реактивы и оборудование: Кислоты: уксусная, янтарная, стеариновая, щавелевая, бензойная, концентрированная серная кислота H_2SO_4 , этанол, изоамиловый спирт, набор пробирок в штативе, водяная баня

Опыт 1. Синтез уксусно-этилового эфира

Цель работы: Получить уксусно-этиловый эфир.

Реактивы: уксусная кислота (ледяная) – 30 мл, этиловый спирт (96 %-ный) – 45 мл, серная кислота (конц.)– 15 мл., углекислый натрий, сернокислый натрий (безв.), хлористый кальций.

Основная реакция:



Реакция идет по ступеням



Побочная реакция:

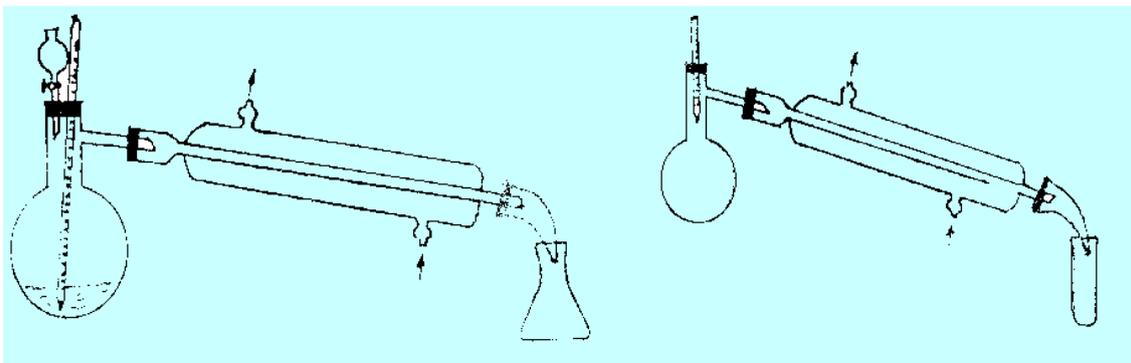


Рис. 2.49. Установка для получения уксусно-этилового эфира.

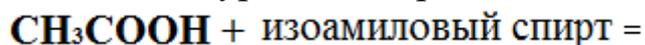
В перегонную колбу Вюрца (рис. 45.) емкостью 100 мл помещают 15 мл спирта и затем осторожно при перемешивании приливают такой же объем концентрированной серной кислоты. Колбу закрывают пробкой со вставленной капельной воронкой и термометром, шарик которого опущен в жидкость. Колбу соединяют с длинным холодильником и нагревают над плиткой до 110-120 °С. В нагретую смесь постепенно приливают из капельной воронки смесь 30 мл спирта и 30 мл ледяной уксусной кислоты. Приливание ведут с такой же скоростью, с какой отгоняется образующийся эфир.

По окончании реакции дистиллят для удаления не вошедшей в реакцию уксусной кислоты взбалтывают с насыщенным раствором углекислого натрия до тех пор, пока синяя лакмусовая бумажка, опущенная в верхний слой эфира, не перестанет краснеть. Раствор углекислого натрия следует прибавлять постепенно, так как жидкость сильно вспенивается выделяющимся углекислым газом.

Затем смесь переливают в делительную воронку и отделяют нижний водный слой, а верхний эфирный слой встряхивают с насыщенным раствором хлористого кальция (8 г хлористого кальция в 8 мл воды) для удаления примеси этилового спирта. Снова выделяют верхний эфирный слой и сушат его безводным сернокислым натрием. После высушивания продукт перегоняют на водяной бане, собирая фракцию при температуре 75-78 °С. Выход – 30 г.

Опыт 2. В пробирку налить 5 мл изоамилового спирта, 2,5-5 мл серной кислоты и 5 мл уксусной кислоты. Смесь встряхивать в течение 5 минут, затем нагреть на водяной бане в течение нескольких минут. После этого добавить воду до половины пробирки. Отметить появление запаха грушевой эссенции, который характерен для эфира изоамилацетата.

Напишите уравнения реакции:



Опыт 3. Синтез уксусно-бутилового эфира

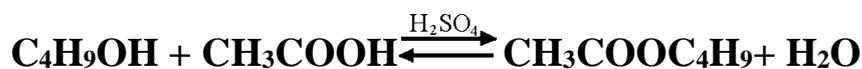
Цель работы: получить уксусно-бутиловый эфир.

Реактивы: уксусная кислота (ледяная) – 10 мл, нормальный бутиловый спирт – 22 мл., серная кислота (конц.) – 5 мл

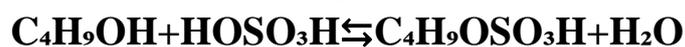
В сухую круглодонную колбу емкостью 100-200 мл помещают бутиловый спирт, осторожно при охлаждении добавляют концентрированную серную кислоту. К полученной смеси при перемешивании постепенно приливают ледяную уксусную кислоту. В колбу бросают кипелки (кусочки глиняной тарелки, фарфоровой чашки) и присоединяют ее к обратному холодильнику. Реакционную массу осторожно кипятят в течение 1 часа, время от времени перемешивая вращательными движениями. После окончания содержащуюся в колбе смесь охлаждают, приливают к ней воду до расслоения и переносят в длительную воронку. Эфир всплывает. Маслянистый слой эфира отделяют от водного слоя, затем эфир последовательно промывают 5 %-ным раствором соды и водой до нейтральной реакции на лакмус.

Полученный эфир сливают в сухую маленькую колбочку, сушат безводным хлористым кальцием (сульфатом натрия) и очищают перегонкой из колбы Вюрца с прямым холодильником, собирая фракцию, перегоняющуюся в пределах 124-125°C.

Основная реакция:



Реакция идет по ступеням:



Побочная реакция:



II. Физико-химические константы

Формула вещества	Молек. масса	Плотность	T _{кип.} , °C	T _{пл.} , °C	Растворимость
CH ₃ COOH (лед.)	60,05	1,0492	118,1	16,75	эт., эфир, ацетон
C ₄ H ₉ OH	74,12	0,81	117,7	–	эт., эфир, х.р. ацетон
H ₂ SO ₄ (конц.)	98,08	1,84	336,5	10,4	спирт
CH ₃ COOC ₄ H ₉	116,16	0,8825	126,5	-76,8	эт., эфир, ацетон

Опыт 4. Получение сложных эфиров бензойной кислоты. В сухую пробирку помещают несколько кристаллов бензойной кислоты, 4 капли этилового спирта и 2 капли концентрированной серной кислоты. Осторожно нагревают до кипения. Полученную бесцветную жидкость выливают в стаканчик с водой. Часть бензойной кислоты, не вступившая в реакцию, выпадает в осадок.

Контрольные вопросы:

1. Как получают уксусно-этиловый эфир?
2. Зависимость свойств карбоновых кислот от строения карбоксильной группы и взаимного влияния атомов в молекуле?
3. Получение и физические свойства карбоновых кислот?
4. Как получают уксусно-бутиловый эфир?
5. К какому классу органических веществ относятся продукты реакций?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 13

Получение мыла. Закрепление знаний о жирных кислотах.

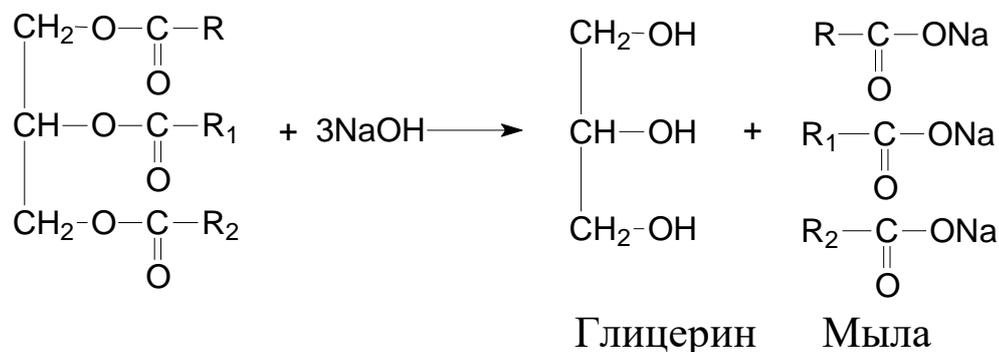
Научиться писать уравнение реакции и механизм получения мыла в лаборатории. Тщательно изучить условия эксперимента

Цель работы. Получить мыло, омыление жиров щелочью в водном растворе.

Реактивы. Хлопковое масло, едкий натр (30-40%-ный раствор), хлористый натрий (насыщенный водный раствор).

Опыт 1. Омыление жиров щелочью в водном растворе

Реакция:



Общая формула жира, где R, R₁, R₂, - радикалы высших жирных кислот

Порядок выполнения работы. В небольшую фарфоровую чашку помещают 3 г жира и 6-7 мл раствора щелочи. Смесь нагревают над плиткой до слабого кипения в течение 20-30 мин при частом перемешивании палочкой во избежание толчков при кипячении. Время от времени подливают в смесь воду взамен выкипающей, сохраняя первоначальный общий объем смеси. Через 15-20 мин делают пробу на полноту омыления, для чего отливают несколько капель смеси в пробирку, добавляют 5-6 мл воды (лучше горячей) и нагревают раствор при встряхивании на водяной бане или на плитке. Если проба растворяется в воде нацело, не выделяя капель жира, омыление можно считать законченным, в противном случае продолжают нагревание смеси жира и щелочи еще несколько минут, после чего повторяют пробу на полноту омыления. Когда полнота омыления достигнута, добавляют в чашку 10-15 мл горячего насыщенного раствора поваренной соли при перемешивании палочкой, после чего дают смеси отстояться, остыть. На поверхности водного раствора всплывает слой мыла, затвердевающий при охлаждении.

Контрольные вопросы:

1. Как можно получить мыло?
2. Расскажите порядок выполнения работы получения мыла?
3. Как проверяют полноту омыления?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 14

Гидролиз мыла. Отделение масляного слоя в результате реакции гидролиза полученного мыла в кислой среде.

Тщательное изучение условий эксперимента

Цель работы: Гидролизом мыла выделить из него смесь жирных кислот. Доказать, что в результате гидролиза мыла образуется щелочь.

Реактивы: Мыло, серная кислота (10 %-ный раствор), метилоранж, фенолфталеин.

Опыт 1. Гидролиз мыла и выделение из него жирных кислот

Порядок выполнения работы. Для получения свободных жирных кислот кусочки мыла помещают в небольшой стакан с водой и нагревают почти до кипения для растворения его, затем при перемешивании прибавляют 10 %-ную серную кислоту до кислой реакции по метилоранжу. Смесь жирных кислот выделяется на поверхности в виде маслянистого осадка. После охлаждения слой затвердевает и его снимают.



Опыт 2. Щелочные свойства мыла

Порядок выполнения работы. Небольшой кусочек мыла растворяют в горячей воде, затем добавляют несколько капель фенолфталеина. Наблюдается малиновое окрашивание раствора, свидетельствующее о наличии щелочи, выделившейся при гидролизе мыла.



Опыт 3. Образование нерастворимых солей жирных кислот В две пробирки наливают по 0,5 мл раствора мыла и добавляют по 2–3 капли в одну пробирку – раствор хлорида кальция, в другую – раствор нитрата (ацетата) свинца. К 0,5 мл раствора мыла приливают 2 мл раствора сульфата меди (II). Раствор с голубым осадком нагревают до кипения.

Контрольные вопросы:

1. Как можно получить мыло?
2. Расскажите порядок выполнения работы получения мыла?
3. Как проверяют полноту омыления?
4. Расскажите о щелочных свойствах мыла.
5. Напишите уравнения образования нерастворимых солей жирных кислот и назовите их.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 15

Гидролиз сахарозы. Научиться писать уравнения химических реакций моно- и дисахаридов. Экспериментальное наблюдение за реакцией гидролиза сахарозы и подготовка отчета по полученным результатам

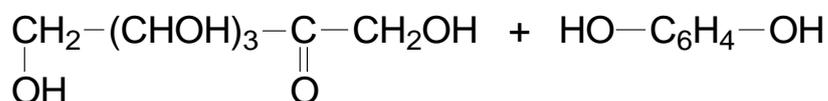
Цель работы: Изучить качественную реакцию на кетозы.

Реактивы и оборудование: 5 %-ные растворы глюкозы, фруктозы, свекловичного и молочного сахара, свежеприготовленный реактив Селиванова, концентрированная соляная кислота, резорцин, растворы медного купороса едкого натра, штатив с пробирками, водяная баня, фильтровальная бумага.

Опыт 1. Изучение гидролиза сахарозы В пробирке смешивают 0,5 мл раствора сахарозы, 2 капли раствора соляной кислоты и 0,5 мл воды. Смесь осторожно нагревают в пламени спиртовки в течение 30 секунд, не допуская выброса раствора из пробирки. Смесь делят на две пробирки. Первую часть раствора нейтрализуют по каплям раствором гидроксида натрия и добавляют 0,5 мл раствора сульфата меди (II). Верхнюю часть пробирки осторожно нагревают до кипения. Ко второй части гидролизата добавляют крупинку резорцина и 2–3 капли концентрированной соляной кислоты. Нагревают до кипения. Для сравнения проводят холостой опыт. Водный раствор сахарозы кипятят без добавления соляной кислоты и проводят реакцию с гидроксидом меди (II) и Селиванова.

Опыт 2. Реакция Селиванова на кетозы

Ход работы: Опыт проводят одновременно с растворами глюкозы, фруктозы, свекловичным и молочным сахаром. К 5 мл каждого из исследуемых растворов добавить свежеприготовленный реактив Селиванова (0,05 г резорцина растворить в 50 мл концентрированной соляной кислоты HCl и 50 мл воды), после чего погрузить пробирки на 2 минуты в кипящую водяную баню. В пробирках с растворами фруктозы и свекловичного сахара появляется ярко красное окрашивание.



Опыт 3. Действие гидроксида меди на свекловичный и молочный сахар.

Налить в одну пробирку немного 2 %-ного раствора свекловичного, в другую – 2 %-ного раствора молочного сахара. Прибавить в ту и другую пробирку гидроксид меди (II). Обе пробирки нагреть одновременно на кипящей водяной бане в течение 2-3 минут. В пробирке с раствором молочного сахара образуется красный осадок закиси меди. В пробирке с раствором свекловичного сахара изменений не происходит. Объяснить причину.

Контрольные вопросы

1. Какие органические вещества относятся к классу углеводов? На какие группы они делятся?
2. Что наблюдается при взаимодействии гидроксида меди с глюкозой? Напишите соответствующее уравнение реакции
3. Какие углеводы не дают реакция «серебряного зеркала»?
4. Какие функциональные группы имеются у глюкозы?
5. В чём состоит различное строение молекул глюкозы и фруктозы?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 16

Полисахариды. Экстракция крахмала и характерная качественная реакция. Гидролиз крахмала. Целлюлоза и ее гидролиз

Цель работы: Проверить экспериментально действие йода на крахмал, растворимость клетчатки в реактиве Швейцера.

Реактивы и оборудование: крахмал, раствор йода, концентрированная соляная кислота, растворы медного купороса едкого натра, штатив с пробирками, водяная баня, фильтровальная бумага.

Опыт 1. Действие йода на крахмал

1 г сухого крахмала растворить в 5 мл воды, суспензию крахмала вылить в колбу с 60 мл воды, нагретой до кипения. Образуется почти прозрачный коллоидный раствор крахмального клейстера.

Отлить в пробирку около 5 мл раствора крахмального клейстера и после охлаждения добавить одну каплю раствора йода. Происходит тёмно синее окрашивание. Объясните наблюдаемое явление.

Опыт 2. Растворение клетчатки в реактиве Швейцера.

В пробирку налить 5 мл аммиачного раствора гидроксида меди (II) (реактив Швейцера) и поместить туда кусочек фильтровальной бумаги или ваты. Перемешать палочкой до полного растворения клетчатки. Часть полученного раствора налить в стакан с 10 мл 20 %-ного раствора соляной кислоты. Клетчатка вновь выделится в виде белой хлопьевидной массы.

Опыт 3. Кислотный гидролиз крахмала. В пробирку наливают 2 мл крахмального клейстера и добавляют 2 мл раствора серной кислоты. Смесь нагревают до кипения и через равные промежутки времени (2 минуты) пипеткой отбирают пробы раствора (по 0,5 мл) в 5–6 пробирок. В охлажденные пробы добавляют по 1–2 капли раствора йода в йодистом калии. Нагревание раствора прекращают, когда проба раствора с йодом становится слабо-желтой (не изменяет цвета). После охлаждения с гидролизатом проводят качественную реакцию на глюкозу так же, как в опыте 4.

Опыт 4. Гидролиз целлюлозы

В фарфоровую ступку помещают небольшой кусочек ваты (или фильтровальной бумаги), приливают 0,5 мл концентрированной серной кислоты и растирают вату (бумагу) пестиком до получения густой кашицы. Если необходимо, добавляют еще несколько капель кислоты. В ступку наливают 10–15 мл воды, растворяют в ней кашицу и выливают раствор в стаканчик. Полученный раствор кипятят около 10 минут. Гидролизат проверяют на присутствие глюкозы – реакция с гидроксидом меди (II).

Контрольные вопросы:

1. В чём сходство и различие в строении крахмала и целлюлозы?
2. Какие функциональные группы входят в состав углеводов?
3. Дают ли кетоны реакцию «серебряного зеркала»?
4. По какой схеме гидролизуется крахмал? Изменяют продукты гидролиза окраску раствора йода?

5. Приведите строение крахмала и целлюлозы.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 17

Реакции, характерные аминокислотам. Изучение опытов по синтезу азотсодержащих соединений карбоновых кислот

Цель работы: Закрепить понятие об аминосоединениях как производных аммиака и углеводов, повторить особенности их состава, структуры и свойств на основе демонстрационного эксперимента. Изучить свойства аминокислот.

Реактивы и оборудование: Глицин, хлорид железа (III), медный купорос ацетат натрия, штатив с пробирками.

Опыт 1. Реакция аминокислот с хлоридом железа (III) К 1 мл раствора глицина добавляют 2 капли раствора хлорида железа (III).

Опыт 2. Реакция аминокислот с солями меди В пробирку наливают 1 мл раствора глицина и вносят по кристаллику медного купороса и ацетата натрия.

Опыт 3. Амфотерные свойства глицина В пробирку помещают 0,5 мл раствора глицина и добавляют 1 каплю метилового красного. В пробирку добавляют 2 капли раствора формальдегида.

Контрольные вопросы:

1. Что такое амфотерность? Почему это явление проявляется у аминокислот?
2. Какой цвет индикатора метилового красного при добавлении его к глицину? Почему?
3. Напишите схему реакции взаимодействия глицина с формальдегидом. Почему изменилась окраска индикатора?

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 18

Качественные реакции, характерные белкам. Проведите эксперименты с яичным белком. Подготовка отчетов по результатам проведенных качественных реакций

Цель работы: Повторить и закрепить на основе эксперимента понятия о составе и структуре белковых молекул, приготовить водный раствор яичного альбумина, изучить цветные качественные реакции на белки

Реактивы и оборудование: Гидроксид натрия NaOH, раствор медного купороса CuSO₄, яичный белок (свежий), концентрированная серная кислота H₂SO₄, концентрированная азотная кислота HNO₃, соляная кислота, раствор аммиака, лакмус, штатив с пробирками

Опыт 1. Свёртывание белка при нагревании

Небольшое количество раствора белка нагреть на горелке до кипения. Наблюдается помутнение жидкости. Полученный осадок не растворяется ни при охлаждении, ни при разбавлении водой, т.е. реакция является необратимой.

Опыт 2. Ксантопротеиновая реакция (обнаружение бензольных ядер).

2-3 мл раствора белка нагреть с небольшим количеством крепкой азотной кислоты, при этом образуется жёлтый осадок. Охладив смесь, добавьте к ней раствор аммиака до щелочной реакции на лакмус. Окраска переходит в оранжевую.

Опыт 3. Биуретовая реакция (распознавание в молекуле белка пептидных связей).

2-3 мл раствора белка нагреть с 2-3 мл 20 %-ного раствора едкого калия или натрия и несколькими каплями раствора медного купороса. Появляется фиолетовое окрашивание вследствие образования комплексных соединений меди с белками.

Опыт 4. Осаждение белка солями тяжёлых металлов

В две пробирки наливают по 1-2 мл раствора белка и медленно, при встряхивании, по каплям, добавить в одну пробирку насыщенный раствор сульфата меди (II), в другую – 20 % ный раствор ацетата свинца.

Образуются осадки трудно растворимых солеобразных соединений белка.

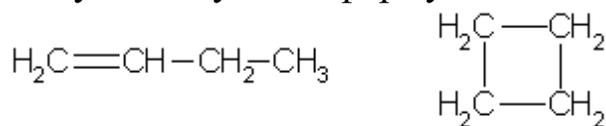
Контрольные вопросы:

1. Какие изменения происходят в структуре белка при нагревании?
2. Наличие каких функциональных групп, обуславливает взаимодействие белка с солями тяжёлых металлов?
Напишите схему реакции биурета с гидроксидом меди (II).
3. Наличие какого структурного фрагмента в молекуле необходимо для положительной биуретовой реакции?
4. Можно ли считать данную реакцию качественной на белок? На наличие чего в белковых молекулах указывает ксантопротеиновая реакция. Напишите её уравнение.

ЧАСТЬ 3. УПРАЖНЕНИЯ И ЗАДАЧИ С РЕШЕНИЯМИ

Задача 1. Даны вещества: циклобутан, ацетилен, гептан, бутен-1, бутин-2, циклогексан, 2,2,3-триметилбутан, бутадиен. Выберите среди них а) три пары изомеров, б) две пары гомологов.

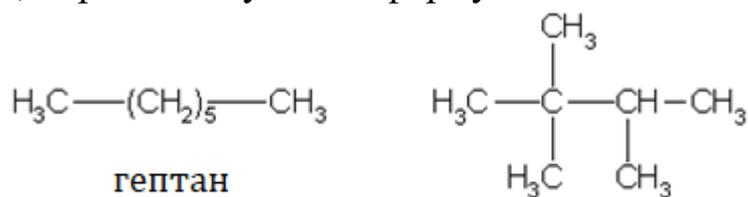
Решение: а) Циклобутан и бутен-1 формула C_4H_8 :



бутен-1

циклобутан

Гептан и 2,2,3-триметилбутан — формула C_7H_{16} :



гептан

2,2,3-триметилбутан

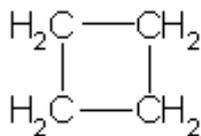
Бутин-1 и бутадиен — формула C_4H_6 :



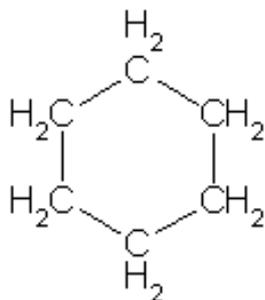
бутин – 1

бутадиен

б) Циклобутан и циклогексан принадлежат к гомологическому ряду циклоалканов:



циклобутан



циклогексан

Ацетилен и бутин-1 принадлежат к гомологическому ряду алкинов:

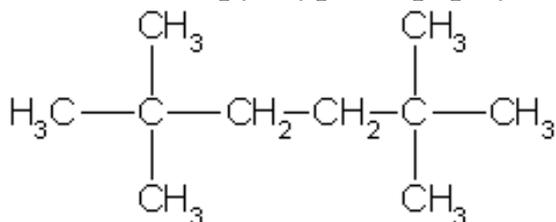


ацетилен

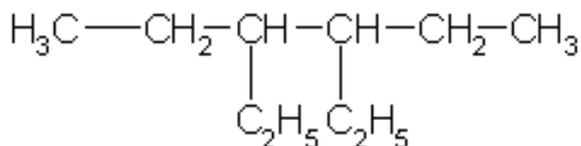
бутин-1

Задача 2. Напишите структурную формулу 2,2,5,5-тетраметилгексана. Напишите формулу его изомера, имеющего в качестве заместителей при основной цепи только этильные радикалы.

Решение. Структурная формула 2,2,5,5-тетраметилгексана:



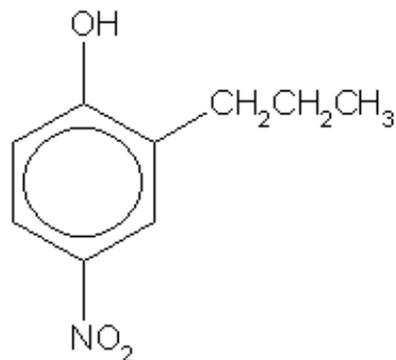
В качестве изомера с этильными радикалами можно взять углеводород, имеющий 6 атомов углерода в главной цепи и два этильных заместителя в положениях 3 и 4, т.е. 3,4-диэтилгексан:



Задача 3. Напишите общую молекулярную формулу гомологического ряда нитрофенола. Приведите структурную формулу одного из членов ряда, содержащего 11 атомов водорода в молекуле.

Решение. Молекулярная формула нитрофенола $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{NO}_2$).

Гомологи нитрофенола отличаются от него на и групп CH_2 и имеют общую формулу $\text{C}_n + 6\text{H}_{2n} + 5\text{NO}_2$. 11 атомов водорода ($n=3$) имеет, например, 2-пропил-4-нитрофенол:



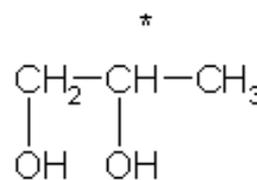
Задача 4. Определите общую формулу гомологического ряда углеводородов, имеющих одну двойную связь, две тройные связи и три цикла. Сколько химических связей содержит молекула этого ряда, в состав которой входят n атомов углерода?

Решение. Каждая двойная связь уменьшает число атомов водорода на 2 по сравнению с предельным алифатическим углеводородом, тройная на 4 и предельный цикл на 2. Таким образом, общая формула данного класса углеводородов имеет вид: $C_nH_{2n+2-(2+2 \cdot 4+3 \cdot 2)} = C_nH_{2n-14}$

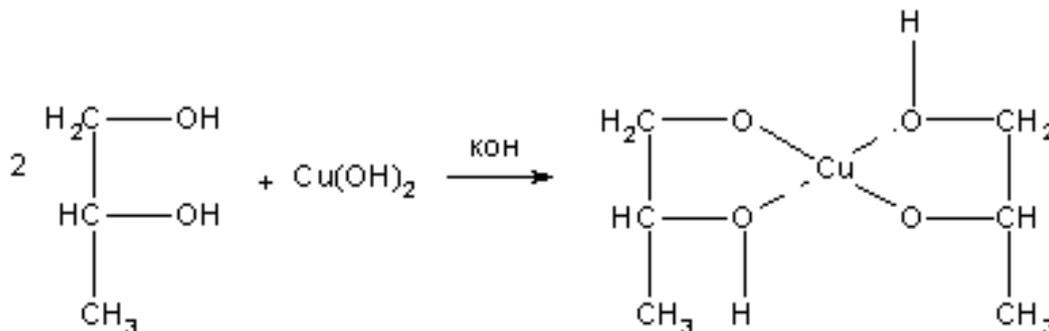
Каждый атом углерода может образовать 4 связи (всего — $4n$), а атом водорода — одну (всего $-2n-14$). Если учесть, что в образовании каждой связи участвуют два атома, то общее число связей равно $(4n+2n-14) / 2 = 3n-7$. Ответ. C_nH_{2n-14} , $3n-7$ связей.

Задача 5. Предложите возможную структурную формулу вещества, о котором известно, что оно: а) реагирует с щелочным раствором гидроксида меди (II); б) реагирует с бромоводородной кислотой; в) не реагирует с аммиаком; г) содержит 3 атома углерода; д) оптически активно. Напишите схемы соответствующих реакций и укажите асимметрический атом углерода.

Решение. Из а) и б) следует, что вещество может представлять собой двухатомный спирт. Из в) следует, что оно не содержит атомов галогенов и карбоксильной группы. Наконец, один из трех атомов углерода должен иметь 4 разных заместителя (асимметрический атом углерода, обеспечивающий оптическую активность, т.е. существование оптических изомеров). Возможная формула вещества:



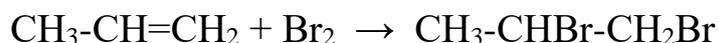
Звездочкой обозначен асимметрический атом углерода. Уравнения реакций: $\text{HOCH}_2\text{-CH(OH)-CH}_3 + \text{HBr} \rightarrow \text{BrCH}_2\text{-CH(OH)-CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$.



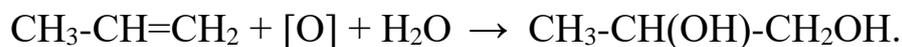
ярко-синий раствор Ответ: пропандиол-1,2.

Задача 6. С помощью каких химических реакций можно очистить пропан от примеси пропена?

Решение. Пропен можно поглотить бромной водой:



или водным раствором перманганата калия:



Пропан с этими веществами не реагирует и улетучивается.

Задача 7. Этиленовый углеводород массой 7,0 г присоединяет 2,24 л (н.у.) бромоводорода. Определите молярную массу и строение этого углеводорода, если известно, что он является цис-изомером.

Решение. Этиленовые углеводороды присоединяют бромоводород по уравнению: $\text{C}_n\text{H}_{2n} + \text{HBr} \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{Br}$.

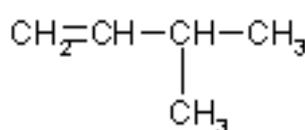
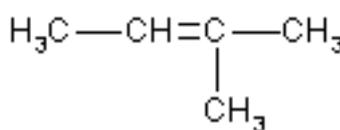
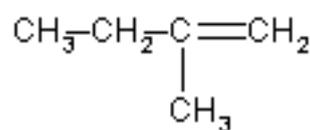
$v(\text{HBr}) = 2,24/22,4 = 0,1$ моль. $v(\text{C}_n\text{H}_{2n}) = v(\text{HBr}) = 0,1$ моль. $M(\text{C}_n\text{H}_{2n}) = 7,0/0,1 = 70$ г/моль, следовательно, $n = 5$.

Существует 5 структурных изомеров этиленовых углеводородов состава C_5H_{10} :



пентен-1

пентен-2

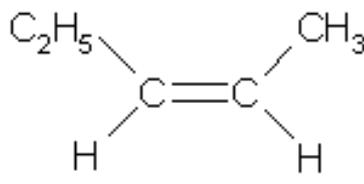
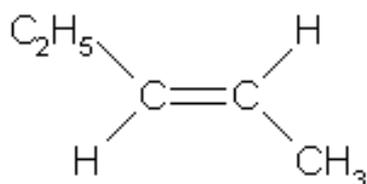


2-метилбутен-1

2-метилбутен-2

3-метилбутен-1

Из этих веществ только пентен-2 имеет цис-транс-изомеры:



транс-пентен-2

цис-пентен-2

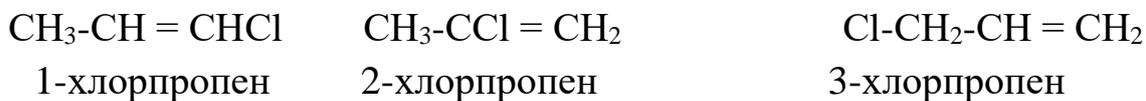
Ответ. Цис-пентен-2.

Задача 8. Сколько существует индивидуальных веществ состава $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$, обесцвечивающих бромную воду? Приведите структурные формулы молекул этих веществ.

Решение. $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$ - это монохлорпроизводное от углеводорода C_3H_6 . Это вещество обесцвечивает бромную воду, следовательно, имеет в своем составе двойную связь. Три атома углерода могут образовать

только неразветвленный углеродный скелет с концевой двойной связью: $C-C=C$.

Структурная изомерия возможна только за счет положения атома хлора относительно двойной связи:



1-хлорпропен может существовать в виде цис-транс-изомеров:



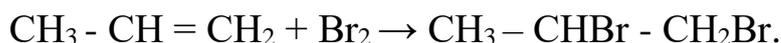
транс-1 –хлорпропен цис -1-хлорпропен Ответ. 4 изомера.

Задача 9. При взаимодействии 11,2 л (н.у.) смеси изомерных углеводородов, представляющих собой газы с плотностью по водороду 21, с бромной водой получено 40,4 г соответствующего дибромпроизводного. Определите строение этих углеводородов и содержание каждого из них в смеси (в % по объему).

Решение. Молярная масса изомерных углеводородов равна:
 $M(C_xH_y) = 21 \cdot 2 = 42$ г/моль, следовательно, углеводороды имеют формулу C_3H_6 .

Такую молекулярную формулу имеют два вещества - пропен и циклопропан.

Пропен реагирует с бромной водой:



Молярная масса дибром производного равна: $M(C_3H_6Br_2) = 202$ г/моль, а его количество: $\nu(C_3H_6Br_2) = 40,4/202 = 0,2$ моль. Следовательно, в исходной смеси было 0,2 моль пропена. Общее количество углеводородов в смеси было равно $11,2/22,4 = 0,5$ моль; оставшиеся 0,3 моль приходятся на долю циклопропана, который не взаимодействует с бромной водой. Объемные доли газов в смеси равны их мольным долям: (пропена) = $0,2/0,5 = 0,4$, или 40%, (циклопропана) = $0,3/0,5 = 0,6$, или 60%. Ответ. 40% пропена, 60% циклопропана.

Задача 10. При пропускании алкена через избыток раствора перманганата калия масса выпавшего осадка оказалась в 2,07 раза больше массы алкена. Установите формулу алкена.

Решение. Алкены окисляются водным раствором перманганата калия по общему уравнению



$42n - 2,07 = 174$, откуда $n = 2$.

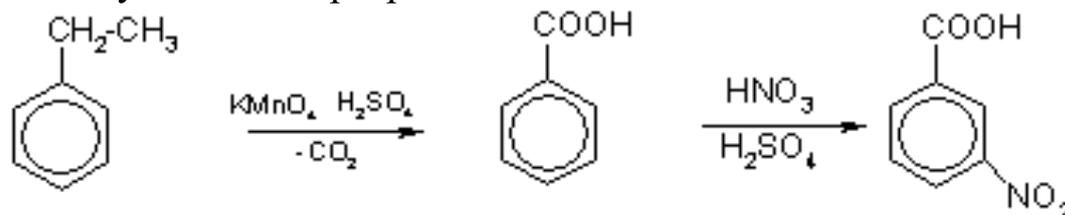
Искомый алкен — этилен. C_2H_4 .

Ответ. C_2H_4 .

Задача 11. Предложите схему получения 3-нитробензойной кислоты из этилбензола в две стадии. Укажите условия реакций.

Решение. Карбоксильная группа $COOH$ — мета-ориентант, поэтому при нитровании бензойной кислоты образуется 3-нитробензойная кислота. Нитрование проводится концентрированной азотной кислотой в присутствии концентрированной серной кислоты. Бензойную кислоту можно получить из этилбензола действием подкисленного раствора перманганата калия.

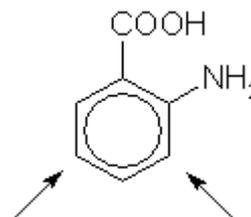
Схема указанных превращений

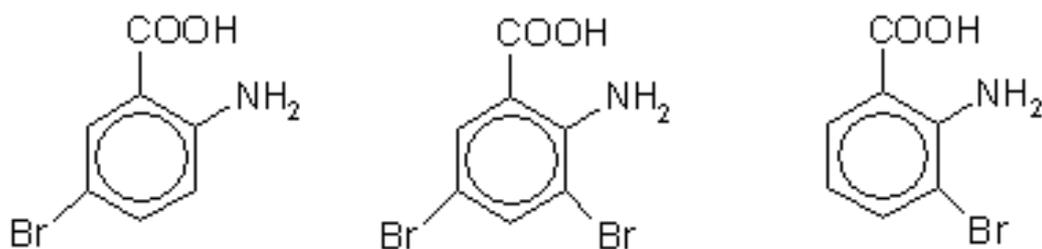


Задача 12. При действии бромной воды на антралиловую (2-аминобензойную) кислоту получена смесь моно- и дибромпроизводных. Напишите структурные формулы каждого из полученных изомеров.

Решение. Аминогруппа NH_2 — ориентант 1-го рода (орто-пара-ориентант), а карбоксильная группа $COOH$ — ориентант 2-го рода (мета-ориентант). В молекуле 2-аминобензойной кислоты оба эти заместителя действуют согласованно и направляют последующее замещение в одни и те же положения, которые обозначены стрелками:

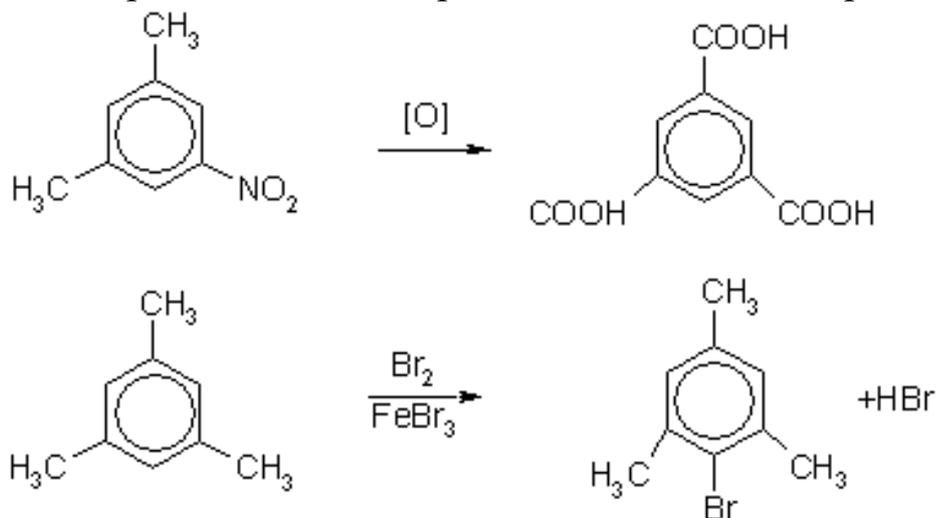
При бромировании атомы брома замещают атомы водорода в положениях, отмеченных стрелками. При этом образуются два монобромпроизводных и одно дибромпроизводное:





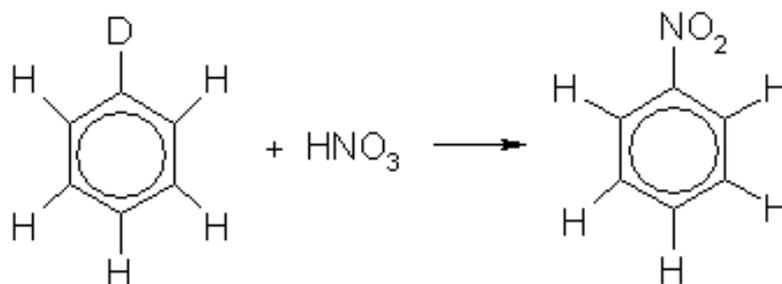
Задача 13. Определите строение ароматического углеводорода состава C_9H_{12} , если известно, что при его окислении перманганатом калия образуется бензолтрикарбоновая кислота, а при бромировании в присутствии $FeBr_3$ - только одно монобромпроизводное.

Решение. Так как углеводород C_9H_{12} при окислении перманганатом калия образует трикарбоновую кислоту, то он должен иметь три метильные группы. По условию задачи, при бромировании образуется только одно монобромпроизводное. Следовательно, углеводород построен симметрично, это 1,3,5-триметилбензол. Схемы реакций:

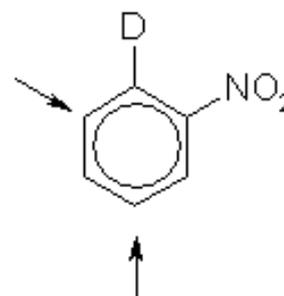


Задача 14. Выход нитробензола при нитровании монодейтеробензола равен %. Как изменится значение выхода продукта замещения дейтерия на нитрогруппу, если в орто-положение к дейтерию ввести нитрогруппу? Напишите уравнения упомянутых реакций.

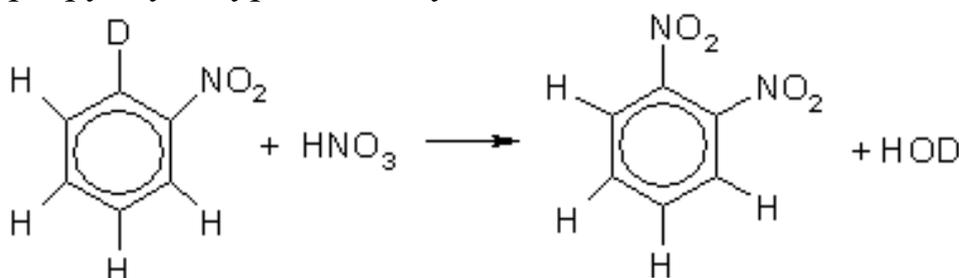
Решение. При нитровании монодейтеробензола C_6H_5D на нитрогруппу с почти равной вероятностью может замещаться любой из пяти атомов водорода или атом дейтерия, поэтому $a \approx 17\%$. Уравнение замещения дейтерия имеет вид:



Если в орто-положение к дейтерию ввести нитрогруппу, которая является мета-ориентантом, то нитрование пойдет преимущественно в следующие положения (указаны стрелочками):



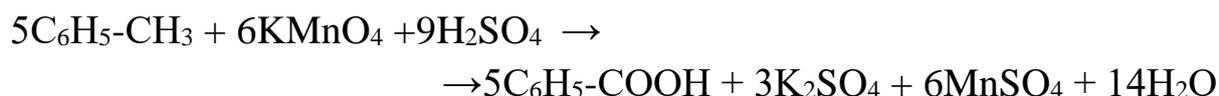
Выход продукта замещения дейтерия на нитрогруппу по уравнению уменьшится,



поскольку орто-положение, в котором находится дейтерий по отношению к нитрогруппе, не является благоприятным для нитрования.

Задача 15. При окислении смеси бензола и толуола подкисленным раствором перманганата калия при нагревании получено 8,54 г одноосновной органической кислоты. При взаимодействии этой кислоты с избытком водного раствора гидрокарбоната натрия выделился газ, объем которого в 19 раз меньше объема такого же газа, полученного при полном сгорании исходной смеси углеводородов. Определите массы веществ в исходной смеси.

Решение. Перманганатом калия окисляется только толуол, при этом образуется бензойная кислота:

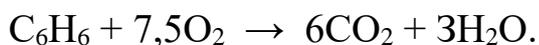


$$v(\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}) = 8,54/122 = 0,07 \text{ моль} = v(\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3).$$

При взаимодействии бензойной кислоты с гидрокарбонатом натрия выделяется CO_2 :



$v(\text{CO}_2) = v(\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}) = 0,07$ моль. При сгорании смеси углеводородов образуется $0,07 \cdot 7 = 0,49$ моль CO_2 . Остальные $1,33 - 0,49 = 0,84$ моль CO_2 образуются при сгорании бензола:



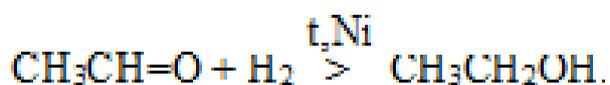
$v(\text{C}_6\text{H}_6) = 0,84/6 = 0,14$ моль. Массы веществ в смеси равны: $m(\text{C}_6\text{H}_6) = 0,14 \cdot 78 = 10,92$ г,

$$m(\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3) = 0,07 \cdot 92 = 6,48 \text{ г}.$$

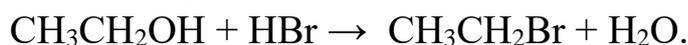
Ответ. 10,92 г бензола, 6,48 г толуола.

Задача 16. Как в две стадии из уксусного альдегида получить бромэтан?

Решение. Уксусный альдегид можно восстановить водородом до этанола:



а этанол обработать бромоводородной кислотой:



Задача 17. Соединение состава $\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_2$ с неразветвленным углеродным скелетом нагрели с водным раствором гидроксида натрия и получили органическое соединение, которое при окислении гидроксидом меди (II) превратилось в соединение состава $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$. Определите строение исходного соединения.

Решение. Если бы два атома хлора находились у разных атомов углерода, то при обработке щелочью мы получили бы двухатомный спирт, который не окисляется $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Если бы два атома хлора находились при одном атоме углерода в середине цепи, то при обработке щелочью мы получили бы кетон, который не окисляется $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Следовательно, искомое вещество - 1,1-дихлорбутан, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCl}_2$. При щелочном гидролизе этого вещества образуется бутановый (масляный) альдегид:



который окисляется гидроксидом меди (II) до бутановой (масляной) кислоты:



Ответ. 1,1-дихлорбутан.

Задача 18. Для каталитического гидрирования 17,8 г смеси муравьиного и уксусного альдегидов до соответствующих спиртов потребовалось 11,2 л водорода (н.у.). Определите массовые доли альдегидов в смеси.

Решение. Пусть в смеси находилось x моль НСНО и y моль $\text{СН}_3\text{СНО}$. тогда масса смеси равна: $30x + 44y = 17,8$ г.

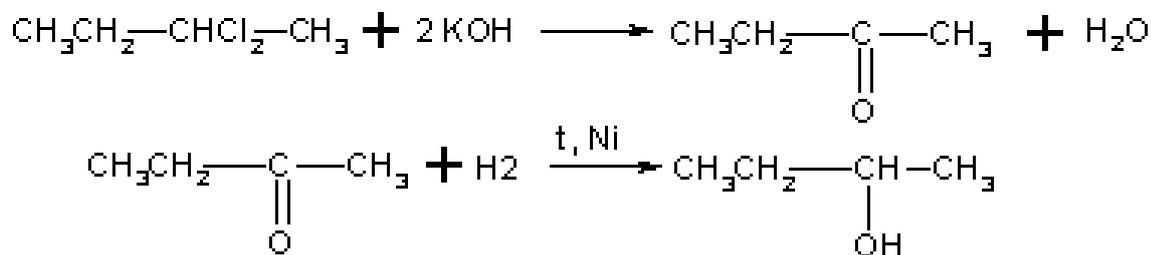
Для полного гидрирования смеси по уравнениям
 $\text{НСНО} + \text{Н}_2 \rightarrow \text{СН}_3\text{ОН}$, $\text{СН}_3\text{СНО} + \text{Н}_2 \rightarrow \text{СН}_3\text{СН}_2\text{ОН}$
 требуется $(x+y)$ моль водорода, или $11,2/22,4 = 0,5$ моль. Решая систему двух уравнений для x и y , находим: $x = 0,3$, $y = 0,2$. Массовые доли альдегидов в смеси равны: $\omega(\text{НСНО}) = 0,3 \cdot 30 / 17,8 = 0,506$, или 50,6%, $\omega(\text{СН}_3\text{СНО}) = 0,2 \cdot 44 / 17,8 = 0,494$, или 49,4%.

Ответ. 50,6% муравьиного альдегида, 49,4% уксусного альдегида.

Задача 19. Определите структурную формулу соединения, если известно, что оно состоит из 37,7% С, 6,3% Н и 56,0% Cl (по массе). 6,35 г паров этого соединения занимают объем 1,12 л (н.у.). При гидролизе этого соединения образуется вещество, состоящее из С, Н, О, а при восстановлении последнего образуется вторичный спирт.

Решение. В объеме 1,12 л содержится $1,12/22,4 = 0,05$ моль данного вещества. Его молярная масса равна $6,35/0,05 = 127$ г/моль. В одном моле вещества содержится $127 - 0,56 = 71$ г Cl (два моля), $127 - 0,377 = 48$ г С (четыре моля) и $127 - 0,063 = 8$ г Н (восемь молей). Формула вещества - $\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_2$.

Уравнения реакций:



Вторичные спирты образуются при восстановлении кетонов, следовательно, при гидролизе $\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_2$ образуется кетон. Это означает, что два атома хлора находятся при одном атоме углерода в середине цепи.

Искомое вещество - 2,2-дихлорбутан, $\text{СН}_3\text{—СН}_2\text{—ССl}_2\text{—СН}_3$.

Ответ. 2,2-дихлорбутан, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CCl}_2\text{-CH}_3$.

Задача 20. К 1,17 г смеси пропанола-1 и неизвестного альдегида добавили аммиачный раствор 5,80 г оксида серебра и слегка нагрели. Выпавший при этом осадок отфильтровали, а непрореагировавший оксид серебра перевели в хлорид серебра, масса которого оказалась равной 2,87 г. Определите строение взятого альдегида, если молярное отношение альдегида к спирту в исходной смеси равно 3:1.

Решение. С оксидом серебра в аммиачном растворе реагирует только альдегид. Непрореагировавший Ag_2O перевели в AgCl действием избытка соляной кислоты: $\text{Ag}_2\text{O} + 2\text{HCl} = 2\text{AgCl} + \text{H}_2\text{O}$. $\nu(\text{AgCl}) = 2,87/143,5 = 0,02$ моль. В эту реакцию вступило $0,02/2 = 0,01$ моль Ag_2O , а всего было $5,8/232 = 0,025$ моль Ag_2O ; следовательно, в реакцию с альдегидом вступило $0,025 - 0,01 = 0,015$ моль Ag_2O . $\nu(\text{RCH=O}) = \nu(\text{Ag}_2\text{O}) = 0,015$ моль.

Пропанола-1 в смеси было в 3 раза меньше, чем альдегида: $\nu(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}) = 0,015/3 = 0,005$ моль. Масса пропанола-1 равна $0,005 \cdot 60 = 0,3$ г, а общая масса смеси - 1,17 г, следовательно масса альдегида равна $1,17 - 0,3 = 0,87$ г. Молярная масса альдегида: $M(\text{RCH=O}) = 0,87/0,015 = 58$ г/моль, что соответствует уксусному альдегиду $\text{CH}_3\text{-CH=O}$.

Ответ. Уксусный альдегид, $\text{CH}_3\text{-CH=O}$.

Задача 21. Имеется 148 г смеси двух органических соединений одинакового состава $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$. Определите строение этих соединений и их массовые доли в смеси, если известно, что одно из них при взаимодействии с избытком гидрокарбоната натрия выделяет 22,4 л (н.у.) оксида углерода (IV), а другое не реагирует с карбонатом натрия и аммиачным раствором оксида серебра, но при нагревании с водным раствором гидроксида натрия образует спирт и соль кислоты.

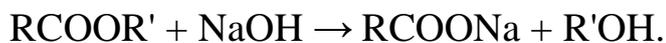
Решение. Известно, что оксид углерода (IV) выделяется при взаимодействии карбоната натрия с кислотой. Кислота состава $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$ может быть только одна - пропионовая, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$.



По условию, выделилось 22,4 л CO_2 , что составляет 1 моль, значит кислоты в смеси также было 1 моль.

Молярная масса исходных органических соединений равна: $M(C_3H_6O_2) = 74$ г/моль, следовательно, 148 г составляют 2 моль.

Второе соединение при гидролизе образует спирт и соль кислоты, значит это - сложный эфир:



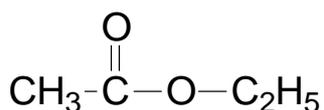
Составу $C_3H_6O_2$ отвечают два сложных эфира: этилформиат $HCOOC_2H_5$ и метилацетат CH_3COOCH_3 . Эфиры муравьиной кислоты реагируют с аммиачным раствором оксида серебра, поэтому первый эфир не удовлетворяет условию задачи. Следовательно, второе вещество в смеси — метилацетат. Поскольку в смеси было по одному молю соединений с одинаковой молярной массой, то их массовые доли равны и составляют 50%.

Ответ. 50% CH_3CH_2COOH , 50% CH_3COOCH_3 .

Задача 22. Относительная плотность паров сложного эфира по водороду равна 44. При гидролизе этого эфира образуются два соединения, при сгорании равных количеств которых образуются одинаковые объемы углекислого газа (при одинаковых условиях). Приведите структурную формулу этого эфира.

Решение. Общая формула сложных эфиров, образованных предельными спиртами и кислотами, - $C_nH_{2n}O_2$. Значение n можно определить из плотности по водороду: $M(C_nH_{2n}O_2) = 14n + 32 = 44 \cdot 2 = 88$ г/моль, откуда $n = 4$, то есть эфир содержит 4 атома углерода. Поскольку при сгорании спирта и кислоты, образующихся при гидролизе эфира, выделяются равные объемы углекислого газа, то кислота и спирт содержат одинаковое число атомов углерода, по два.

Таким образом, искомый эфир образован уксусной кислотой и этанолом и называется этилацетат:



Ответ. Этилацетат, $CH_3COOC_2H_5$.

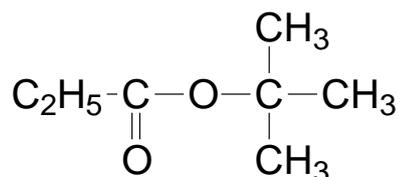
Задача 23. При гидролизе сложного эфира, молярная масса которого равна 130 г/моль, образуются кислота А и спирт Б. Определите строение эфира, если известно, что серебряная соль кислоты содержит 59,66% серебра по массе. Спирт Б не окисляется

дихроматом натрия и легко реагирует с хлороводородной кислотой с образованием алкилхлорида.

Решение. Сложный эфир имеет общую формулу RCOOR' . Известно, что серебряная соль кислоты, RCOOAg , содержит 59,66% серебра, следовательно, молярная масса соли равна: $M(\text{RCOOAg}) = M(\text{Ag})/0,5966 = 181$ г/моль, откуда $M(\text{R}) = 181 - (12+2 \cdot 16+108) = 29$ г/моль. Этот радикал - этил, C_2H_5 , а сложный эфир был образован пропионовой кислотой: $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOR}'$.

Молярная масса второго радикала равна: $M(\text{R}') = M(\text{C}_2\text{H}_5\text{COOR}') - M(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}) = 130 - 73 = 57$ г/моль. Этот радикал имеет молекулярную формулу C_4H_9 .

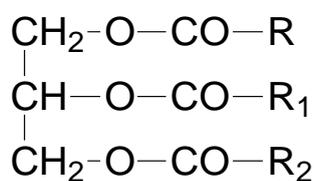
По условию, спирт $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ не окисляется $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и легко реагирует с HCl , следовательно, этот спирт - третичный, $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$. Таким образом, искомым эфир образован пропионовой кислотой и трет-бутанолом и называется трет-бутилпропионат:



Ответ. Трет-бутилпропионат.

Задача 24. Напишите две возможные формулы жира, имеющего в молекуле 57 атомов углерода и вступающего в реакцию с иодом в соотношении 1:2. В составе жира имеются остатки кислот с четным числом углеродных атомов.

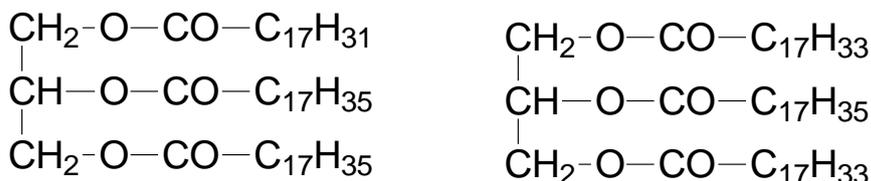
Решение. Общая формула жиров:



где R , R_1 , R_2 - углеводородные радикалы, содержащие нечетное число атомов углерода (еще один атом из кислотного остатка входит в состав группы $-\text{CO}-$). На долю трех углеводородных радикалов приходится $57 - 6 = 51$ атом углерода. Можно предположить, что каждый из радикалов содержит по 17 атомов углерода.

Поскольку одна молекула жира может присоединить две молекулы иода, то на три радикала приходится две двойные связи или одна

тройная. Если две двойные связи находятся в одном радикале, то в состав жира входят остаток линолевой кислоты ($R = C_{17}H_{31}$) и два остатка стеариновой кислоты ($R_1 = R_2 = C_{17}H_{35}$). Если две двойные связи находятся в разных радикалах, то в состав жира входят два остатка олеиновой кислоты ($R = R_1 = C_{17}H_{33}$) и остаток стеариновой кислоты ($R_2 = C_{17}H_{35}$). Возможные формулы жира:



Задача 25. Каким образом можно осуществить превращения: нитробензол \rightarrow анилин \rightarrow бромид фениламмония? Приведите уравнения реакций.

Решение. Нитробензол восстанавливается в анилин под действием различных восстановителей, например, сульфида аммония (реакция Зинина):



Анилин реагирует с сухим бромоводородом с образованием бромида фениламмония: $C_6H_5-NH_2 + HBr \rightarrow [C_6H_5-NH_3] Br$.

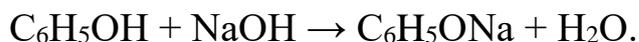
Задача 26. Через 10 г смеси бензола, фенола и анилина про пустили ток сухого хлороводорода, при этом выпало 2,59 г осадка. Его отфильтровали, а фильтрат обработали водным раствором гидроксида натрия. Верхний органический слой отделили, его масса уменьшилась на 4,7 г. Определите массы веществ в исходной смеси.

Решение. При пропускании через смесь сухого хлороводорода выпадает осадок хлорида фениламмония, который нерастворим в органических растворителях: $C_6H_5NH_2 + HCl \rightarrow C_6H_5NH_3Cl \downarrow$.

$$v(C_6H_5NH_3Cl) = 2,59/129,5 = 0,02 \text{ моль, следовательно}$$

$$v(C_6H_5NH_2) = 0,02 \text{ моль, } m(C_6H_5NH_2) = 0,02 \cdot 93 = 1,86 \text{ г.}$$

Уменьшение массы органического слоя на 4,7 г произошло за счет реакции фенола с гидроксидом натрия:



Фенол перешел в водный раствор в виде фенолята натрия. $m(C_6H_5OH) = 4,7 \text{ г.}$

$$\text{Масса бензола в смеси составляет } 10 - 4,7 - 1,86 = 3,44 \text{ г.}$$

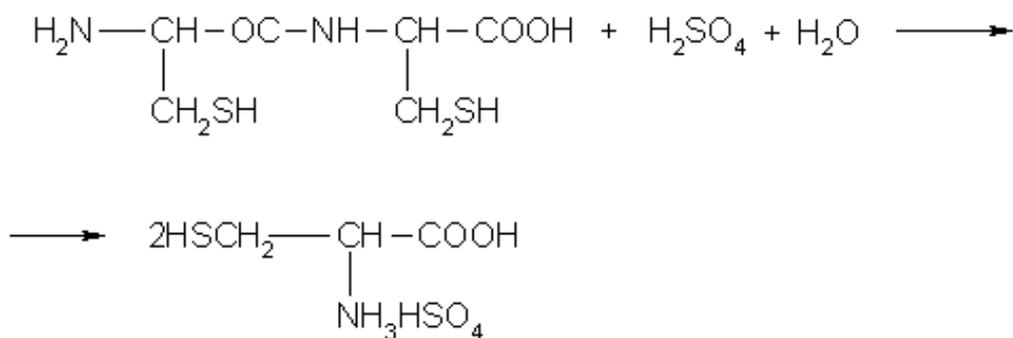
Ответ. 1,86 г анилина, 4,7 г фенола, 3,44 г бензола.

Задача 27. Среди изомеров состава $C_6H_{12}O_3S_2N_2$ выберите такой, из которого в одну-две стадии можно получить соединение состава $C_3H_9O_6S_2N$.

Решение. Конечное соединение содержит в два раза меньше атомов углерода, чем исходное, поэтому можно предположить, что схема реакций включала гидролиз и что исходное вещество — дипептид. Конечное соединение содержит азот и серу, поэтому вероятно, что это — сернокислая соль аминокислоты. Если из формулы $C_3H_9O_6S_2N$ вычесть H_2SO_4 , то получим $C_3H_7O_2SN$. Это - формула аминокислоты цистеина. Если молекулярную формулу цистеина умножить на 2 и вычесть H_2O , то получим $C_6H_{12}O_3S_2N_2$ - формулу исходного соединения.

Таким образом, исходное соединение $C_6H_{12}O_3S_2N_2$ — дипептид цистеина, конечное соединение $C_3H_7O_2SN$ - сульфат цистеина, $HS-CH_2-CH(NH_3HSO_4)-COOH$.

Сульфат цистеина можно получить из дипептида цистеина в одну стадию путем гидролиза дипептида при нагревании с избытком серной кислоты:

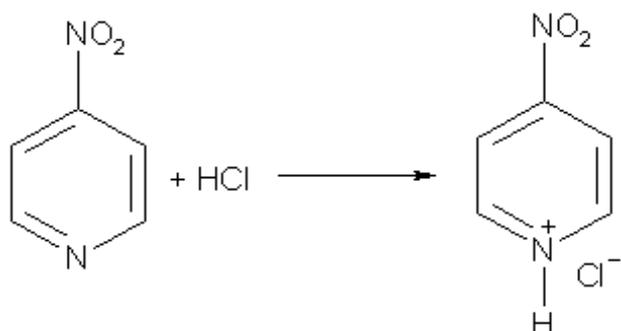


Процесс можно провести в две стадии, если сначала гидролизовать дипептид в щелочной среде, а затем добавить избыток серной кислоты.

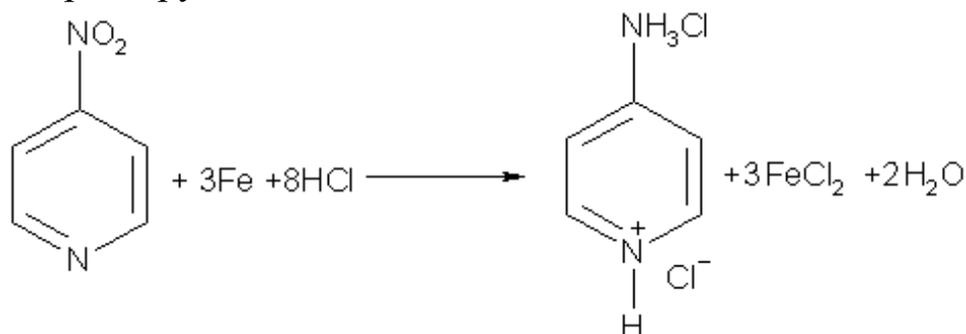
Ответ. $C_6H_{12}O_3S_2N_2$ — дипептид цистеина.

Задача 28. Напишите три уравнения реакций, в которые может вступать 4-нитропиридин. Предложите способ обнаружения этого соединения в его водно-спиртовом растворе.

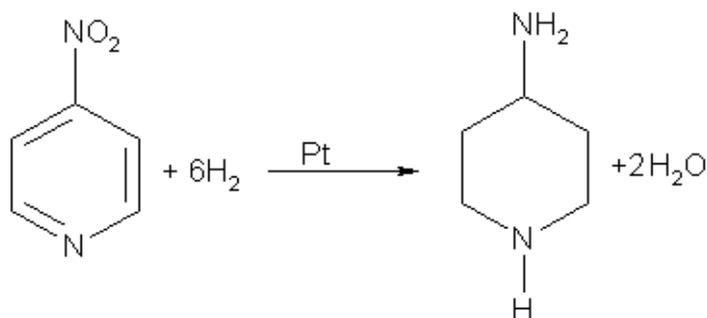
Решение. 1) 4-нитропиридин проявляет основные свойства за счет пиридинового атома азота:



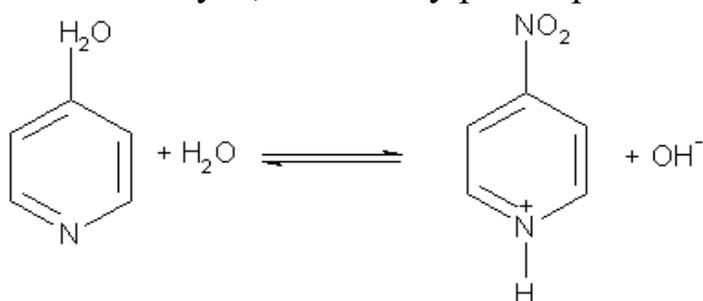
2) Нитрогруппа может быть восстановлена железом в кислой среде, при этом образующаяся аминогруппа и азот в пиридиновом кольце реагируют с соляной кислотой:



3) При взаимодействии 4-нитропиридина с водородом происходит восстановление нитрогруппы до аминогруппы и гидрирование пиридинового кольца:



Обнаружить 4-нитропиридин в водно-спиртовом растворе можно с помощью лакмуса, поскольку раствор имеет слабощелочную среду:

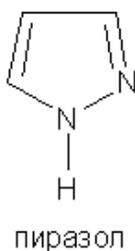
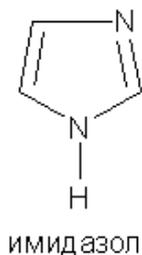


Задача 29. При сжигании образца азотсодержащего гетероциклического соединения, не содержащего заместителей в кольце, образовалось 1,2 л углекислого газа, 0,8 л паров воды и 0,4 л азота (объемы измерялись при одинаковых условиях). Установите возможную структуру этого соединения.

Решение. Общая формула азотсодержащего гетероциклического соединения, не содержащего заместителей в кольце — $C_xH_yN_z$. Уравнение сгорания имеет вид:



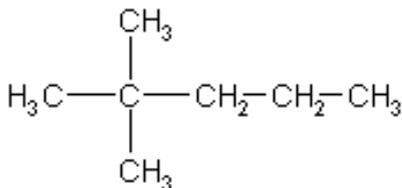
По закону Авогадро, отношение объемов продуктов реакции равно отношению коэффициентов в уравнении реакции, поэтому $x : y/2 : z/2 = 1,2:0,8:0,4 = 3 :2: 1$. Минимальные значения x , y , z , удовлетворяющие этому соотношению, равны: $x = 3$, $y = 4$, $z = 2$. Молекулярная формула гетероцикла — $C_3H_4N_2$. Его можно рассматривать как производное пиррола (C_4H_5N), в котором группа CH в кольце замещена на атом азота, например имидазол или пиразол:



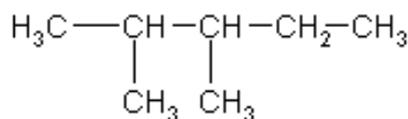
Ответ. $C_3H_4N_2$ — имидазол или пиразол.

Задача 30. Напишите структурные формулы всех алканов с пятью атомами углерода в главной цепи, плотность паров которых по водороду равна 50. Назовите их по систематической номенклатуре.

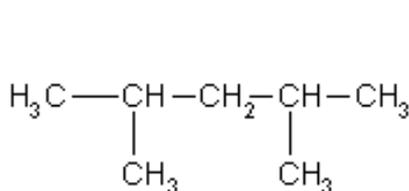
Решение. Молярная масса алканов равна: $M(C_nH_{2n+2}) = 2 \cdot 50 = 100$ г/моль, откуда $n = 7$. Из 7 атомов углерода 5 составляют главную цепь, а два входят в состав заместителей: двух групп $-CH_3$ или одной группы $-C_2H_5$. Две группы $-CH_3$ могут находиться в следующих положениях при главной цепи: 2,2-; 2,3-; 2,4-; 3,3-.



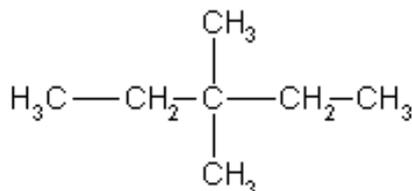
2,2-диметилпентан



3-диметилпентан

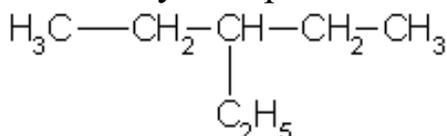


2.4-диметилпентан



3.3-диметилпентан

Одна группа $-\text{C}_2\text{H}_5$ может находиться только в положении 3. В противных случаях она войдет в состав главной цепи, и длина последней будет превышать пять атомов углерода:

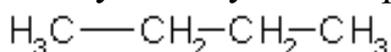


3-этилпентан.

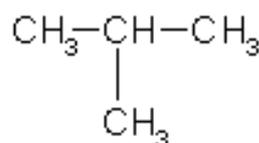
Ответ. 5 изомеров состава C_7H_{16} .

Задача 31. Углеводород имеет элементный состав: 82,76% углерода и 17,24% водорода (по массе). При хлорировании (радикальном) углеводород образует два изомерных монохлорида - первичный и третичный. Определите строение исходного углеводорода.

Решение. Пусть формула углеводорода - C_xH_y ($M = 12x + y$). Массовая доля водорода в одном моле этого вещества равна: $\omega(\text{H}) = y / (12x + y) = 0,1724$ откуда, $y = 2,5x$. Это означает, что простейшая формула углеводорода C_2H_6 . Ей соответствует истинная формула C_4H_{10} . Существует два углеводорода состава C_4H_{10} :

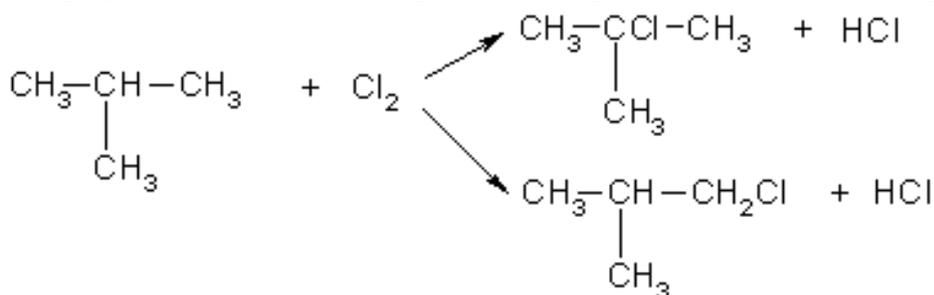


Бутан



2-метилпропан

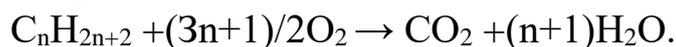
Третичные атомы углерода есть только в одном из этих двух изомеров, в 2-метилпропане, поэтому только 2-метилпропан при хлорировании может образовать третичный алкилхлорид:



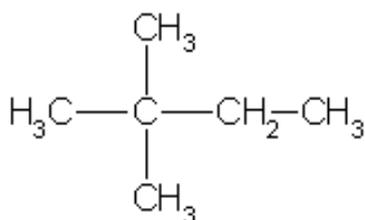
Ответ. 2-метилпропан.

Задача 32. Газ, образующийся при полном сгорании 0,1 моль предельного углеводорода, пропустили через избыток известковой воды, при этом выпало 60 г осадка. Определите молекулярную формулу и строение предельного углеводорода, если известно, что он содержит один четвертичный атом углерода.

Решение. При сгорании 1 моля углеводорода, содержащего n атомов углерода, образуется n моль CO_2 :



При пропускании CO_2 через известковую воду образуется карбонат кальция: $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3\downarrow + \text{H}_2\text{O}$. $v(\text{CaCO}_3) = 60/100 = 0,6$ моль = $v(\text{CO}_2)$. При сгорании 0,1 моль $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ выделилось 0,6 моль CO_2 , следовательно, $n = 6$. Молекулярная формула углеводорода - C_6H_{14} . Из пяти углеводородов состава C_6H_{14} четвертичный атом углерода есть только в 2,2-диметилбутане:



Ответ. C_6H_{14} - 2,2-диметилбутан.

Задача 33. При прокаливании смеси массой 49г, состоящей из ацетата калия и избытка гидроксида калия, выделился газ, прореагировавший при освещении с парами брома. В результате последней реакции образовалось 25,3 г трибромметана. Выход трибромметана составил 50% от теоретического. Найдите массовые доли веществ в исходной смеси.

Решение. При прокаливании исходной смеси происходит реакция: $\text{CH}_3\text{COOK} + \text{KOH} = \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{CH}_4$. Выделяющийся метан реагирует при освещении с парами брома: $\text{CH}_4 + 3\text{Br}_2 = \text{CHBr}_3 + 3\text{HBr}$.

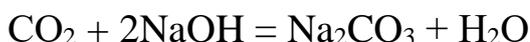
$M(\text{CHBr}_3) = 253$ г/моль, $M(\text{CH}_3\text{COOK}) = 98$ г/моль. Трибромметана образовалось $25,3/253 = 0,1$ моль. С учетом 50%-ного выхода в реакцию бромирования вступило $0,1/0,5 = 0,2$ моль метана. Следовательно, в первую реакцию вступило 0,2 моль CH_3COOK (KOH - в избытке) массой $0,2 \cdot 98 = 19,6$ г. Массовая доля ацетата калия в

исходной смеси равна: $\omega(\text{CH}_3\text{COOK}) = 19,6/49 = 0,4$, или 40%. Тогда массовая доля KOH равна 0,6 или 60%.

Ответ. 40% CH_3COOK , 60% KOH.

Задача 34. При пропускании 11,2 л смеси метана, оксида углерода (IV) и оксида углерода (II) через раствор гидроксида натрия, взятый в избытке, объем исходной смеси уменьшился на 4,48 л (н.у.). Для полного сгорания оставшейся смеси потребовалось 6,72 л (н.у.) кислорода. Определите состав исходной смеси (в % по объему).

Решение. При пропускании смеси через раствор щелочи поглощается только оксид углерода (IV):



Объем поглощенного CO_2 составляет 4,48 л. Следовательно, $\nu(\text{CO}_2) = 4,48/22,4 = 0,2$ моль. После поглощения CO_2 объем смеси составил $11,2 - 4,48 = 6,72$ л, что соответствует 0,3 моль. Оставшиеся газы сгорают по уравнениям:

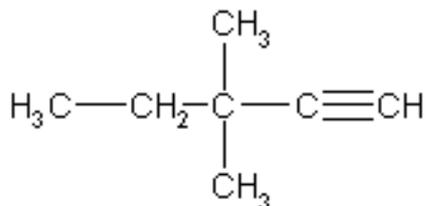


Пусть в смеси было x моль CH_4 и y моль CO , тогда на сгорание CH_4 израсходовано $2x$ моль O_2 , а на сгорание CO — $y/2$ моль O_2 ; всего израсходовано $6,72/22,4 = 0,3$ моль O_2 . Имеем систему: $x + y = 0,32$

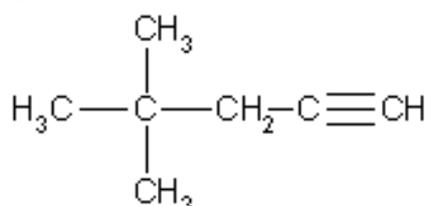
$2x + y/2 = 0,3$. Отсюда $x = 0,1$, $y = 0,2$. Значит, в исходной смеси было 0,1 моль CH_4 (2,24 л, или 20%), 0,2 моль CO (4,48 л, или 40%) и 0,2 моль CO_2 (4,48 л, или 40%). Ответ. 20% CH_4 , 40% CO , 40% CO_2 .

Задача 35. Напишите структурные формулы изомерных ацетиленовых углеводородов состава C_7H_{12} , главная цепь которых состоит из пяти углеродных атомов, и назовите их.

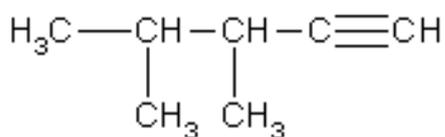
Решение. Тройная связь в главной цепи может находиться в положениях 1 и 2: $\text{C} - \text{C} - \text{C} - \text{C} \equiv \text{C}$ $\text{C} - \text{C} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{C}$ В первом случае возможны четыре структурных изомера (две группы $-\text{CH}_3$ в положениях 3,3; 3,4; 4,4 или одна группа $-\text{C}_2\text{H}_5$ в положении 3):



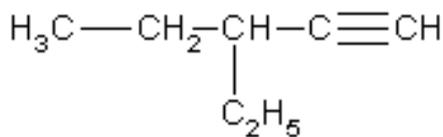
3,3-диметилпентин-1



4,4-диметилпентин-1

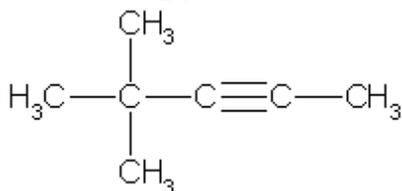


3,4-диметилпентин-1



3-этилпентин-1

Во втором случае возможен единственный изомер, когда две метильные группы находятся в положении 4:



4,4-диметилпентин-2. Ответ. 5 изомеров.

Задача 36. При пропускании смеси пропана и ацетилен через склянку с бромной водой масса склянки увеличилась на 1,3 г. При полном сгорании такого же количества исходной смеси углеводородов выделилось 14 л (н.у.) оксида углерода (IV). Определите массовую долю пропана в исходной смеси.

Решение. Ацетилен поглощается бромной водой:

$\text{HC}\equiv\text{CH} + 2\text{Br}_2 \rightarrow \text{HCBr}_2-\text{CHBr}_2$. 1,3 г - это масса ацетилена. $\nu(\text{C}_2\text{H}_2) = 1,3/26 = 0,05$ моль. При сгорании этого количества ацетилена по уравнению $2\text{C}_2\text{H}_2 + 5\text{O}_2 = 4\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ выделилось $2 \cdot 0,05 = 0,1$ моль CO_2 . Общее количество CO_2 равно $14/22,4 = 0,625$ моль. При сгорании пропана по уравнению $\text{C}_3\text{H}_8 + 5\text{O}_2 = 3\text{CO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ выделилось $0,625 - 0,1 = 0,525$ моль CO_2 , при этом в реакцию вступило $0,525/3 = 0,175$ моль C_3H_8 массой $0,175 \cdot 44 = 7,7$ г. Общая масса смеси углеводородов равна $1,3 + 7,7 = 9,0$ г, а массовая доля пропана составляет: $\omega(\text{C}_3\text{H}_8) = 7,7/9,0 = 0,856$, или 85,6%.

Ответ. 85,6% пропана.

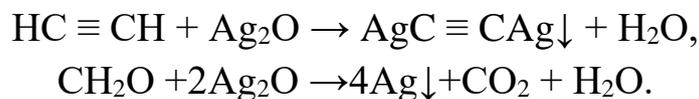
Задача 37. Как химическим путем выделить бутин-2 из его смеси с бутином-1?

Решение. Смесь следует пропустить через аммиачный раствор оксида серебра. При этом бутин-1 поглотится за счет реакции $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CH} + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{CAg}\downarrow + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

Бутин-2 не реагирует с $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{OH}$ и улетучится в чистом виде.

Задача 38. Эквимольная смесь ацетилена и формальдегида полностью прореагировала с 69,6 г оксида серебра (аммиачный раствор). Определите состав смеси (в % по массе).

Решение. Оксид серебра реагирует с обоими веществами в смеси:



(Уравнения реакции записаны в упрощенном виде).

Пусть в смеси содержалось по x моль C_2H_2 и CH_2O . Эта смесь прореагировала с 69,6 г оксида серебра, что составляет $69,6/232 = 0,3$ моль. В первую реакцию вступило x моль Ag_2O , во вторую — $2x$ моль Ag_2O , всего — 0,3 моль, откуда следует, что $x = 0,1$. $m(\text{C}_2\text{H}_2) = 0,1 \cdot 26 = 2,6$ г; $m(\text{CH}_2\text{O}) = 0,1 \cdot 30 = 3,0$ г; общая масса смеси равна $2,6 + 3,0 = 5,6$ г.

Массовые доли компонентов в смеси равны: $\omega(\text{C}_2\text{H}_2) = 2,6/5,6 = 0,464$, или 46,4%; $\omega(\text{CH}_2\text{O}) = 3,0/5,6 = 0,536$, или 53,6%.

Ответ. 46,4% ацетилена, 53,4% формальдегида.

Задача 39. Дихлоралкан, в котором атомы хлора находятся у соседних атомов углерода, обработали избытком спиртового раствора щелочи. Масса выделившегося газа оказалась в 2,825 раза меньше массы исходного дихлоралкана. Установите строение исходного соединения и продукта реакции.

Решение. При обработке дихлоралкана избытком спиртового раствора щелочи отщепляются две молекулы хлороводорода и образуется алкин:



Согласно уравнению реакции, из 1 моль $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{Cl}_2$ массой $(14n + 71)$ г выделяется 1 моль $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$ массой $(14n - 2)$ г. По условию, $(14n - 2) \cdot 2,825 = 14n + 71$, откуда $n = 3$. Искомый алкин — пропин, $\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{CH}$, он образуется из 1,2-дихлорпропана:

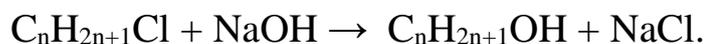


Ответ. 1,2-дихлорпропан; пропин.

Задача 40. Этиленовый углеводород присоединяет 6,72 л (н.у.) хлороводорода. При гидролизе продукта реакции водным раствором

гидроксида натрия при нагревании образуется 22,2 г предельного одноатомного спирта, содержащего три метильные группы. Определите строение исходного углеводорода и полученного спирта.

Решение. Запишем уравнения реакций:

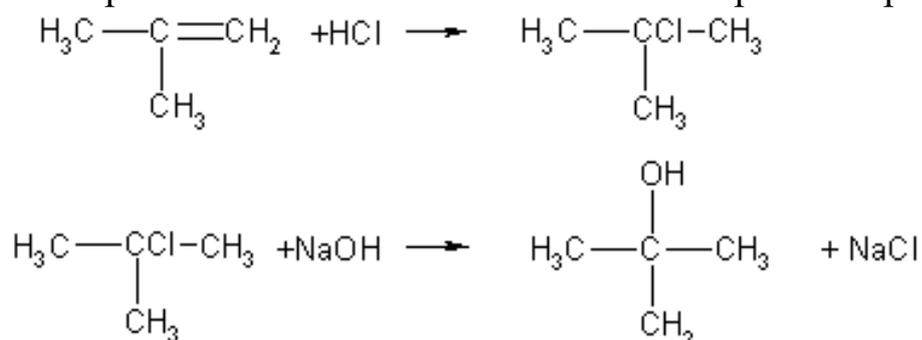


$$v(HCl) = 6,72/22,4 = 0,3 \text{ моль.}$$

Согласно уравнениям реакций, $v(C_nH_{2n+1}OH) = v(C_nH_{2n+1}Cl) = v(HCl) = 0,3$ моль. Молярная масса спирта равна: $M(C_nH_{2n+1}OH) = 22,2/0,3 = 74$ г/моль, откуда $n = 4$.

Следовательно, молекулярная формула спирта — C_4H_9OH .

Из четырех спиртов состава C_4H_9OH только третичный спирт (2-метилпропанол-2, или трет-бутиловый спирт) содержит три метильные группы. В состав молекулы этого спирта входит разветвленный углеродный скелет, следовательно, исходный алкен состава C_4H_8 тоже имел разветвленный скелет. Это 2-метилпропен. Уравнения реакций:



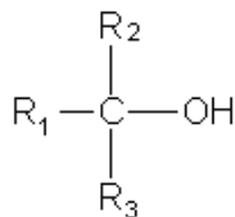
Ответ. 2-метилпропен.

Задача 41. Соединение неизвестного строения медленно реагирует с натрием, не окисляется раствором дихромата натрия, с концентрированной соляной кислотой реагирует быстро с образованием алкилхлорида, содержащего 33,3% хлора по массе. Определите строение этого соединения.

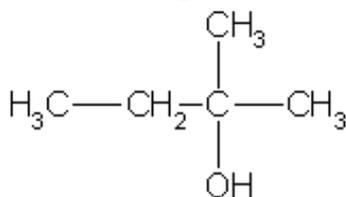
Решение. Характер реакций с Na, с $Na_2Cr_2O_7$ и с HCl свидетельствует о том, что неизвестное вещество — третичный спирт, при реакции с HCl образуется третичный алкилхлорид $ROH + HCl \rightarrow RCl + H_2O$.

Один моль RCl содержит один моль Cl массой 35,5 г, что составляет 33,3% от общей массы, следовательно, молярная масса алкилхлорида равна: $M(RCl) = 35,5/0,333 = 106,5$ г/моль, а молярная масса углеводородного радикала равна: $M(R) = 106,5 - 35,5 = 71$ г/моль.

Единственный радикал с такой молярной массой -C₅H₁₁. Третичные спирты имеют общую формулу:



Один атом углерода из пяти соединен с гидроксильной группой, а четыре атома входят в состав трех радикалов. Разбить четыре атома углерода на три радикала можно единственным способом: два радикала CH₃ и один радикал C₂H₅. Искомый спирт 2-метилбутанол-2:



Ответ. 2-метилбутанол-2.

Задача 42. Расположите в порядке возрастания кислотности следующие вещества: фенол, сернистая кислота, метанол. Приведите уравнения химических реакций, подтверждающие правильность выбранной последовательности.

Решение. Правильный ряд выглядит так:

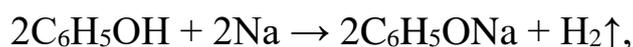
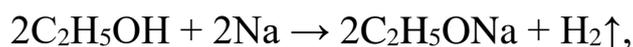


Фенол сильнее метанола, поскольку фенол реагирует с растворами щелочей, а метанол — нет: $C_6H_5OH + NaOH = C_6H_5ONa + H_2O$,

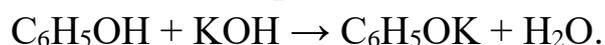
$CH_3OH + NaOH \xrightarrow{I} \dots$ Далее воспользуемся правилом, согласно которому более сильная кислота вытесняет более слабую из ее солей. $C_6H_5ONa + SO_2 + H_2O = C_6H_5OH + NaHSO_3$. Фенол вытесняется сернистой кислотой из фенолята натрия, следовательно, сернистая кислота сильнее фенола.

Задача 43. При действии избытка натрия на смесь этилового спирта и фенола выделилось 6,72 л водорода (н.у.). Для полной нейтрализации этой же смеси потребовалось 25 мл 40%-ного раствора гидроксида калия (плотность 1,4 г/мл). Определите массовые доли веществ в исходной смеси.

Решение. С натрием реагируют и этанол, и фенол:



а с гидроксидом калия -только фенол:



$$v(\text{KOH}) = 25 - 1,4 - 0,4 / 56 = 0,25 \text{ моль} = v(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}).$$

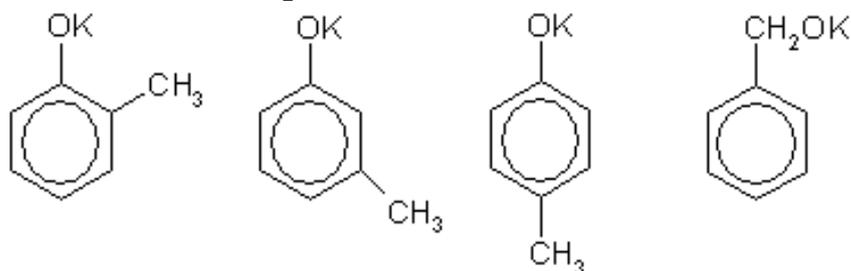
Из 0,25 моль фенола в реакции с натрием выделилось $0,25/2 = 0,125$ моль H_2 , а всего выделилось $6,72/22,4 = 0,3$ моль H_2 . Оставшиеся $0,3 - 0,125 = 0,175$ моль H_2 выделились из этанола, которого израсходовано $0,175 \cdot 2 = 0,35$ моль.

Массы веществ в исходной смеси: $m(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = 0,25 \cdot 94 = 23,5$ г, $m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 0,35 \cdot 46 = 16,1$ г. Массовые доли: $\omega(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = 23,5 / (23,5 + 16,1) = 0,593$, или 59,3%, $\omega(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 16,1 / (23,5 + 16,1) = 0,407$, или 40,7%.

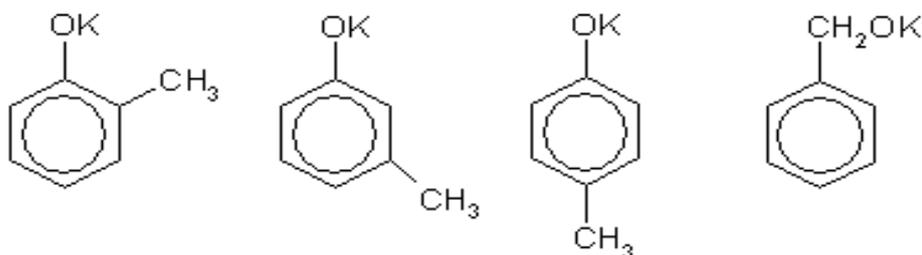
Ответ. 59,3% фенола, 40,7% этанола.

Задача 44. Среди изомеров состава $\text{C}_7\text{H}_7\text{OK}$ выберите такой, из которого в две стадии можно получить соединение состава $\text{C}_7\text{H}_6\text{OBr}_2$.

Решение. Изомеры состава $\text{C}_7\text{H}_7\text{OK}$ могут быть производными метилфенолов (крезолов) или бензилового спирта — простейшего ароматического спирта:



Вещество состава $\text{C}_7\text{H}_6\text{OBr}_2$ - это дибромпроизводное от $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$, которое можно получить по реакции с любой неорганической кислотой (фенол, его гомологи и ароматические спирты — очень слабые кислоты). Два атома водорода можно заместить на два атома брома в бензольном кольце под действием бромной воды, если с бензольным кольцом соединена группа OH , и при этом одно из орто- и пара-положений по отношению к группе OH занято группой CH_3 (если все эти положения будут свободны от заместителей, то образуется трибромпроизводное). Этому условию удовлетворяют 2-метилфенол (о-крезол) и 4-метилфенол (п-крезол). Таким образом, схема реакций выглядит следующим образом (на примере 2-метилфенолята калия):



Аналогичная схема справедлива для 4-метилфенолята калия.

Ответ. 2-метилфенолят калия или 4-метилфенолят калия.

Задача 45. Каким образом можно осуществить реакции: ацетат натрия → уксусная кислота → хлоруксусная кислота? Напишите уравнения реакций.

Решение. Уксусная кислота — слабая, поэтому сильные кислоты вытесняют ее из ее солей: $\text{CH}_3\text{COONa} + \text{HCl} = \text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaCl}$.

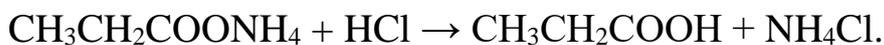
Уксусная кислота на свету реагирует с хлором:



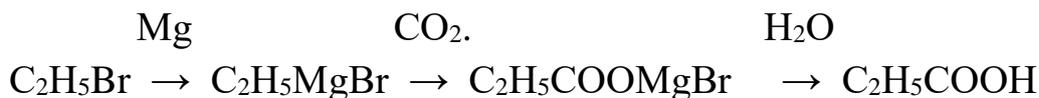
Задача 46. Как можно получить пропионовую кислоту из бромэтана?

Решение. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$. В молекуле пропионовой кислоты содержится три атома углерода, а в молекуле бромэтана — два. Дополнительный атом углерода можно ввести в состав молекулы, используя реакцию замещения с цианидом калия: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br} + \text{KCN} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN} + \text{KBr}$. В этой реакции образуется нитрил пропионовой кислоты (этилцианид), который гидролизуется при нагревании с образованием пропионата аммония: $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{COONH}_4$.

Подкисление раствора пропионата аммония дает пропионовую кислоту:



Другой способ решения этой задачи связан с использованием магнийорганических соединений и может быть проиллюстрирован схемой:



Задача 47. Напишите схему превращений, с помощью которой из 3,3,3-трихлорпропена можно получить 3-гидроксипропановую кислоту. Укажите условия проведения реакций.

Решение. Хлороводород присоединяется к 3,3,3-трихлорпропену против правила Марковникова за счет -/ε- эффекта группы CCl₃:



Гидролиз образующегося тетрахлорпроизводного водным раствором KOH дает (после подкисления) гидроксикислоту:



Задача 48. Уксусную кислоту массой 5,40 г поместили в сосуд объемом 4,50 л и нагрели до температуры 200 °C. Давление паров при этом составило 43,7 кПа. Определите число молекул димера уксусной кислоты в газовой фазе.

Решение. В парах уксусная кислота находится частично в виде димеров, а частично в виде отдельных молекул: X моль x/2 моль 2CH₃COOH → (CH₃COOH)₂

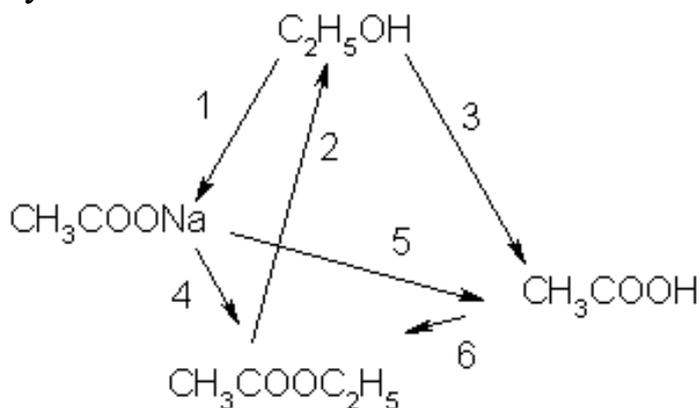
Исходное количество уксусной кислоты: $v(\text{CH}_3\text{COOH}) = m/M = 5,4 / 60 = 0,09$ моль. Пусть в реакцию димеризации вступило x моль CH₃COOH, тогда образовалось x/2 моль димера (CH₃COOH)₂ и осталось (0,09 - x) моль CH₃COOH. Общее количество веществ в газовой фазе равно:

$$v = PV / (RT) = 43,7 * 4,50 / (8,31 * 473) = 0,05 = x/2 + (0,09 - x),$$

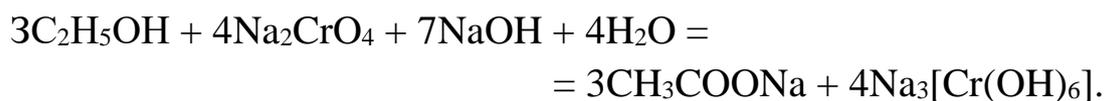
откуда x = 0,08 моль. Число молекул димера уксусной кислоты в газовой фазе равно; $N[(\text{CH}_3\text{COOH})_2] = v * N_A = 0,08 / 2 * 6,02 * 10^{23} = 2,408 * 10^{22}$.

Ответ. $2,408 * 10^{22}$ молекул (CH₃COOH)₂.

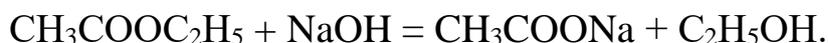
Задача 49. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей схеме:



Решение. 1) Этанол окисляется до ацетата натрия хроматом натрия в щелочном растворе:



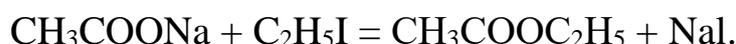
2) Этилацетат гидролизуется под действием щелочей:



3) Этанол окисляется до уксусной кислоты дихроматом калия в кислом растворе:

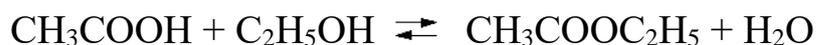


4) Этилацетат можно получить из ацетата натрия действием этилиодида:



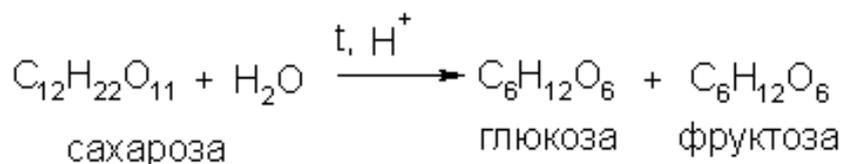
5) Уксусная кислота — слабая, поэтому сильные кислоты вытесняют ее из ацетатов: $\text{CH}_3\text{COONa} + \text{HCl} = \text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaCl}$

6) Сложный эфир образуется при нагревании уксусной кислоты с этанолом в присутствии серной кислоты:

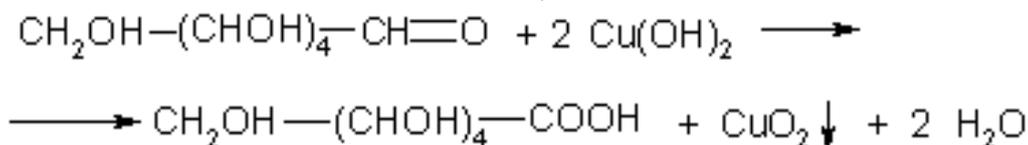


Задача 50. С помощью каких реакций можно осуществить следующие превращения: сахароза \rightarrow глюкоза \rightarrow глюконовая кислота?

Решение. Сахароза гидролизуется при нагревании в подкисленном растворе:



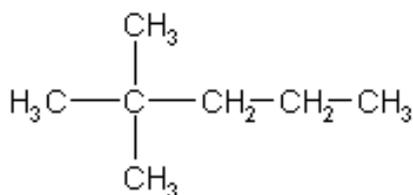
Глюкоза окисляется свежеосажденным гидроксидом меди (II) с образованием глюконовой кислоты ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_7$):



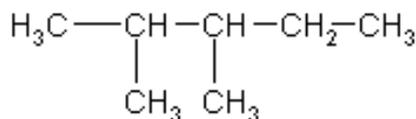
Задача 51. Напишите структурные формулы всех алканов с пятью атомами углерода в главной цепи, плотность паров которых по водороду равна 50. Назовите их по систематической номенклатуре.

Решение. Молярная масса алканов равна: $M(\text{C}_n\text{H}_{2n+2}) = 2 \cdot 50 = 100$ г/моль, откуда $n = 7$. Из 7 атомов углерода 5 составляют главную цепь,

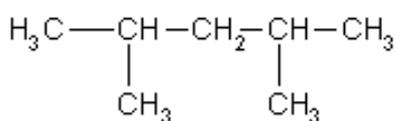
а два входят в состав заместителей: двух групп $-\text{CH}_3$ или одной группы $-\text{C}_2\text{H}_5$. Две группы $-\text{CH}_3$ могут находиться в следующих положениях при главной цепи: 2,2-; 2,3-; 2,4-; 3,3-.



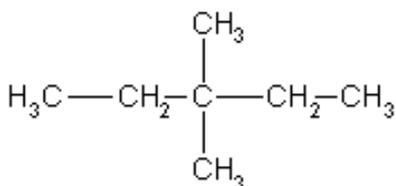
2.2-диметилпентан



2.3-диметилпентан

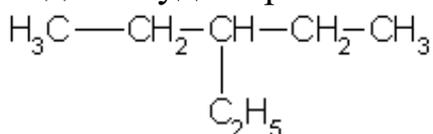


2.4-диметилпентан



3.3-диметилпентан

Одна группа $-\text{C}_2\text{H}_5$ может находиться только в положении 3. В противных случаях она войдет в состав главной цепи, и длина последней будет превышать пять атомов углерода:



3-этилпентан.

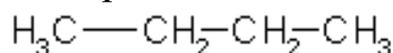
Ответ. 5 изомеров состава C_7H_{16} .

Задача 52. Углеводород имеет элементный состав: 82,76% углерода и 17,24% водорода (по массе). При хлорировании (радикальном) углеводород образует два изомерных монохлорида -первичный и третичный. Определите строение исходного углеводорода.

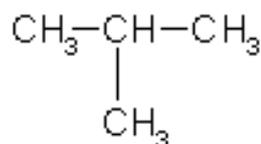
Решение. Пусть формула углеводорода - C_xH_y ($M = 12x+y$). Массовая доля водорода в одном моле этого вещества равна:

$$\omega(\text{H}) = y/(12x+y) = 0,1724$$

откуда, $y = 2,5x$. Это означает, что простейшая формула углеводорода C_2H_6 . Ей соответствует истинная формула C_4H_{10} . Существует два углеводорода состава C_4H_{10} :

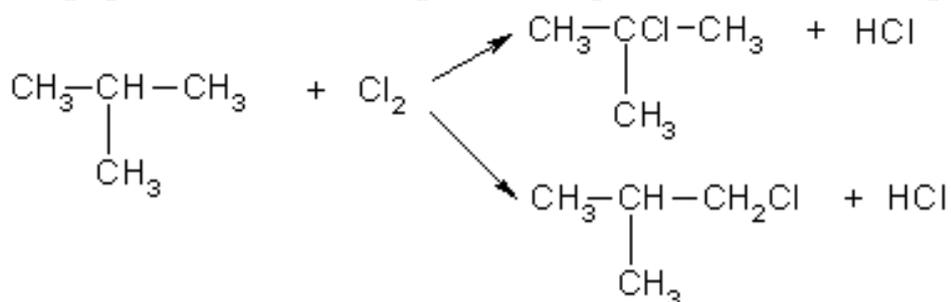


Бутан



2-метилпропан

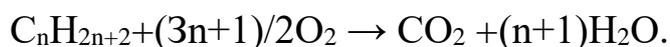
Третичные атомы углерода есть только в одном из этих двух изомеров, в 2-метилпропане, поэтому только 2-метилпропан при хлорировании может образовать третичный алкилхлорид:



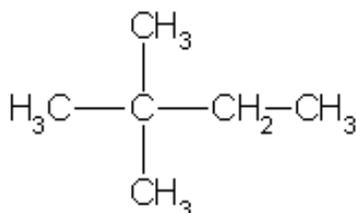
Ответ. 2-метилпропан.

Задача 53. Газ, образующийся при полном сгорании 0,1 моль предельного углеводорода, пропустили через избыток известковой воды, при этом выпало 60 г осадка. Определите молекулярную формулу и строение предельного углеводорода, если известно, что он содержит один четвертичный атом углерода.

Решение. При сгорании одного моля углеводорода, содержащего n атомов углерода, образуется n моль CO_2 :



При пропускании CO_2 через известковую воду образуется карбонат кальция: $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3\downarrow + \text{H}_2\text{O}$. $\nu(\text{CaCO}_3) = 60/100 = 0,6$ моль = $\nu(\text{CO}_2)$. При сгорании 0,1 моль $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ выделилось 0,6 моль CO_2 , следовательно $n = 6$. Молекулярная формула углеводорода - C_6H_{14} . Из пяти углеводородов состава C_6H_{14} четвертичный атом углерода есть только в 2,2-диметилбутане:



Ответ. C_6H_{14} - 2,2-диметилбутан.

Задача 54. При прокаливании смеси массой 49г, состоящей из ацетата калия и избытка гидроксида калия, выделился газ, прореагировавший при освещении с парами брома. В результате последней реакции образовалось 25,3 г трибромметана. Выход трибромметана составил 50% от теоретического. Найдите массовые доли веществ в исходной смеси.

Решение. При прокаливании исходной смеси происходит реакция:
 $\text{CH}_3\text{COOK} + \text{KOH} = \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{CH}_4$. Выделяющийся метан реагирует при освещении с парами брома:

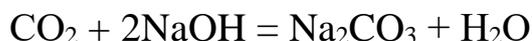


$M/(\text{CHBr}_3) = 253$ г/моль, $M(\text{CH}_3\text{COOK}) = 98$ г/моль. Трибромметана образовалось $25,3/253 = 0,1$ моль. С учетом 50%-ного выхода в реакцию бромирования вступило $0,1/0,5 = 0,2$ моль метана. Следовательно, в первую реакцию вступило 0,2 моль CH_3COOK (KOH - в избытке) массой $0,2 \cdot 98 = 19,6$ г. Массовая доля ацетата калия в исходной смеси равна: $\omega(\text{CH}_3\text{COOK}) = 19,6/49 = 0,4$, или 40%. Тогда массовая доля KOH равна 0,6 или 60%.

Ответ. 40% CH_3COOK , 60% KOH .

Задача 55. При пропускании 11,2 л смеси метана, оксида углерода (IV) и оксида углерода (II) через раствор гидроксида натрия, взятый в избытке, объем исходной смеси уменьшился на 4,48 л (н.у.). Для полного сгорания оставшейся смеси потребовалось 6,72 л (н.у.) кислорода. Определите состав исходной смеси (в % по объему).

Решение. При пропускании смеси через раствор щелочи поглощается только оксид углерода (IV):



Объем поглощенного CO_2 составляет 4,48 л. Следовательно, $v(\text{CO}_2) = 4,48/22,4 = 0,2$ моль. После поглощения CO_2 объем смеси составил $11,2 - 4,48 = 6,72$ л, что соответствует 0,3 моль. Оставшиеся газы сгорают по уравнениям:

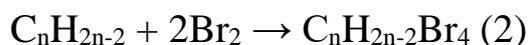
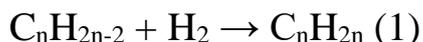


Пусть в смеси было x моль CH_4 и y моль CO , тогда на сгорание CH_4 израсходовано $2x$ моль O_2 , а на сгорание CO — $y/2$ моль O_2 ; всего израсходовано $6,72/22,4 = 0,3$ моль O_2 . Имеем систему: $x + y = 0,32$
 $2x + y/2 = 0,3$ Отсюда $x = 0,1$, $y = 0,2$. Значит, в исходной смеси было 0,1 моль CH_4 (2,24 л, или 20%), 0,2 моль CO (4,48 л. или 40%) и 0,2 моль CO_2 (4,48 л или 40%).

Ответ. 20% CH_4 , 40% CO , 40% CO_2 .

Задача 56. Какой объем водорода потребуется для каталитического гидрирования одной двойной связи диенового углеводорода ($\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$) массой 5,4 г, если на бромирование такого же количества углеводорода до тетрабромида ($\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{Br}_4$) пошло 32 г брома. Каков состав углеводорода? Напишите все возможные изомеры.

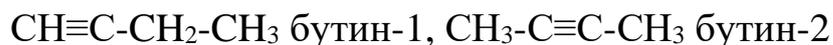
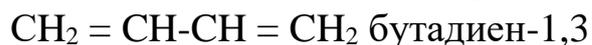
Решение. Запишем уравнения реакций каталитического гидрирования и бромирования алкадиена в общем виде:



Молярная масса брома (молекулярная масса одного моль брома), вычисленная по таблице химических элементов Д.И. Менделеева: $M(Br_2) = 160$ г/моль. Тогда, зная массу брома (32 г по условию задачи), можно вычислить количество вещества брома:

$$v(Br_2) = m(Br_2)/M(Br_2), \quad v(Br_2) = 32/160 = 0,2 \text{ моль.}$$

По уравнению 2, 5,4 Г углеводорода – это 0,1 моль, а на гидрирование одной двойной связи его необходимо 0,1 моль водорода или $0,1 \times 22,4 = 2,24$ л водорода. Молярная масса углеводорода: $M(C_nH_{2n-2}) = m(C_nH_{2n-2})/v(C_nH_{2n-2})$, $M(C_nH_{2n-2}) = 5,4/0,1 = 54$ г/моль. Значит, искомым углеводород – это бутадиен. Для бутадиена характерны следующие изомеры: $CH_2 = C = CH-CH_3$ бутадиен-1,2,



Ответ. Объем водорода – 2,24 л. Бутадиен.

Задача 57. Плотность алкадиена при н.у. равна 2,41г/л. Выведите молекулярную формулу алкадиена.

Решение. Известно, что количество вещества можно найти двумя способами: $v = m/M$ или $v = V/V_m$. Составим пропорцию, из которой можно выразить молярную массу вещества: $M = (m \times V_m)/V = \rho \times V_m$.

Найдем молярную массу (массу одного моль) алкадиена с использованием формулы, выведенной выше:

$$M = 2,41 \times 22,4 = 54 \text{ г/моль.}$$

Общая формула алкодиенов — C_nH_{2n-2} . Выразим молярную массу алкадиена через эту формулу: $M = 12n + 2n - 2 = 14n - 2$.

$$\text{Приравняем выражения для молярных масс: } 14n - 2 = 54 \quad n = 4$$

Следовате алкадиена C_4H_6 . Ответ: формула алкадиена C_4H_6 .

Задача 58. Относительная плотность паров циклоалкана по азоту равна 5. Определите формулу циклоалкана и назовите его.

Решение. Пусть формула циклоалкана C_xH_y . Рассчитаем молекулярную массу циклоалкана с использованием значения его относительной плотности паров по азоту: $M(C_xH_y) = D(N_2) \times M(N_2) =$

$5 \times 28 = 140$. Формула циклоалканов в общем виде – C_nH_{2n} , выведем формулу для вычисления молекулярной массы циклоалкана с использованием общей формулы: $M(C_nH_{2n}) = 12n + 2n = 14n$. Приравняем полученные значения молекулярных масс: $14n = 140$; $n = 10$. Следовательно, формула циклоалкана – $C_{10}H_{20}$, это циклодекан.

Ответ: Формула циклоалкана – $C_{10}H_{20}$, это циклодекан.

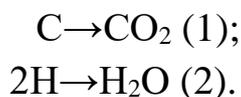
Задача 59. 1,875 г органического соединения при н.у. занимает объем, равный 1 л. При сжигании 4,2 г этого вещества образуется 13,2 г углекислого газа и 5,4 г воды. Определите формулу органического соединения.

Решение. Количество вещества газообразного соединения можно определить с использованием следующих формул:

$$n = m/M; \quad n = V/V_m.$$

Приравняем правые части записанных выше формул и выразим молярную массу: $M = m \times V_m / V$. Тогда молярная масса органического соединения будет равна: $M = 1,875 \times 22,4 / 1 = 42$ г/моль.

При сжигании органических веществ углерод преобразуется в углекислый газ, а водород – в воду. Составим пропорции:



Согласно 1 уравнению $n(C):n(CO_2) = 1:1$, следовательно $n(C) = n(CO_2) = 5,4 / 18 \times 2 = 0,3$ моль. Масса углерода будет равна 3,6 г. Согласно 2 уравнению $n(H):n(H_2O) = 2:1$, следовательно $n(H) = 2 \times n(H_2O) = 13,2 / 44 = 0,6$ моль. Масса углерода будет равна 0,6 г. Проверим наличие кислорода в составе органического соединения: $m(O_2) = m - m(C) - m(H) = 4,2 - 3,6 - 0,6 = 0$ г.

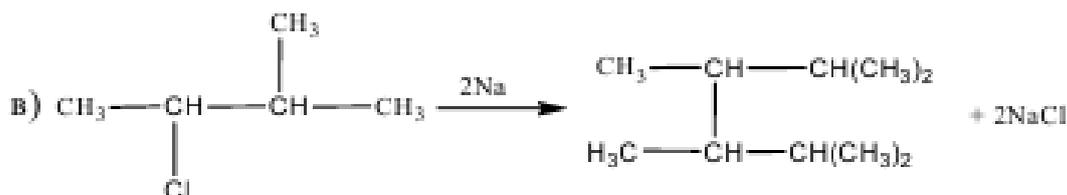
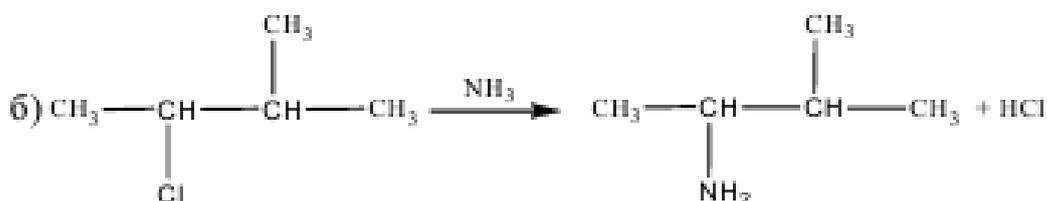
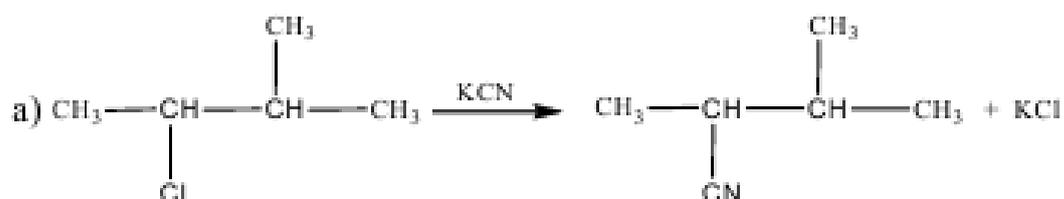
Следовательно, в составе органического соединения нет кислорода. Составим пропорцию: $n(C):n(H) = 0,3:0,6 = 1:2$.

Следовательно, формула CH_2 . Молярная масса – 14 г/моль, однако, известно (см. вычисления выше), что истинная молярная масса вещества 42 г/моль. Тогда: $M(C_xH_y) / M(CH_2) = 42 / 14 = 3$. Истинная формула углеводорода – C_3H_6 . Ответ: Формула углеводорода – C_3H_6 .

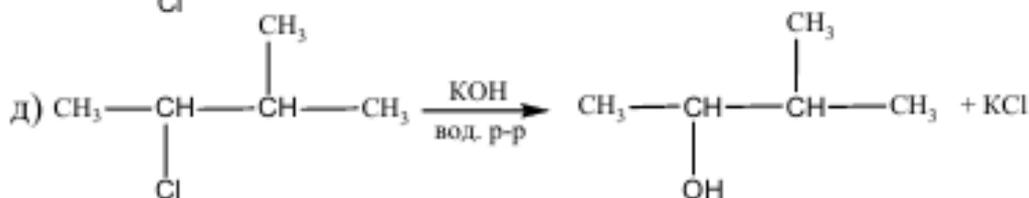
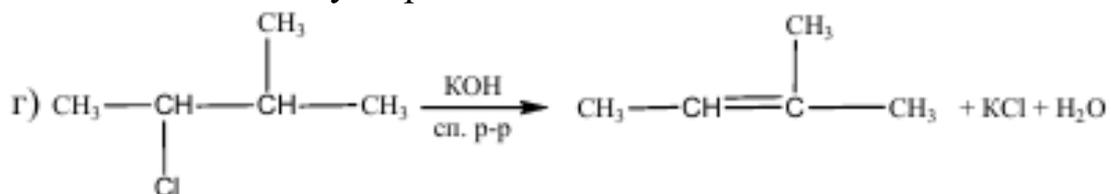
Задача 60. Напишите для 2-хлор-3-метил-бутана реакции со следующими веществами: а) цианистый калий; д) водный раствор KOH; б) аммиак; е) нитрит серебра; в) металлический натрий; ж)

метилат натрия; г) спиртовой раствор KOH; з) ацетат серебра;

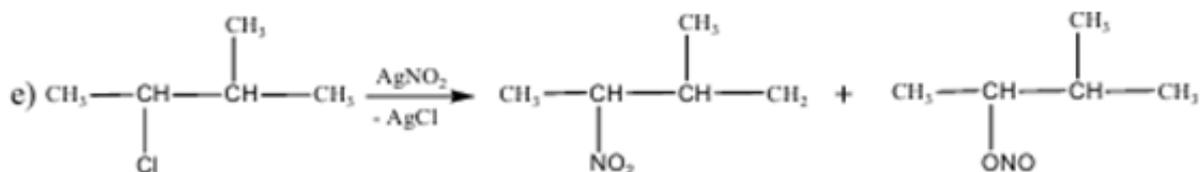
Решение. Под действием спиртового раствора гидроксида калия в галогеналканах происходит замена галогена на гидроксильную группу с образованием спирта, под действием спиртового раствора гидроксида калия – отщепление гидрогалогенида с образованием алкена.

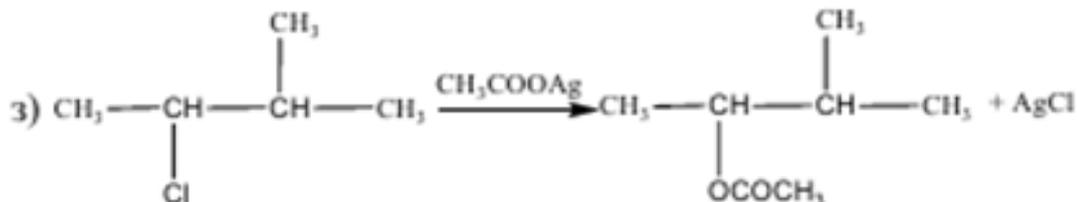


Согласно правилу Зайцева отщепление водорода происходит от наиболее замещенного углерода:



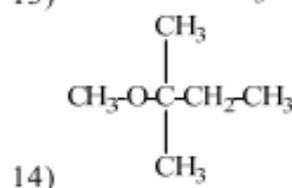
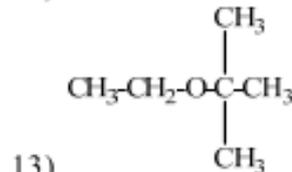
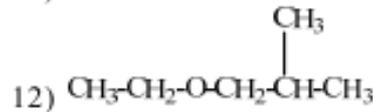
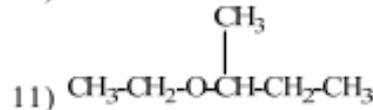
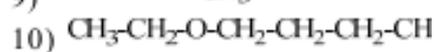
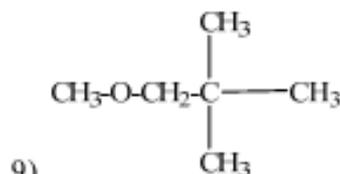
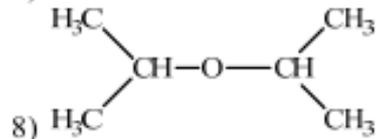
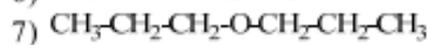
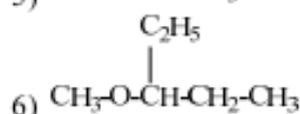
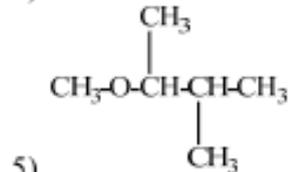
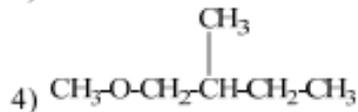
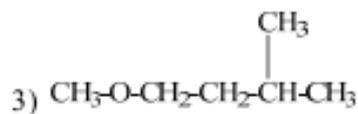
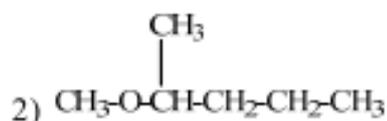
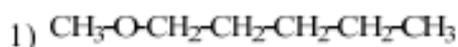
Реакция галогеналканов с нитритом серебра приводит к образованию нитро- и нитритпроизводным алканов:





Задача 61. Напишите все структурные изомеры простого эфира состава $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$. Приведите реакции получения одного из изомеров симметричного строения различными способами.

Решение. Структурные изомеры простого эфира отличаются только строением углеводородных радикалов.



Задача 62. При пропускании алкена через избыток раствора перманганата калия масса выпавшего осадка оказалась в 2,07 раза больше массы алкена. Установите формулу алкена.

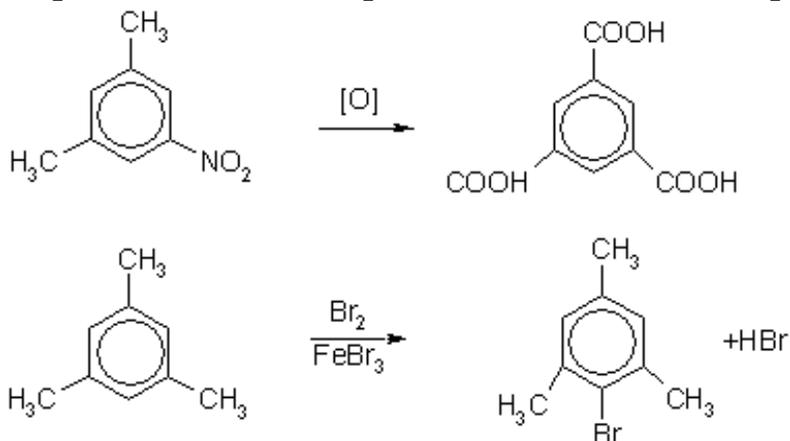
Решение. Алкены окисляются водным раствором перманганата калия по общему уравнению:



Из 3 моль алкена (массой $3 \cdot (12n + 2n) = 42n$) образуется 2 моль MnO_2 (массой $2 \cdot 87 = 174$ г). По условию задачи $42n - 2,07 = 174$, откуда $n = 2$. Искомый алкен — этилен. C_2H_4 . Ответ. C_2H_4 .

Задача 63. Определите строение ароматического углеводорода состава C_9H_{12} , если известно, что при его окислении перманганатом калия образуется бензолтрикарбоновая кислота, а при бромировании в присутствии $FeBr_3$ — только одно монобромпроизводное.

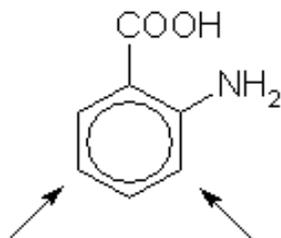
Решение. Так как углеводород C_9H_{12} при окислении перманганатом калия образует трикарбоновую кислоту, то он должен иметь три метильные группы. По условию задачи, при бромировании образуется только одно монобромпроизводное. Следовательно, углеводород построен симметрично, это 1,3,5-триметилбензол. Схемы реакций:



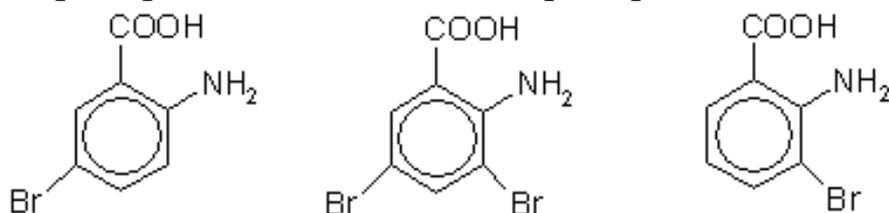
Задача 64. При действии бромной воды на антраниловую (2-аминобензойную) кислоту получена смесь моно- и дибромпроизводных. Напишите структурные формулы каждого из полученных изомеров.

Решение. Аминогруппа NH_2 — ориентант 1-го рода (орто-пара-ориентант), а карбоксильная группа $COOH$ — ориентант 2-го рода (мета-ориентант). В молекуле 2-аминобензойной кислоты оба эти

заместителя действуют согласованно и направляют последующее замещение в одни и те же положения, которые обозначены стрелками:

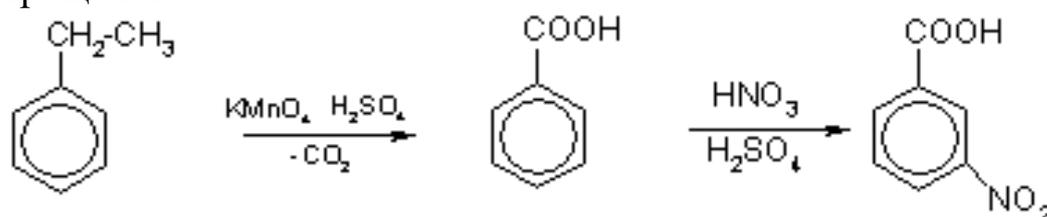


При бромировании атомы брома замещают атомы водорода в положениях, отмеченных стрелками. При этом образуются два монобромпроизводных и одно дибромпроизводное:



Задача 65. Предложите схему получения 3-нитробензойной кислоты из этилбензола в две стадии. Укажите условия реакций.

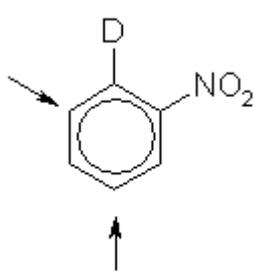
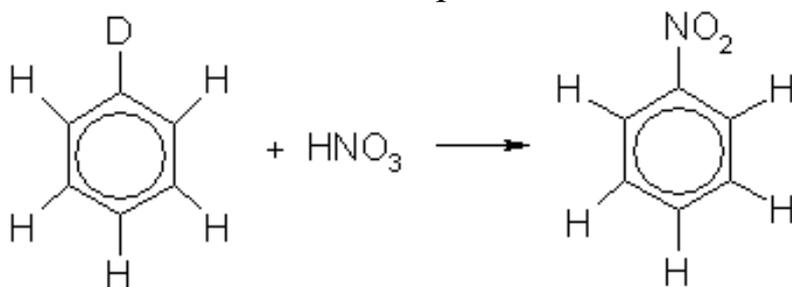
Решение. Карбоксильная группа COOH — мета-ориентант, поэтому при нитровании бензойной кислоты образуется 3-нитробензойная кислота. Нитрование проводится концентрированной азотной кислотой в присутствии концентрированной серной кислоты. Бензойную кислоту можно получить из этилбензола действием подкисленного раствора перманганата калия. Схема указанных превращений



Задача 66. Выход нитробензола при нитровании монодейтеро бензола равен $\approx 17\%$. Как изменится значение выхода продукта замещения дейтерия на нитрогруппу, если в орто-положение к дейтерию ввести нитрогруппу? Напишите уравнения упомянутых реакций.

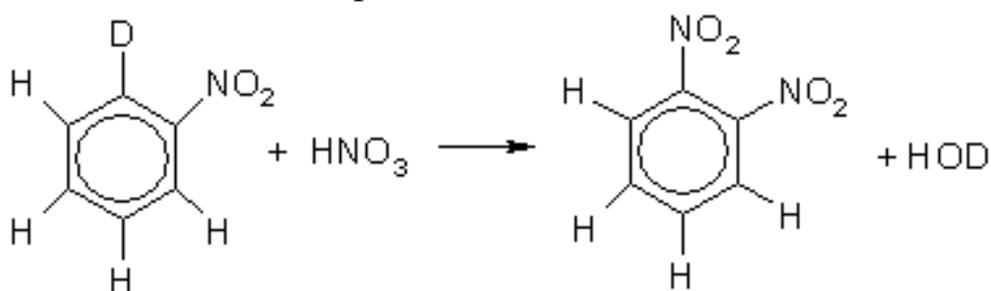
Решение. При нитровании монодейтеробензола C₆H₅D на нитрогруппу с почти равной вероятностью может замещаться любой

из пяти атомов водорода или атом дейтерия, поэтому $\alpha \approx 17\%$.
Уравнение замещения дейтерия имеет вид:



Если в орто-положение к дейтерию ввести нитрогруппу, которая является мета-ориентантом, то нитрование пойдет преимущественно в следующие положения (указаны стрелочками):

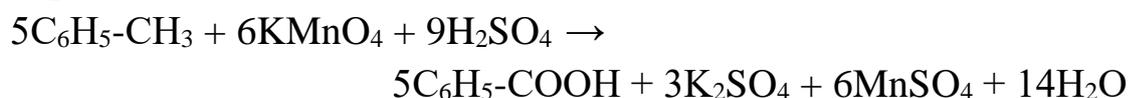
Выход продукта замещения дейтерия на нитрогруппу по уравнению уменьшится, поскольку орто-положение, в котором находится



дейтерий по отношению к нитрогруппе, не является благоприятным для нитрования.

Задача 67. При окислении смеси бензола и толуола подкисленным раствором перманганата калия при нагревании получено 8,54 г одноосновной органической кислоты. При взаимодействии этой кислоты с избытком водного раствора гидрокарбоната натрия выделился газ, объем которого в 19 раз меньше объема такого же газа, полученного при полном сгорании исходной смеси углеводородов. Определите массы веществ в исходной смеси.

Решение. Перманганатом калия окисляется только толуол, при этом образуется бензойная кислота:



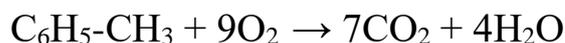
$$v(\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}) = 8,54/122 = 0,07 \text{ моль} = v(\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3).$$

При взаимодействии бензойной кислоты с гидрокарбонатом натрия выделяется CO_2 :



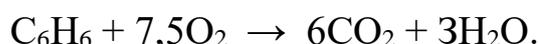
$$\nu(\text{CO}_2) = \nu(\text{C}_6\text{H}_5\text{-COOH}) = 0,07 \text{ моль}.$$

При сгорании смеси углеводородов образуется $0,07 \cdot 19 = 1,33$ моль CO_2 . Из этого количества при сгорании толуола по уравнению



образуется $0,07 \cdot 7 = 0,49$ моль CO_2 .

Остальные $1,33 - 0,49 = 0,84$ моль CO_2 образуются при сгорании бензола:

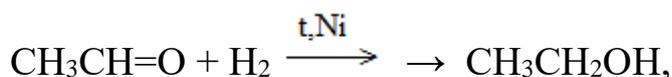


$\nu(\text{C}_6\text{H}_6) = 0,84/6 = 0,14$ моль. Массы веществ в смеси равны: $m(\text{C}_6\text{H}_6) = 0,14 \cdot 78 = 10,92$ г, $m(\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3) = 0,07 \cdot 92 = 6,48$ г.

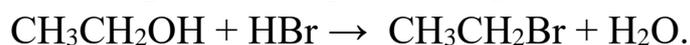
Ответ. 10,92г бензола, 6,48 г толуола.

Задача 68. Как в две стадии из уксусного альдегида получить бромэтан?

Решение. Уксусный альдегид можно восстановить водородом до этанола:



а этанол обработать бромоводородной кислотой:



Задача 69. Соединение состава $\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_2$ с неразветвленным углеродным скелетом нагрели с водным раствором гидроксида натрия и получили органическое соединение, которое при окислении гидроксидом меди (II) превратилось в соединение состава $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$. Определите строение исходного соединения.

Решение. Если бы два атома хлора находились у разных атомов углерода, то при обработке щелочью мы получили бы двухатомный спирт, который не окисляется $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Если бы два атома хлора находились при одном атоме углерода в середине цепи, то при обработке щелочью мы получили бы кетон, который не окисляется $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Следовательно, искомое вещество - 1,1-дихлорбутан, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCl}_2$. При щелочном гидролизе этого вещества образуется бутановый (масляный) альдегид:

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CHCl}_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{O} + 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$,
 который окисляется гидроксидом меди (II) до бутановой (масляной) кислоты:



Ответ. 1,1-дихлорбутан.

Задача 70. Для каталитического гидрирования 17,8 г смеси муравьиного и уксусного альдегидов до соответствующих спиртов потребовалось 11,2 л водорода (н.у.). Определите массовые доли альдегидов в смеси.

Решение. Пусть в смеси находилось x моль HCHO и y моль CH_3CHO . тогда масса смеси равна: $30x + 44y = 17,8$ г. Для полного гидрирования смеси по уравнениям



требуется $(x+y)$ моль водорода, или $11,2/22,4 = 0,5$ моль. Решая систему двух уравнений для x и y , находим: $x = 0,3$, $y = 0,2$.

Массовые доли альдегидов в смеси равны:

$$\nu(\text{HCHO}) = 0,3 \cdot 30 / 17,8 = 0,506, \text{ или } 50,6 \%,$$

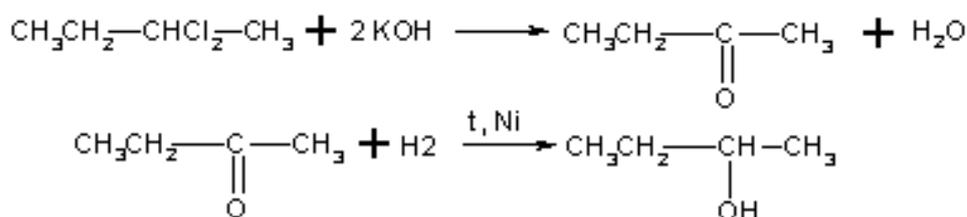
$$\nu(\text{CH}_3\text{CHO}) = 0,2 \cdot 44 / 17,8 = 0,494, \text{ или } 49,4 \%.$$

Ответ. 50,6 % муравьиного альдегида, 49,4 % уксусного альдегида.

Задача 71. Определите структурную формулу соединения, если известно, что оно состоит из 37,7 % С, 6,3 % Н и 56,0 % Cl (по массе). 6,35 г паров этого соединения занимают объем 1,12 л (н.у.). При гидролизе этого соединения образуется вещество, состоящее из С, Н, О, а при восстановлении последнего образуется вторичный спирт.

Решение. В объеме 1,12 л содержится $1,12/22,4 = 0,05$ моль данного вещества. Его молярная масса равна $6,35/0,05 = 127$ г/моль. В одном моле вещества содержится $127 - 0,56 = 71$ г Cl (два моля), $127 - 0,377 = 48$ г С (четыре моля) и $127 - 0,063 = 8$ г Н (восемь молей). Формула вещества - $\text{C}_4\text{H}_8\text{Cl}_2$.

Уравнения реакций:



Вторичные спирты образуются при восстановлении кетонов, следовательно при гидролизе $C_4H_8Cl_2$ образуется кетон. Это означает, что два атома хлора находятся при одном атоме углерода в середине цепи. Искомое вещество - 2,2-дихлорбутан, $CH_3-CH_2-CCl_2-CH_3$.

Ответ. 2,2-дихлорбутан, $CH_3-CH_2-CCl_2-CH_3$.

Задача 72. К 1,17 г смеси пропанола-1 и неизвестного альдегида добавили аммиачный раствор 5,80 г оксида серебра и слегка нагрели. Выпавший при этом осадок отфильтровали, а непрореагировавший оксид серебра перевели в хлорид серебра, масса которого оказалась равной 2,87 г. Определите строение взятого альдегида, если молярное отношение альдегида к спирту в исходной смеси равно 3:1.

Решение. С оксидом серебра в аммиачном растворе реагирует только альдегид:

$$RCH=O + Ag_2O \xrightarrow{NH_3} RCOOH + 2Ag \downarrow$$

Непрореагировавший Ag_2O перевели в $AgCl$ действием избытка соляной кислоты: $Ag_2O + 2HCl = 2AgCl + H_2O$.

$\nu(AgCl) = 2,87/143,5 = 0,02$ моль.

В эту реакцию вступило $0,02/2 = 0,01$ моль Ag_2O , а всего было $5,8/232 = 0,025$ моль Ag_2O ; следовательно, в реакцию с альдегидом вступило $0,025 - 0,01 = 0,015$ моль Ag_2O . $\nu(RCH=O) = \nu(Ag_2O) = 0,015$ моль.

Пропанола-1 в смеси было в 3 раза меньше, чем альдегида: $\nu(CH_3CH_2CH_2OH) = 0,015/3 = 0,005$ моль.

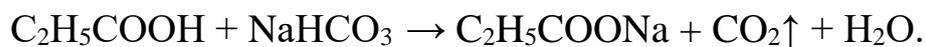
Масса пропанола-1 равна $0,005 \cdot 60 = 0,3$ г, а общая масса смеси - 1,17 г, следовательно масса альдегида равна $1,17 - 0,3 = 0,87$ г.

Молярная масса альдегида: $M(RCH=O) = 0,87/0,015 = 58$ г/моль, что соответствует уксусному альдегиду $CH_3-CH=O$.

Ответ. Уксусный альдегид, $CH_3-CH=O$.

Задача 73. Имеется 148 г смеси двух органических соединений одинакового состава $C_3H_6O_2$. Определите строение этих соединений и их массовые доли в смеси, если известно, что одно из них при взаимодействии с избытком гидрокарбоната натрия выделяет 22,4 л (н.у.) оксида углерода (IV), а другое не реагирует с карбонатом натрия и аммиачным раствором оксида серебра, но при нагревании с водным раствором гидроксида натрия образует спирт и соль кислоты.

Решение. Известно, что оксид углерода (IV) выделяется при взаимодействии карбоната натрия с кислотой. Кислота состава $C_3H_6O_2$ может быть только одна - пропионовая, CH_3CH_2COOH .



По условию, выделилось 22,4 л CO_2 , что составляет 1 моль, значит кислоты в смеси также было 1 моль. Молярная масса исходных органических соединений равна: $M(C_3H_6O_2)=74$ г/моль, следовательно 148 г составляют 2 моль.

Второе соединение при гидролизе образует спирт и соль кислоты, значит это - сложный эфир: $RCOOR' + NaOH \rightarrow RCOONa + R'OH$.

Составу $C_3H_6O_2$ отвечают два сложных эфира: этилформиат $HCOOC_2H_5$ и метилацетат CH_3COOCH_3 . Эфиры муравьиной кислоты реагируют с аммиачным раствором оксида серебра, поэтому первый эфир не удовлетворяет условию задачи. Следовательно, второе вещество в смеси — метилацетат.

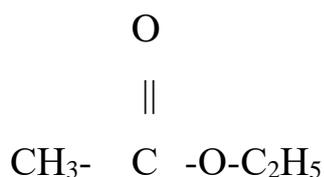
Поскольку в смеси было по одному молю соединений с одинаковой молярной массой, то их массовые доли равны и составляют 50%.

Ответ. 50 % CH_3CH_2COOH , 50 % CH_3COOCH_3 .

Задача 74. Относительная плотность паров сложного эфира по водороду равна 44. При гидролизе этого эфира образуются два соединения, при сгорании равных количеств которых образуются одинаковые объемы углекислого газа (при одинаковых условиях). Приведите структурную формулу этого эфира.

Решение. Общая формула сложных эфиров, образованных предельными спиртами и кислотами, - $C_nH_{2n}O_2$. Значение n можно определить из плотности по водороду: $M(C_nH_{2n}O_2) = 14n + 32 = 44 \cdot 2 = 88$ г/моль, откуда $n = 4$, то есть эфир содержит 4 атома углерода. Поскольку при сгорании спирта и кислоты, образующихся при гидролизе эфира, выделяются равные объемы углекислого газа, то кислота и спирт содержат одинаковое число атомов углерода, по два.

Таким образом, искомый эфир образован уксусной кислотой и этанолом и называется этилацетат:



Ответ. Этилацетат, $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$.

Задача 75. При гидролизе сложного эфира, молярная масса которого равна 130 г/моль, образуются кислота А и спирт Б. Определите строение эфира, если известно, что серебряная соль кислоты содержит 59,66 % серебра по массе. Спирт Б не окисляется дихроматом натрия и легко реагирует с хлороводородной кислотой с образованием алкилхлорида.

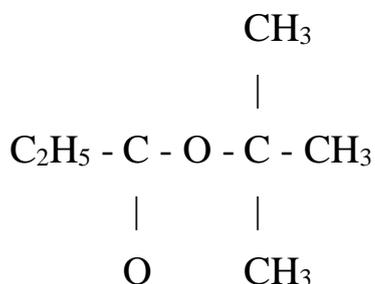
Решение. Сложный эфир имеет общую формулу RCOOR' .

Известно, что серебряная соль кислоты, RCOOAg , содержит 59,66% серебра, следовательно молярная масса соли равна: $M(\text{RCOOAg}) = M(\text{Ag})/0,5966 = 181$ г/моль, откуда $M(\text{R}) = 181 - (12 + 2 \cdot 16 + 108) = 29$ г/моль.

Этот радикал - этил, C_2H_5 , а сложный эфир был образован пропионовой кислотой: $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOR}'$.

Молярная масса второго радикала равна: $M(\text{R}') = M(\text{C}_2\text{H}_5\text{COOR}') - M(\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}) = 130 - 73 = 57$ г/моль.

Этот радикал имеет молекулярную формулу C_4H_9 . По условию, спирт $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ не окисляется $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ и легко реагирует с HCl следовательно, этот спирт - третичный, $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$. Таким образом, искомый эфир образован пропионовой кислотой и трет-бутанолом и называется трет-бутилпропионат:

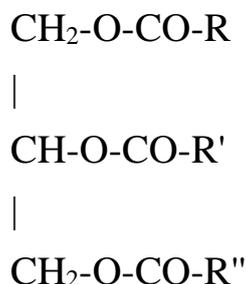


Ответ. Трет-бутилпропионат.

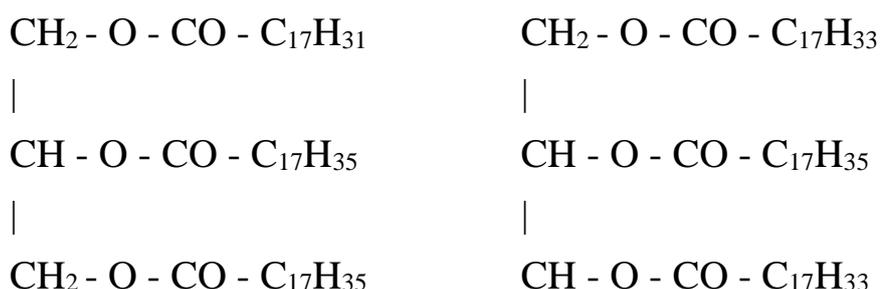
Задача 76. Напишите две возможные формулы жира, имеющего в молекуле 57 атомов углерода и вступающего в реакцию с иодом в

соотношении 1:2. В составе жира имеются остатки кислот с четным числом углеродных атомов.

Решение. Общая формула жиров:



где R, R', R'' - углеводородные радикалы, содержащие нечетное число атомов углерода (еще один атом из кислотного остатка входит в состав группы-CO-). На долю трех углеводородных радикалов приходится $57 - 6 = 51$ атом углерода. Можно предположить, что каждый из радикалов содержит по 17 атомов углерода. Поскольку одна молекула жира может присоединить две молекулы иода, то на три радикала приходится две двойные связи или одна тройная. Если две двойные связи находятся в одном радикале, то в состав жира входят остаток линолевой кислоты (R = C₁₇H₃₁) и два остатка стеариновой кислоты (R' = R'' = C₁₇H₃₅). Если две двойные связи находятся в разных радикалах, то в состав жира входят два остатка олеиновой кислоты (R = R' = C₁₇H₃₃) и остаток стеариновой кислоты (R'' = C₁₇H₃₅). Возможные формулы жира:

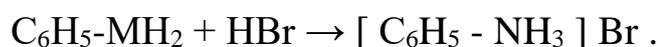


Задача 77. Каким образом можно осуществить превращения: нитробензол → анилин → бромид фениламмония? Приведите уравнения реакций.

Решение. Нитробензол восстанавливается в анилин под действием различных восстановителей, например сульфида аммония (реакция Зинина):



Анилин реагирует с сухим бромоводородом с образованием бромида фениламмония:



Задача 78. В результате прямой гидратации 112 м³ (н.у.) этилена получили 172,5 кг этилового спирта. Вычислите выход спирта (в %) от теоретического.

Решение: Выход продукта реакции от теоретически возможного определяется по формуле: $\eta = (m_{\text{практ.}} / m_{\text{теор.}}) * 100\%$ Теоретическое количество продукта рассчитывается по уравнению реакции: $m_{\text{теор.}} = \nu_{\text{теор.}} * M$.

Составим уравнение реакции: $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Из уравнения реакции следует, что $\nu_{\text{теор.}}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = \nu(\text{C}_2\text{H}_4)$.

1) Определим число моль этилена по формуле: $\nu = V / V_m$
 $\nu(\text{C}_2\text{H}_4) = 112 / 0,0224 = 5000$ (моль). $\nu_{\text{теор.}}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 5000$ (моль).

2) Определим выход спирта: $\eta = (172,5 * 100\%) / (5000 * 0,046) = 75\%$.

Ответ: $\eta = 75\%$.

Задача 79. Вычислите, какой объем (н.у.) этилена можно получить при каталитическом дегидрировании 1,5 т этана, если выход продукта реакции составляет 90% от теоретического.

Решение: Выход продукта реакции от теоретически возможного определим по формуле: $\eta = (V_{\text{практ.}} / V_{\text{теор.}}) * 100\%$.

Теоретический объем продукта рассчитывается по уравнению реакции: $V_{\text{теор.}} = \nu_{\text{теор.}} * V_m$.

Значит, $V_{\text{практ.}} = (V_{\text{теор.}} * \eta) / 100\% = (\nu_{\text{теор.}} * V_m * \eta) / 100\%$.
 Составим уравнение реакции: $\text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 \uparrow$

Из уравнения реакции следует, что $\nu_{\text{теор.}}(\text{C}_2\text{H}_4) = \nu(\text{C}_2\text{H}_6)$

1) $\nu = m / M$; $\nu(\text{C}_2\text{H}_6) = 1500 / 0,03 = 50000$ (моль).

$\nu_{\text{теор.}}(\text{C}_2\text{H}_4) = 50000$ (моль).

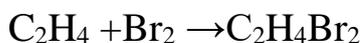
2) $V_{\text{практ.}}(\text{C}_2\text{H}_4) = (50000 * 0,0224 * 90) / 100 = 1008$ (м³).

Ответ: $V_{\text{практ.}}(\text{C}_2\text{H}_4) = 1008$ м³.

Задача 80. Смесь этана и этилена объемом 200 мл (нормальные условия) обесцветила бромную воду массой 25 г. Рассчитайте

объемную долю этанола в смеси, если массовая доля брома в бромной воде равна 3,2%.

Решение: С бромной водой легко взаимодействует только этилен с образованием 1,2 – дибромэтана:



Определяем массу и количество вещества молекулярного брома, содержащегося в бромной воде:

$$m(\text{Br}_2) = m \cdot \omega(\text{Br}_2)/100; \quad m(\text{Br}_2) = 25 \cdot 3,2/100 = 0,8 \text{ г.}$$

$$n(\text{Br}_2) = m(\text{Br}_2)/M(\text{Br}_2); \quad n(\text{Br}_2) = 0,8/160 = 0,005 \text{ моль.}$$

Из уравнения реакции следует

$$n(\text{C}_2\text{H}_4) = n(\text{Br}_2); \quad n(\text{C}_2\text{H}_4) = 0,005 \text{ моль.}$$

Вычисляем объем этилена при нормальных условиях:

$$V(\text{C}_2\text{H}_4) = n(\text{C}_2\text{H}_4) \cdot V_m; \quad V(\text{C}_2\text{H}_4) = 0,005 \cdot 22,4 = 0,112 \text{ л} = 112 \text{ мл.}$$

Рассчитываем объемную долю этилена в исходной газовой смеси:

$$\omega(\text{C}_2\text{H}_4) = V(\text{C}_2\text{H}_4)/V(\text{C}_{\text{смеси}}); \quad \omega(\text{C}_2\text{H}_4) = 112/200 = 0,56 \text{ или } 56\%.$$

Задача 81. Смесь бензола с циклогексеном массой 5 г обесцвечивает бромную воду массой 125 г (массовая доля брома 3,2%). Определите массу воды, которая образуется при сжигании в кислороде той же смеси массой 20 г

Решение: С бромной водой взаимодействует только один компонент смеси – циклогексен:



Определяем массу и количество вещества брома вступившего в реакцию: _

$$m(\text{Br}_2) = m(\text{бромной воды}) \cdot \omega(\text{Br}_2)/100;$$

$$m(\text{Br}_2) = 125 \cdot 3,2/100 = 4 \text{ г};$$

$$n(\text{Br}_2) = m(\text{Br}_2)/M(\text{Br}_2);$$

$$n(\text{Br}_2) = 4/160 = 0,025 \text{ моль.}$$

Вычисляем массу и массовую долю циклогексена (обозначаем его буквой Ц), вступившего в реакцию с бромом. Из уравнения реакции (а) следует $n(\text{Ц}) = n(\text{Br}_2); \quad n(\text{Ц}) = 0,025 \text{ моль.}$

Рассчитываем массу и массовую долю циклогексена в смеси:

$$m(\text{Ц}) = n(\text{Ц}) \cdot M(\text{Ц});$$

$$m(\text{Ц}) = 0,025 \cdot 82 = 2,05 \text{ г.}$$

$$\omega(\text{Ц}) = m(\text{Ц})/m \text{ смеси};$$

$$\omega(\text{Ц}) = 0,025/5 = 0,41$$

Массовая доля бензола (Б) в смеси двух веществ равна

$$\omega(\text{Б}) = 1 - \omega(\text{Ц});$$

$$\omega(\text{Б}) = 1 - 0,41 = 0,59.$$

Определяем массу и количество вещества бензола в образце смеси массой $m = 20$ г.

$$m^*(\text{Б}) = m * \omega(\text{Б});$$

$$m^*(\text{Б}) = 20 * 0,59 = 11,8 \text{ г};$$

$$n^*(\text{Б}) = m^*(\text{Б})/M(\text{Б});$$

$$n^*(\text{Б}) = 11,8/78 = 0,15 \text{ моль}.$$

Аналогично для циклогексена получаем: $m^*(\text{Ц}) = 8,2$ г и

$$n^*(\text{Ц}) = 0,1 \text{ моль}.$$

Составляем уравнения реакции горения бензола и циклогексена:



На основании уравнения реакции (б) записываем

$$n^*(\text{Б})/n(\text{H}_2\text{O}) = 2/6 = 1/3; \quad n(\text{H}_2\text{O}) = 3 n^*(\text{Б});$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = 3 * 0,15 = 0,45 \text{ моль}.$$

Используя уравнение реакции (в) находим $n(\text{H}_2\text{O}) = 5 n(\text{Ц});$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = 5 * 0,1 = 0,5 \text{ моль}.$$

Общее количество вещества воды, выделившейся при горении смеси массой 20 г, составляет $n(\text{H}_2\text{O}) = (0,45 + 0,5) = 0,95$ моль.

Вычисляем массу полученной воды:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = n(\text{H}_2\text{O}) * M(\text{H}_2\text{O});$$

$$m(\text{H}_2\text{O}) = 0,95 * 18 = 17,1 \text{ г}.$$

Задача 82. При сжигании углеводорода, количество вещества которого равно 0,1 моль, образовались оксид углерода (IV) объемом 6,72 л (нормальные условия) и вода массой 7,2 г. Определите формулу углеводорода.

Решение. Вычисляем количество вещества оксида углерода (IV), полученного при горении углеводорода:

$$n(\text{CO}_2) = V(\text{CO}_2) / V_m;$$

$$n(\text{CO}_2) = 6,72/22,4 = 0,3 \text{ моль}.$$

Количество вещества углерода, содержащегося в сожженном образце углеводорода, равно $n(\text{C}) = n(\text{CO}_2); \quad n(\text{C}) = 0,3 \text{ моль}.$

Рассчитываем количество вещества воды, полученной при сжигании углеводорода:

$$n(\text{H}_2\text{O}) = m(\text{H}_2\text{O})/M(\text{H}_2\text{O});$$
$$n(\text{H}_2\text{O}) = 7,2/18 = 0,4 \text{ моль.}$$

Определяем количество вещества водорода, содержащегося в образце углеводорода:

$$n(\text{H}) = 2n(\text{H}_2\text{O});$$
$$n(\text{H}) = 2 \cdot 0,4 = 0,8 \text{ моль.}$$

Таким образом, образец углеводорода количеством вещества 0,1 моль содержит 0,3 моль углерода и 0,8 моль водорода.

Следовательно, 1 моль углеводорода содержит 3 моль углерода и 8 моль водорода. Таким образом, формула углеводорода C_3H_8 .

Это пропан.

Задача 83. Органическое вещество имеет относительную плотность паров по водороду 46. Образец этого вещества массой 13,8 г сожгли, получив оксид углерода (IV) объемом 23,52 л (нормальные условия) и воду массой 10,8 г. Определите формулу органического вещества, учитывая, что оно является ароматическим.

Решение. Вычисляем молярную массу органического вещества (В), используя относительную плотность его паров по водороду:

$$M(\text{B}) = 2D_{\text{H}_2}; \quad M(\text{B}) = 2 \cdot 46 = 92 \text{ г/моль.}$$

Определяем количество вещества В, которое сожгли:

$$n(\text{B}) = m(\text{B})/M(\text{B}); \quad n(\text{B}) = 13,8/92 = 0,15 \text{ моль.}$$

Рассчитываем количество вещества образовавшегося оксида углерода (IV) CO_2 $n(\text{CO}_2) = V(\text{CO}_2)/V_m$; $n(\text{CO}_2) = 23,54/22,4 = 0,15 \text{ моль.}$

Вычисляем количество вещества углерода в сожженном веществе равно $n(\text{C}) = n(\text{CO}_2)$; $n(\text{C}) = 1,05 \text{ моль.}$

Вычисляем количество вещества воды и количество вещества атомного водорода в сожженном веществе:

$$n(\text{H}_2\text{O}) = m(\text{H}_2\text{O})/M(\text{H}_2\text{O}); \quad n(\text{H}_2\text{O}) = 10,8/18 = 0,6 \text{ моль.}$$

$$n(\text{H}) = 2n(\text{H}_2\text{O}); \quad n(\text{H}) = 2 \cdot 0,6 = 1,2 \text{ моль.}$$

Определяем массу атомных углерода и водорода:

$$m(\text{C}) = n(\text{C}) \cdot M(\text{C}); \quad m(\text{C}) = 1,05 \cdot 12 = 12,6 \text{ г.}$$

$$m(\text{H}) = n(\text{H}) \cdot M(\text{H}); \quad m(\text{H}) = 1,2 \cdot 1 = 1,2 \text{ г.}$$

$$m(\text{C}) + m(\text{H}) = (12,6 + 1,2) = 13,8 \text{ г.}$$

Сумма масс углерода и водорода равна массе сожженного вещества, следовательно, других элементов оно не содержит. Таким образом,

вещество В – ароматический углеводород, формулу которого можно представить в виде C_xH_y .

Определили, что образец C_xH_y , количество вещества которого равно 0,15 моль, содержит 1,05 моль С и 1,2 моль Н.

Вычисляем коэффициенты x и y .

$$x = n(C)/n(B);$$

$$x = 1,05/0,15 = 7;$$

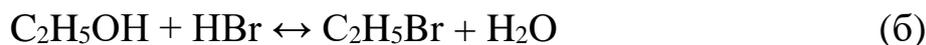
$$y = n(H)/n(B);$$

$$y = 1,2/0,15 = 8;$$

Формула ароматического углеводорода C_7H_8 или $C_6H_5 - CH_3$. Это толуол.

Задача 84. Этанол объемом 30 мл (плотностью 0,79 г/мл) нагрели с избытком бромида натрия и серной кислоты. Из реакционной среды выделили бромэтан массой 42,3 г. Определите массовую долю выхода бромэтана.

Решение. При нагревании смеси этанола с бромидом калия и серной кислотой происходят реакции:



Вычисляем массу и количество вещества этанола, взятого для реакции:

$$m(C_2H_5OH) = V(C_2H_5OH) \cdot \rho(C_2H_5OH);$$

$$m(C_2H_5OH) = 30 \cdot 0,79 = 23,7 \text{ г.}$$

$$n(C_2H_5OH) = m(C_2H_5OH)/M(C_2H_5OH);$$

$$n(C_2H_5OH) = 23,7/46 = 0,515 \text{ моль.}$$

Из уравнения (б) следует:

$$n(C_2H_5Br) = n(C_2H_5OH);$$

$$n(C_2H_5Br) = 0,515 \text{ моль.}$$

Рассчитываем массу бромэтана, который мог бы образоваться при 100% - ном выходе:

$$m(C_2H_5Br) = n(C_2H_5Br) \cdot M(C_2H_5Br);$$

$$m(C_2H_5Br) = 0,515 \cdot 109 = 56,1 \text{ г.}$$

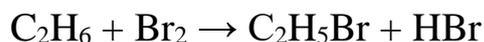
Вычисляем массовую долю выхода бромэтана:

$$\omega(C_2H_5Br) = m_p(C_2H_5Br) \cdot 100/m(C_2H_5Br);$$

$$\omega(C_2H_5Br) = 42,3 \cdot 100/56,1 = 75,4\%.$$

Задача 85. Как, исходя из этана, получить этилацетат? Напишите уравнения соответствующих реакций.

Решение. Бромированием этана вначале получаем бромэтан:



Проводя гидролиз бромэтана в присутствии щелочи, получаем этанол: $C_2H_5Br + H_2O \rightarrow C_2H_5OH + HBr$

(щелочь необходима для смещения равновесия в сторону спирта).

Из спирта можно получить альдегид двумя путями:

а) дегидрированием спирта

Cu, t



б) окислением спирта

Cu, t

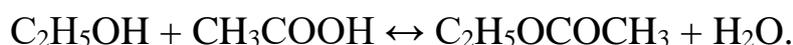


Окисляя альдегид (любым окислителем), можно получить уксусную кислоту: $5CH_3CHO + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 \rightarrow$



Сложный эфир – этилацетат – получаем из этанола и уксусной кислоты по реакции этерификации в присутствии катализатора – концентрированной серной кислоты:

H^+



Задача 86. Одноосновная карбоновая кислота имеет следующий состав: углерод (массовая доля 40,0%), кислород (53,3%), водород (6,7%). Определите формулу этой кислоты. Рассчитайте объем раствора гидроксида натрия (массовая доля NaOH 15%, плотность 1,16 г/мл), который потребуется для нейтрализации образца этой кислоты массой 12 г.

Решение. Формулу одноосновной карбоновой кислоты можно представить в виде C_xH_yCOOH или $C_{x+1}H_{y+1}O_2$. Выбираем для расчетов образец кислоты массой 100 г. Вычисляем массы и количества вещества С, Н и О в этом образце:

$$m(C) = m_{(кислоты)} \cdot \omega(C)/100; \quad m(C) = 100 \cdot 40,0/100 = 40 \text{ г.}$$

$$n(C) = m(C)/M(C); \quad n(C) = 40/12 = 3,33 \text{ моль.}$$

Аналогично получаем, что $n(H) = 6,7$ моль, $n(O) = 3,33$ моль.

Коэффициенты в формуле кислоты будут равны:

$$(x + 1) : (y + 1) : 2 = n(C) : n(H) : n(O);$$

$$(x + 1) : (y + 1) : 2 = 3,33 : 6,7 : 3,33 = 2 : 4 : 2.$$

Отсюда следует, что $(x + 1) = 2$, $x = 1$; $(y + 1) = 4$, $y = 3$, то есть формула кислоты CH_3COOH . Это уксусная кислота.

Записываем уравнение реакции нейтрализации этой кислоты гидроксидом натрия: $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_2\text{O}$

Из условия задачи следует, что для нейтрализации взят образец кислоты массой 12 г, то есть $m(\text{CH}_3\text{COOH}) = 12$ г.

Определяем количество вещества кислоты:

$$n(\text{CH}_3\text{COOH}) = m(\text{CH}_3\text{COOH})/M(\text{CH}_3\text{COOH});$$

$$n(\text{CH}_3\text{COOH}) = 12/60 = 0,2 \text{ моль}$$

Из уравнения реакции следует $n(\text{NaOH}) = n(\text{CH}_3\text{COOH})$;

$$n(\text{NaOH}) = 0,2 \text{ моль.}$$

Вычисляем массу гидроксида натрия, которая реагирует с кислотой:

$$m(\text{NaOH}) = n(\text{NaOH}) * M(\text{NaOH}) ;$$

$$m(\text{NaOH}) = 0,2 * 40 = 8 \text{ г.}$$

Рассчитаем массу и объем раствора NaOH , который потребуется для нейтрализации кислоты: $m = m(\text{NaOH}) * 100/\omega(\text{NaOH})$;

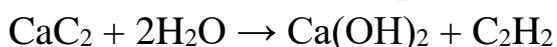
$$m = 8 * 100/15 = 53,3 \text{ г.}$$

$$V = m/\rho; \quad V = 53,3/1,16 = 46 \text{ мл.}$$

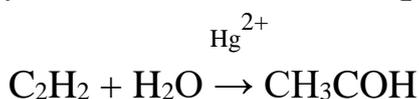
Задача 87. Какой объем 15%-ного раствора гидроксида калия (плотность 1,14 г/мл) потребуется для нейтрализации аминокислоты, полученной из 12,8 г карбида кальция.

Решение. Составляем уравнения реакции синтеза аминокислоты из карбида кальция:

а) получение ацетиленов из карбида кальция



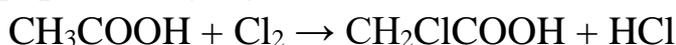
б) получение ацетальдегида (реакция Кучерова)



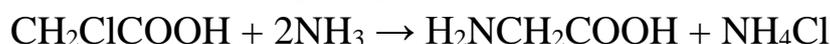
в) окисление ацетальдегида любым окислителем



г) хлорирование уксусной кислоты



д) взаимодействие хлоруксусной кислоты с аммиаком



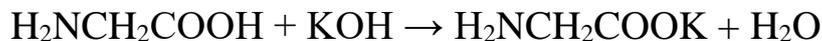
Определяем количество вещества карбида кальция CaC_2 :

$$n(\text{CaC}_2) = m(\text{CaC}_2)/M(\text{CaC}_2); \quad n(\text{CaC}_2) = 12,8/64 = 0,2 \text{ моль.}$$

Из уравнения реакций (а – д) следует, что

$$n(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}) = n(\text{CaC}_2); \quad n(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH}) = 0,2 \text{ моль.}$$

Из уравнения реакции нейтрализации кислоты



Следует, что $n(\text{KOH}) = n(\text{H}_2\text{NCH}_2\text{COOH})$; $n(\text{KOH}) = 0,2$ моль

Определяем массу требуемого KOH: $m(\text{KOH}) = n(\text{KOH}) * M(\text{KOH})$;

$$m(\text{KOH}) = 0,2 * 56 = 11,2 \text{ г.}$$

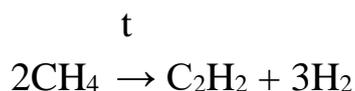
Вычисляем массу и объем раствора гидроксида калия:

$$m = m(\text{KOH}) * 100/\omega(\text{KOH}); \quad m = 11,2 * 100/15 = 74,67 \text{ г.}$$

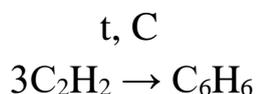
$$V = m/\rho; \quad V = 74,67/1,14 = 65,5 \text{ мл.}$$

Задача 88. Как можно получить анилин, исходя из метана и не используя другие органические соединения. Укажите условия протекания реакций.

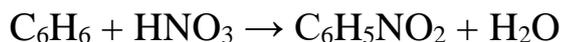
Решение. Проводя пиролиз метана, можно получить ацетилен:



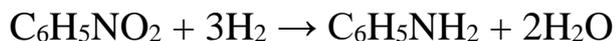
В присутствии угольного катализатора из ацетилена можно получить бензол:



Под действием нитрирующей смеси (смесь концентрированных азотной и серной кислот) на бензол образуется нитробензол:



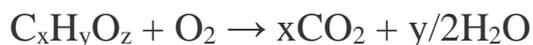
Из нитробензола можно получить анилин по реакции Н.Н. Зинина, используя в качестве восстановителя сульфид аммония, железо в кислой среде или водород в присутствии катализаторов, например:



Задача 89. При сжигании в избытке кислорода 0,22 г пропана, получено 0,66 г углекислого газа и 0,36 г воды. Определите состав газа.

Решение: Согласно данным условия задачи, имеется только углекислый газ и вода, следовательно, в исходное вещество могут входить углерод, водород и кислород.

1. Напишем уравнение реакции в общем виде:



2. Определим количества веществ углекислого газа и воды: $n = m/M$;

$$n(\text{CO}_2) = 0,66 / 44 = 0,015 \text{ моль};$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = 0,36 / 18 = 0,02 \text{ моль}.$$

3. Исходная проба 0,22 г пропана дает:

$$m(\text{C}) = 12 \text{ г/моль} \cdot 0,015 \text{ моль} = 0,18 \text{ г}$$

$$m(\text{H}) = 1 \text{ г/моль} \cdot 0,04 \text{ моль} = 0,04 \text{ г}$$

Сумма равна $0,18 \text{ г} + 0,04 \text{ г} = 0,22 \text{ г}$, что равно исходной массе пропана.

Исходное вещество содержало только углерод и водород и не содержало кислорода. Соотношение $0,015/0,04 = 3/8$, следовательно, формула пропана C_3H_8 .

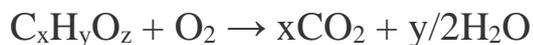
Простейшая формула газа: C_3H_8 .

Ответ: Состав газа C_3H_8 .

Задача 90. При сжигании 0,62 г этиленгликоля получено 0,88 г углекислого газа и 0,54 г воды. Определите состав этого вещества, если плотность его по воздуху равна 2,14.

Решение: Согласно данным условия задачи, получается только углекислый газ и вода, следовательно, в исходное вещество могут входить углерод, водород и кислород.

1. Напишем уравнение реакции в общем виде:



2. Определим количества веществ углекислого газа и воды:

$$n = m/M ; n(\text{CO}_2) = 0,88 / 44 = 0,02 \text{ моль} ;$$

$$n(\text{H}_2\text{O}) = 0,54 / 18 = 0,03 \text{ моль}.$$

3. Исходная проба дает: $m(\text{C}) = 12 \text{ г/моль} \cdot 0,02 \text{ моль} = 0,24 \text{ г}$

$$m(\text{H}) = 1 \text{ г/моль} \cdot 0,06 \text{ моль} = 0,06 \text{ г}$$

В сумме $0,24 \text{ г} + 0,06 \text{ г} = 0,30 \text{ г}$, что существенно меньше сгоревшей массы этиленгликоля. Отсюда вывод, что в исходном веществе кроме углерода и водорода мог содержаться кислород.

4. Определяем массу кислорода и количество вещества.

$$m(\text{O}) = 0,62 - 0,30 = 0,32 \text{ г};$$

$$n(\text{O}) = 0,32 / 16 = 0,02 \text{ моль}.$$

5. Находим соотношение атомов в сгоревшем веществе:

$$\text{C} : \text{H} : \text{O} = 0,02 : 0,06 : 0,02 = 1 : 3 : 1.$$

6. Простейшая формула имеет состав CH_3O . $M(\text{CH}_3\text{O}) = 31 \text{ г/моль}$.

7. Используя плотность по воздуху из условия задачи, находим молярную массу сгоревшего вещества, $D_{\text{воздух}} = M_{\text{в-ва}}/M_{\text{воздух}}$; $M_{\text{воздух}} = 29$ г/моль; $M_{\text{вещества}} = 29$ г/моль $\cdot 2,14 = 62,06$ г/моль.

Это соответствует удвоенной его простейшей формуле.

Отсюда следует, что формула этиленгликоля: $C_2H_6O_2$.

Ответ: Формула этиленгликоля: $C_2H_6O_2$.

Задача 91. При хлорировании метана объемом 112 л (н. у.) получен дихлорметан массой 255 г. Определите долю выхода дихлорметана.

Решение: $CH_4 + 2Cl_2 = CH_2Cl_2 + 2HCl$

Количество вещества метана: $n(CH_4) = V/V_m = 112/22,4 = 5$ моль

Теоретическое количество дихлорметана:

$n_{\text{теор.}}(CH_2Cl_2) = n(CH_4) = 5$ моль

$m_{\text{теор.}}(CH_2Cl_2) = M \cdot n_{\text{теор.}}(CH_2Cl_2) = 85$ г/моль $\cdot 5$ моль = 425 г

Масса дихлорметана, которая приведена в условии задачи — это практический выход дихлорметана.

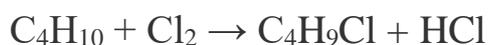
Доля выхода дихлорметана: $\eta = m_{\text{пр.}}/m_{\text{теор.}} = 255/425 = 0,6$ или 60%

Ответ: выход продукта реакции 60%.

Задача 92. Сколько монохлорпроизводных образуется при хлорировании смеси изомерных бутанов на свету? Назовите образующиеся вещества.

Решение: Монохлорпроизводными называются алканы, которые содержат один атом хлора в молекуле.

Запишем уравнение реакции хлорирования бутана:



В смеси содержатся 2 изомерных бутана – бутан и 2-метилпропан.

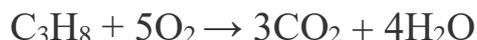
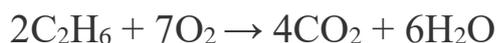
При хлорировании бутана получается 2 монохлоралкана: 1-хлорбутан и 2-хлорбутан.

При хлорировании 2-метилпропана получается тоже 2 монохлоралкана: 2-метил-1-хлорпропан и 2-метил-2-хлорпропан.

Ответ: Всего получается 4 монохлорпроизводных.

Задача 93. Продукты полного сгорания в избытке кислорода смеси этана и пропана, объем которого равен 6,72 л (н.у.), обработали избытком известковой воды. Образовалось 80 г осадка. Найдите массовую долю этана в исходной смеси.

Решение: 1. Запишем уравнения реакции горения:

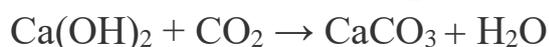


2. Обозначим количества вещества этана за x , а количества вещества пропана за y : $n(\text{C}_2\text{H}_6) = x$; $n(\text{C}_3\text{H}_8) = y$.

$$3. \quad n(\text{смеси}) = \frac{6,72 \text{ л}}{22,4 \text{ л/моль}} = 0,3 \text{ моль, т. е. } x + y = 0,3$$

4. По двум уравнениям. Всего выделилось углекислого газа $n(\text{CO}_2) = (2x + 3y)$.

5. Находим, сколько образовалось углекислого газа:



$$n(\text{CaCO}_3) = \frac{80 \text{ г}}{100 \text{ г/моль}} = 0,8 \text{ моль} \rightarrow n(\text{CO}_2) = 0,8 \text{ моль}$$

$$6. \text{ Решаем систему уравнений } \begin{cases} 2x + 3y = 0,8 \\ x + y = 0,3 \end{cases}$$

Получаем $y = 0,2$; $x = 0,1$

7. Находим массы обоих веществ и массовую долю этана.

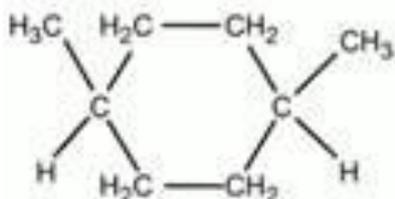
$$m(\text{C}_2\text{H}_6) = 0,1 \cdot 30 \text{ г/моль} = 3 \text{ г} \quad m(\text{C}_3\text{H}_8) = 0,2 \cdot 44 \text{ г/моль} = 8,8 \text{ г}$$

$$\omega(\text{C}_2\text{H}_6) = \frac{3}{3 + 8,8} = 0,254 \text{ или } 25,4 \%$$

Ответ: 25,4 %.

Задача 94. Напишите структурную формулу монобромида, преимущественно получающегося при бромировании 1,4-диметилциклогексана.

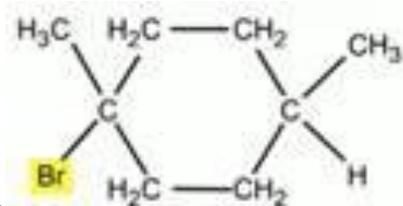
Решение: Запишем структурную формулу 1,4-диметилциклогексана:



. Этот циклоалкан будет вступать в реакцию радикального замещения. Однако бром в реакциях замещения менее активен чем хлор. Если хлор может замещать в равной степени почти любые атомы в молекуле, то бром выбирает наиболее выгодные

варианты. Выгодный энергетически. Легче всего замещаются атомы водорода при третичных атомах углерода, затем – при вторичных, хуже всего – при первичных атомах углерода.

В этой формуле два третичных атома углерода. Но получается



монобромалкан:

Его название 1-бром-1,4-диметил циклогексан.

Задача 95. Вычислите отношение масс и массовые доли элементов в метане CH_4 .

Решение: 1) Определим относительную молекулярную массу метана: $M_r(\text{CH}_4) = A_r(\text{C}) + 4A_r(\text{H}) = 12 + 4 * 1 = 16$.

2) Отношение масс элементов: $m(\text{C}) : m(\text{H}) = 12 : 4 = 3 : 1$.

3) Массовые доли элементов в молекуле:

Массовая доля углерода: $\omega(\text{C}) = 12 / 16 = 0,75$;

Массовая доля водорода: $\omega(\text{H}) = 4 / 16 = 0,25$.

Ответ: $m(\text{C}) : m(\text{H}) = 3 : 1$.

Задача 96. Вычислите массовые доли (в %) элементов в глюкозе $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$.

Решение: $\omega(\text{э}) = (k * A_r * 100\%) / M_r$, где k – число атомов эл-та в молекуле.

1) Определим относительную молекулярную массу глюкозы: $M_r(\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6) = 6A_r(\text{C}) + 12A_r(\text{H}) + 6A_r(\text{O}) = 6 * 12 + 1 * 12 + 6 * 16 = 180$

2) Массовые доли элементов в молекуле:

$\omega(\text{C}) = (6 * 12) / 180 = 0,400$, или 40,0%;

$\omega(\text{H}) = (12 * 1) / 180 = 0,067$, или 6,7%;

$\omega(\text{O}) = (6 * 16) / 180 = 0,533$, или 53,3%.

Ответ: $\omega(\text{C}) = 40,0\%$; $\omega(\text{H}) = 6,7\%$; $\omega(\text{O}) = 53,3\%$.

Задача 97. Какое количество теплоты выделяется при сжигании 112 м³ (н.у.) метана, если термохимическое уравнение (ТХУ) реакции горения метана: $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O} + 890 \text{ кДж}$.

Решение: $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O} + 890 \text{ кДж}$.

1) Определим число моль сжигаемого метана: $\nu = V / V_m$;

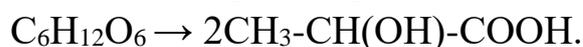
$$v(\text{CH}_4) = 112 / (22,4 * 10^{-3}) = 5000 \text{ (моль)}.$$

2) Из ТХУ следует, что при сжигании 1 моль метана выделяется 890 кДж теплоты. Пусть Q' – это количество теплоты, выделяющееся при сжигании 5000 моль метана. Тогда: $Q' = 890 * 5000 = 4,45 * 10^6$ (кДж).

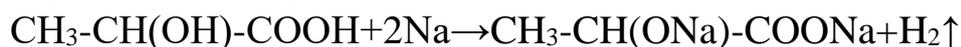
$$\text{Ответ: } Q' = 4,45 * 10^6 \text{ кДж}$$

Задача 98. Полученное из глюкозы соединение $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ в реакции с натрием образует соединение состава $\text{C}_3\text{H}_4\text{Na}_2\text{O}_3$, с карбонатом кальция — $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{CaO}_6$, с этанолом в присутствии серной кислоты — $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_3$. Назовите это соединение и напишите уравнения реакций.

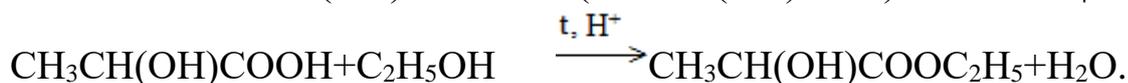
Решение. При молочнокислом брожении из глюкозы получается молочная (2-гидроксипропановая) кислота:



В реакции молочной кислоты с натрием участвуют и гидроксильная и карбоксильная группы:

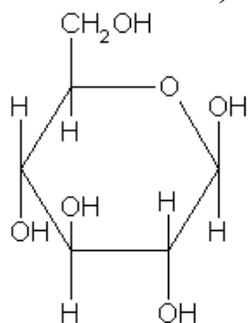


С карбонатом кальция и с этанолом молочная кислота реагирует как обычная карбоновая кислота:



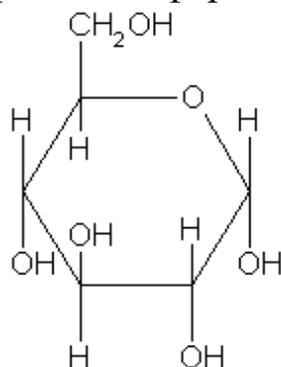
Задача 99. Вещество состава $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_5\text{Cl}_2$ при гидролизе в водном растворе образует смесь пираноз А и Б, причем фрагменты А входят в состав целлюлозы. Напишите структурные формулы веществ А и Б, а также уравнения соответствующих реакций.

Решение. Фрагменты А входят в состав целлюлозы, следовательно А — β -глюкоза (изображена в пиранозной форме, т.е. в форме 6-членного цикла):



А- β -глюкоза.

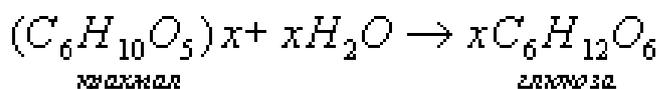
Смесь линейной формы глюкозы, α -глюкозы и β -глюкозы образуется при гидролизе следующего дихлорида: $\text{CH}_2\text{OH}-(\text{CHOH})_4-\text{CHCl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 2\text{HCl}$ (гидролиз дихлоридов — один из способов получения альдегидов). Вещество Б — α -глюкоза в пиранозной форме:



Б - α -глюкоза

Задача 100. Массовая доля крахмала в картофеле составляет 20 %. Рассчитайте массу глюкозы, которая может быть получена из картофеля массой 405 кг. Выход продукта равен 70 %.

Решение. Составляем уравнение реакции гидролиза крахмала, в результате которой образуется глюкоза:



Рассчитаем массу крахмала в картофеле:

$$m(\text{крахмала}) = \frac{w(\text{крахмала}) \cdot m(\text{картофеля})}{100},$$

$$m(\text{крахмала}) = \frac{20 \cdot 405}{100} \text{ кг} = 81 \text{ кг}.$$

Определяем количество вещества крахмала:

$$n(\text{крахмала}) = \frac{m(\text{крахмала})}{M(\text{крахмала})}; n(\text{крахмала}) = \frac{81}{162x} \text{ кмоль} = \frac{1}{2x} \text{ кмоль}.$$

Из уравнения реакции гидролиза крахмала следует

$$\frac{n(\text{крахмала})}{n(\text{глюкозы})} = \frac{1}{x},$$

откуда получаем

$$n(\text{глюкозы}) = x \cdot n(\text{крахмала});$$

$$n(\text{глюкозы}) = x \cdot \frac{1}{2x} \text{ кмоль} = 0,5 \text{ кмоль}.$$

Вычисляем массу глюкозы, которую можно получить при количественном выходе:

$$m(\text{глюкозы}) = n(\text{глюкозы})M(\text{глюкозы}); m(\text{глюкозы}) = 0,5 \cdot 180 \text{ кг} = 90 \text{ кг}.$$

Учитывая массовую долю выхода продукта, рассчитаем массу реально полученной глюкозы:

$$m_p(\text{глюкозы}) = \frac{m(\text{глюкозы}) \cdot \eta(\text{глюкозы})}{100}$$

$$m_p(\text{глюкозы}) = \frac{90 \cdot 70}{100} \text{ кг} = 63 \text{ кг}.$$

ЧАСТЬ 3. УПРАЖНЕНИЯ И ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

1. Приведите пример органического соединения, в молекуле которого число атомов углерода больше числа атомов водорода.
2. Приведите формулы пяти углеводородов, не имеющих изомеров.
3. Из нижеперечисленных соединений выберите для диметилпентана: а) гомологи; б) изомеры. Бутан, 4-метилнонан, гептен-2, триметилбутен, этилен, этилпентен, ацетилен, диметилбутин, бутадиен-1,3. Напишите их формулы.
4. Приведите формулы простых эфиров, изомерных бутанолу.
5. Напишите формулу 2,2,5,5-тетраметилгексана. Приведите формулу его изомера, в молекуле которого имеются только четыре первичных атома углерода.
6. Напишите формулу 3-этилпентанола. Приведите для этого соединения два ближайших гомолога.
7. Напишите структурные формулы всех предельных диальдегидов с четырьмя атомами углерода в молекуле.
8. Напишите структурную формулу 2,3,4,5-тетраметилгексена-3. Приведите формулу изомера этого соединения с менее разветвленным углеродным скелетом.
9. Напишите структурную формулу 1,4-диэтилбензола. Приведите формулу двух изомеров этого соединения, имеющих в бензольном ядре два разных радикала.

10. Приведите все возможные структурные формулы вещества состава $C_5H_{12}O$, которые при взаимодействии с серной кислотой превращаются в соединение состава C_5H_{10} окисляется перманганатом калия в соединение $C_5H_{10}O_2$ при взаимодействии с бромоводородом превращается в вещество $C_5H_{10}Br$. Напишите уравнение реакций.
11. Напишите структурные формулы всех изомерных углеводородов состава C_5H_{12} .
12. Напишите структурные формулы изомерных предельных углеводородов C_7H_{16} главная цепь которых состоит из пяти углеродных атомов, и назовите их по систематической номенклатуре. Укажите число первичных, вторичных, третичных и четвертичных атомов углерода в каждом изомере.
13. Приведите формулу алкана, в молекуле которого имеются 6 первичных атомов углерода, но нет вторичных и третичных атомов углерода.
14. При гидролизе карбида алюминия образовался метан объемом 2,24 л (н.у.). Вычислите массу образовавшегося гидроксида алюминия.
15. Какой объем водорода (н.у.) выделится при дегидрировании метилциклогаксана массой 49 г в толуол, если реакция протекает с выходом 75 % от теоретического?
16. При горении некоторого количества циклоалкана образовалось 13,2 углекислого газа. Вычислите массу воды, которая образовалась при этом.
17. Предложите схему получения 2,3-диметилбутана из 1-бропропана.
18. Смесь пропана, метана и оксида углерода (IV) занимает объем 6,165 л. После сжигания смеси в избытке кислорода получено 11,565 л оксида углерода (IV). Определите содержание пропана в смеси (в % по объему). Объемы газов измерены при одинаковых условиях.
19. При сжигании некоторой массы вещества, в состав которого входят углерод, водород и хлор, было получено 0,44 г оксида углерода (IV) и 0,18 г воды. Из хлора, содержащегося в пробе равной массы (после превращения его в ряде реакций в хлорид-ион), было получено 1,435 г хлорида серебра. Определите формулу исходного вещества и укажите, как оно может быть получено.

20. Содержание углерода в смеси пентана с неизвестным углеводородом составляет 85 % по массе. Объем кислорода, необходимой для полного сжигания данной смеси, в 6,5 раз превышает объем смеси. Напишите структурные формулы всех возможных углеводородов, удовлетворяющих условию задачи.

21. Напишите структурные формулы всех алкенов состава C_8H_{16} , образующихся при каталитическом дегидрировании 2,2,4-триметилпентана, и назовите их по систематической номенклатуре.

22. Напишите структурную формулу алкена состава C_6H_{12} имеющего один четвертичный атом углерода, и назовите его по систематической номенклатуре.

23. Напишите уравнение реакции присоединения хлороводорода к пропилену.

24. Приведите формулу метилгексадиена, существующего в форме четырех пространственных изомеров.

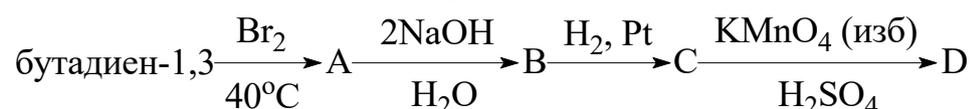
25. Рассчитайте выход продукта реакции (в % от теоретического), если при взаимодействии 5,6 л этилена (н.у.) с бромом получено 42,3 г 1,2-дибромэтана.

26. В каких случаях нарушается правило Марковникова? Приведите не менее двух примеров.

27. Углеводород имеет структурную формулу:
 $H_2C=CH-CH_2-C\equiv C-CH_3$

Назовите данное соединение по международной номенклатуре и укажите тип гибридизации каждого атома углерода. Напишите уравнения возможных реакций данного соединения с хлороводородом. Приведите структурные формулы четырех изомеров данного углеводорода с открытой цепью углеродных атомов.

28. Напишите схемы реакций, соответствующих следующей последовательности превращений:



29. 8,4 г углеводорода присоединяет 3,36 л (н.у.) водорода в присутствии катализатора. При окислении углеводорода водным раствором перманганата калия на холоде образуется соединение

симметричного строения. Определите строения исходного углеводорода.

30. Какие виды изомерии характерны для углеводородов гомологического ряда ацетиленов?

31. Как из ацетиленов в две стадии получить циклогексан? Напишите уравнения реакций и укажите условия их проведения.

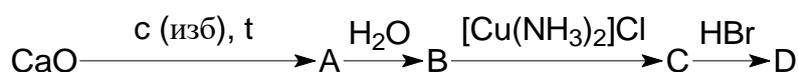
32. Напишите структурные формулы всех ацетиленовых углеводородов, образующихся при каталитическом гидрировании 2-метилпентана. Назовите эти углеводороды.

33. Ацетилен массой 15,6 г присоединил хлороводород массой 43,8 г. Установите структуру продукта реакции.

34. Какая масса карбида кальция вступила в реакцию с водой, если при этом выделилось 5,6 л ацетиленов (н.у.)?

35. Получите: а) ацетилен из этиленов; б) бутин-2 из бетен-2. Напишите уравнения реакций.

36. Напишите химические уравнения, соответствующие следующей схеме:



37. Какой объем пропина (н.у.) пропустили через 50 г 3,2 %-ного раствора брома в воде, если в результате образовались два разных бромпроизводных в равных количествах?

38. Напишите схему получения бензола из циклического насыщенного углеводорода.

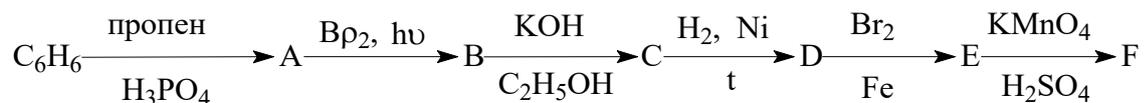
39. Напишите структурные формулы всех изомерных ароматических углеводородов состава C_8H_{10} и назовите их по систематической номенклатуре.

40. Приведите уравнение реакции дегидрирования метилциклогексана.

41. Приведите уравнения реакции, необходимых для превращения: гексан \rightarrow бензол \rightarrow циклогексан.

42. Напишите уравнения реакций взаимодействия толуола с перманганатом калия а) в водной среде при нагревании; б) в кислой среде

43. Напишите уравнения реакций, соответствующие следующей последовательности превращений:



Назовите неизвестные вещества А-Ф и напишите их структурные формулы.

44. Смесь циклогексена и циклогексана может обесцветить 320 г 10 %-ного раствора брома в CCl_4 . Определите массовые доли углеводородов в смеси, если известно, что при ее полном дегидрировании с образованием бензола выделяется водород в количестве, достаточном для исчерпывающего гидрирования 11,2 л (н.у.) бутадиена.

45. При каталитическом дегидрировании смеси бензола, циклогексана и циклогексена получено 23,4 г бензола, и выделилось 11,2 л водорода (н.у.). Известно, что исходная смесь может присоединить 16 г брома. Определите состав исходной смеси (в % по массе).

46. При окислении 13,25 г *o*-ксилола горячим нейтральным раствором перманганатом калия выделилось 34,8 г осадка. Какая часть исходного количества *o*-ксилола подверглась окислению?

47. Напишите структурные формулы всех третичных одноатомных спиртов состава $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$.

48. Напишите структурные формулы всех ароматических спиртов состава $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$.

49. Напишите уравнение реакции этанола с бромоводородом. В каких условиях она протекает?

50. Какие спирты можно получить из углеводородов состава C_4H_8 ?

51. Вычислите массу простого эфира, которая получится из 25 г метанола, если реакция дегидратации протекает с 80 %-ным выходом.

52. Из 300 г 1,5%-ного раствора гидроксида калия добавили метилфенол; вещества прореагировали полностью. Определите массовую долю образовавшегося вещества в растворе.

53. Из 18,4 г этанола было получено 6,0 г простого эфира. Вычислите выход продукта в реакции дегидратации.

54. При обработке 4,18 г смеси бензилового спирта, крезола и фенола избытком калия выделилось 448 мл (н.у.) газа. Вычислите массовую долю фенола в исходной смеси.

55. Какой простейший альдегид имеет изомеры?

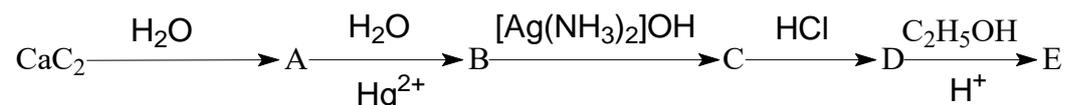
56. Напишите схему реакции гидрирования ацетона. Назовите полученный продукт.

57. Определите строение соединения состава C_4H_8O , если известно, что оно при каталитическом восстановлении образует вторичный бутиловый спирт.

58. Вычислите массу ацетальдегида, полученного окислением этилена, если на реакцию затрачено 5,6 л кислорода (н.у.).

59. С помощью каких реакций можно получить бутанон из бутанола-1?

60. Напишите химические уравнения, соответствующие следующей схеме:



61. При окислении 1 моль неизвестного органического вещества водным раствором перманганата калия образовалось 46,0 г K_2CO_3 , 66,7 г $KHSO_3$, 116,0 г MnO_2 и вода. Какое вещество подверглось окислению? Напишите уравнение окисления ближайшего гомолога этого вещества кислым раствором перманганата калия.

62. Составьте формулу предельной одноосновной карбоновой кислоты, содержащей в молекуле 8 атомов водорода.

63. Напишите уравнение реакции взаимодействия пальмитата натрия с водным раствором серной кислоты.

64. Какой объем 70 %-ной уксусной кислоты (плотность 1,07 г/мл) можно получить при окислении этанола массой 92 г?

65. Какой объем бутана (н.у.) теоретически необходим для получения 30 кг уксусной кислоты?

66. К 50 г 6 %-ного раствора ацетата калия добавили 20 г 1 %-ного раствора серной кислоты. Будет ли выделяться газ при добавлении карбоната натрия к отделенному водному раствору? Ответ подтвердите расчетами.

67. Какой объем 10 %-ного раствора гидроксида калия (плотность 1,09 г/мл) требуется для нейтрализации смеси, состоящей из 1 г уксусной кислоты и 1 г муравьиной кислоты?
68. При окислении 400 г водного раствора муравьиной кислоты аммиачным раствором оксида серебра образовалось 8,64 г осадка. Вычислите массовую долю кислоты в исходном растворе.
69. Приведите три уравнения реакций, приводящих к образованию одного и того же сложного эфира.
70. Напишите схему кислотного гидролиза этилового эфира монохлоруксусной кислоты.
71. Напишите уравнение реакции щелочного гидролиза тристеарата глицерина.
72. С помощью каких реакций можно осуществить превращения по схеме: эфир→спирт→альдегид? Исходное соединение является метиловым эфиром уксусной кислоты. Напишите уравнения реакций.
73. При гидролизе жира на 1 моль стеариновой кислоты образовалось 2 моль олеиновой кислоты. Напишите уравнение реакции горения такого жира.
74. Используя любые неорганические вещества и катализаторы, получите из метана этилформиат.
75. Из 1-хлорпропана, не используя других углеродсодержащих соединений, получите изопропиловый эфир пропионовой кислоты.
76. Вещество А ($C_{17}H_{16}O_4$), содержащее два бензольных кольца, при нагревании с водным раствором гидроксида натрия превращается в соединение Б, дающее синее окрашивание с гидроксидом меди (II). При взаимодействии 15,2 г Б с натрием выделяется 4,48 л (н.у.) водорода. Соединение Б может быть получено также из углеводорода ряда этилена при действии перманганата калия. Установите строение А и Б и напишите уравнение реакций.
77. Соединение А ($C_5H_8O_4$) реагирует с гидрокарбонатом натрия с выделением газа, а при кипячении с раствором гидроксида натрия превращается в вещество Б ($C_3H_{10}NaO_3$). При нагревании А с большим избытком этанола в присутствии серной кислоты образуется вещества В ($C_4H_8O_2$) и Г ($C_5H_{10}O_3$). Предложите одну из возможных структур А и напишите уравнения упомянутых реакций.

78. Какой объем 25 %-ного раствора гидроксида калия (плотность 1,23 г/мл) нужно затратить на проведение гидролиза смеси массой 15 г, состоящей из этилового эфира уксусной кислоты и метилового эфира пропионовой кислоты?
79. При нагревании муравьиной кислоты массой 23 г с избытком спирта получено соединение «А» с выходом 80%, считая на исходную кислоту. При сжигании вещества «А» в избытке кислорода образовался углекислый газ объемом 17,92 л (н.у.). Установите структуру вещества «А» и рассчитайте его количество.
80. Для гидролиза смеси этилацетата и метилпропионата потребовалось 120 г 20%-ного раствора карбоната калия. Вычислите массу смеси.
81. При гидролизе 31,2 г сложного эфира этиленгликоля получено 18 г предельной одноосновной кислоты, на нейтрализацию которой пошло 120 г 10 %-ного водного раствора гидроксида натрия. Установите формулу исходного сложного эфира.
82. Какая реакция, характерная для альдегидов, не свойственна глюкозе?
83. Напишите уравнение реакции молочнокислого брожения глюкозы.
84. Массовая доля крахмала в картофеле составляет 20 %. Какую массу глюкозы можно получить из 1620 кг картофеля, если выход продукта реакции составляет 75 % от теоретического?
85. При гидролизе сахарозы получилось 270 г смеси глюкозы и фруктозы. Какая масса сахарозы подверглась гидролизу?
86. На целлобиозу подействовали метиловым спиртом в присутствии хлороводорода. Какое вещество образовалось? Реагирует ли оно с аммиачным раствором оксида серебра?
87. Предложите реакции для превращений: целлюлоза→глюкоза→пентаацетат глюкозы.
88. Из чего можно получить больше этилового спирта: из 1 кг глюкозы или 1 кг крахмала? Ответ обоснуйте, не перебегая к расчетам.
89. Как распознать при помощи одного реактива глицерин, уксусный альдегид, уксусную кислоту, глюкозу? Напишите уравнения реакций.

90. Напишите структурные формулы всех первичных аминов состава $C_4H_{10}N$ и назовите их по систематической номенклатуре.
91. Вычислите массу диметиламина, которая может вступить в реакцию с 3,36 л (н.у.) хлороводорода.
92. Каким образом можно осуществить превращения: хлорид метиламмония \rightarrow метиламин \rightarrow азот? Приведите уравнения реакций.
93. При сгорании смеси метиламина и паров этанола образовалось 18 г воды и 2,24 л газа (н.у.), нерастворимого в растворе щелочи. Вычислите массовую долю метиламина в исходной смеси.
94. В 100 г смеси анилина, бензола и фенола пропустили сухой хлороводород. При этом образовалось 51,8 г осадка, который отфильтровали. Фильтрат обработали бромной водой и получили 19,86 г осадка. Определите массовые доли веществ в исходной смеси.
95. Приведите примеры изомерных аминокислот, отличающихся строением углеродного скелета.
96. К 150 г 5 %-ного раствора аминокислоты добавили 100 г 5 %-ного раствора гидроксида калия. Определите массовые доли веществ в полученном растворе.
97. При щелочном гидролизе 48 г дипептида образовалось только одно вещество – натриевая соль одной из аминокислот. Масса этой соли равна 66,6 г. Установите строение дипептида.
98. Смесь массой 20 г, состоящая из метиламина, аминокислоты и этилацетата может прореагировать с хлороводородом объемом 4,93 л (н.у.). Та же смесь массой 40 г может прореагировать с 300 мл 1,4 М раствора гидроксида калия. Вычислите массовые доли веществ в исходной смеси.
99. Среди изомеров состава $C_2H_3O_2Cl$ выберите такой, из которого можно получить соединение состава $C_4H_8N_2O_4Ca$.
100. При полном гидролизе смеси трех дипептидов образовалась смесь тирозина, глицина, аланина, серина и глутаминовой кислоты. Один из дипептидов может вступить в реакцию солеобразования с 6,36 г насыщенного раствора KOH (растворимость 112 г KOH в 100 г воды) и с 9,83 мл 12 %-ного раствора азотной кислоты (плотность 1,068 г/мл). При обработке этого дипептида избытком гидрокарбоната натрия

выделяется 896 мл (н.у.) газа. Установите возможную структуру дипептида и его массу.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Володина Г.Б., Якунина И.В. Лабораторный практикум по органической химии. Тамбов.: Изд-во ТГТУ, 2004. – 80 с.
2. Ким Д.Г., Вершинина Е.А., Рыбакова А.В., Фролова Т.В. Лабораторные работы по органической химии. Челябинск.: Изд.центр ЮУрГУ, 2010.- 230 с.
3. Нифантьев И.Э., Ивченко П.В. Практикум по органической химии. Москва.: МГУ, 2006. -107с.
4. Зиновьева Л.В., Янченко Е.Е. Практикум по курсу органической химии. – М.: РГУ нефти и газа, 2003. - 62 с.
5. Рашидова С.Ш., Кудышкин В.О. Введение в химию высокомолекулярных соединений. –Т.: «Навруз», 2014, -194с.
6. Акимова Т. И., Дончак Л. Н., Багрина Н. П. Органическая химия. Лабораторные работы. Изд-во "Лань", 2020, -164с.
7. Березин Б.Д, Березин Д.Б. Курс современной органической химии. -М.; Высшая школа, 2003г. -768 с.
8. Травень В.Ф. Органическая химия в 2-х т. -М.; ИКЦ Академкнига, 2004. Т.1. -727 с., Т.2. -582 с.
9. Бочков А.Ф., Смит В.Н., Кейпл Р. «Органический синтез», «Наука и искусство» пер. с англ М.: «Мир», 2001. -573 с.
10. Акентьева Т.А., Горохов В.Ю., Юнникова Л.П. Лабораторный практикум по химии (органическая химия). Пермь : Прокрость, 2018. - 88 с.
11. Каримов А., Чинибеева Н. Электронный учебник.Ташкент, 2009,
12. Базарнова Н.Г. (ред.). Практикум по органической химии. - Барнаул: Изд-во Алт. ун-та, 2006. - 231 с.
13. Иванов В.Г., Гева О.Н., Гаверова Ю.Г.//Практикум по органической химии, Москва, 2001, 288 с.
14. Животовская Г.П., Тихонов С.С., Щур Е.В. и др. Органическая химия. – Челябинск: Изд. ЮУрГУ, 2004.

ОГЛАВЛЕНИЕ

	ВВЕДЕНИЕ	3
Часть 1	ПРАКТИЧЕСКИЕ ЗАНЯТИЯ	4
	ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 1. Классификация органических соединений, номенклатура. Гибридизация. Решение задач и упражнений по теме: Алканы	4
	ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 2. Решение задач и упражнений по теме Алкены. (этиленовые углеводороды олефины)	19
	ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 3. Решение задач и упражнений по теме: Циклоалканы	24
	ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 4. Решение задач и упражнений по теме: Алкины	32
	ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 5. Решение задач и упражнений по теме: Алкадиены	40
	ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 6. Решение задач и упражнений по теме: Ароматические углеводороды (арены)	44
	ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 7. Решение задач и упражнений по теме: Спирты	55
	ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 8. Решение задач и упражнений по теме: Альдегиды и Кетоны	65
	ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 9. Решение задач и упражнений по теме: Карбоновые кислоты и их производные	70
	ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 10. Решение задач и упражнений по теме: Ароматические карбоновые кислоты и их производные	77
	ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 11. Решение задач и упражнений по теме: Гидроксикислоты.	85
	ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 12. Решение задач и упражнений по теме: Сложные эфиры	88
	ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 13. Решение задач и упражнений по теме: Нитросоединения	95

	ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 14. Решение задач и упражнений по теме: Амины	97
	ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 15. Решение задач и упражнений по теме: Углеводы	102
	ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 16. Решение задач и упражнений по теме: Аминокислоты	110
	ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 17. Решение задач и упражнений по теме: Гетероциклические соединения	113
	ПРАКТИЧЕСКОЕ ЗАНЯТИЕ 18. Решение задач и упражнений по теме: Полимеры	117
Часть 2	ЛАБОРАТОРНЫЕ РАБОТЫ.	
	Общие правила проведения работ	122
2.1	ОСНОВНЫЕ ПРИЕМЫ И МЕТОДЫ РАБОТЫ	
	Лабораторная химическая посуда и приборы	124
2.1.1	Правила сборки установок для выполнения органических синтезов	133
2.1.2	Разделение и очистка твердых органических соединений	145
2.1.3	Тонкослойная хроматография (ТСХ)	157
2.1.4	Колоночная хроматография	162
	ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 1. Техника безопасности, приборы и приспособления, химическая посуда. обучение самостоятельной работе в лаборатории	166
	ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 2. Очистка этилового спирта возгонкой. Сборка прибора для возгонки.	172
	ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 3. Очистка органических соединений перекристаллизацией. Изучите методы кристаллизации. Определение системы перекристаллизации.	174
	ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 4. Качественный анализ. Проведение качественного анализа определения элементов в органических соединениях простыми методами. Проведение качественных аналитических экспериментов на углерод, водород, галогены.	175

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 5. Опыты характерные предельным углеводородам. Синтез метана. Иметь понятия о насыщенных углеводородах.	181
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 6 . Опыты характерные непредельным углеводородам. Синтез этилена. Иметь понятия о ненасыщенных углеводородах.	184
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 7. Синтез ацетилена. Понятие ненасыщенные углеводороды Ацетиленовые углеводороды	186
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 8. Опыты со спиртами и фенолами. Изучение реакции этилового спирта с металлическим натрием и фенола с гидроксидом натрия. Написание уравнений реакции	188
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 9. Эксперименты с карбонильными соединениями. Синтез формальдегида и уксусных альдегидов из метанола и этанола нагреванием с окислительной смесью соответственно.	191
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 10. Реакции характерные карбоновым кислотам. Получение их натриевых солей: получение солей ацетата натрия и бензоата натрия	195
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 11. Свойства бензойной кислоты. Получение её натриевой соли - бензоата натрия.	197
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 12. Реакции получения сложных эфиров. Синтез этилацетата и бутилацетата.	198
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 13. Получение мыла. Закрепление знаний о жирных кислотах. Научиться писать уравнение реакции и механизм получения мыла в лаборатории. Тщательно изучить условия эксперимента.	201
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 14. Гидролиз мыла. Отделение масляного слоя в результате реакции гидролиза полученного мыла в кислой среде.	202
ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 15. Гидролиз сахарозы. Научиться писать уравнения химических реакций моно- и дисахаридов. Экспериментальное наблюдение за	

	реакцией гидролиза сахарозы и подготовка отчета по полученным результатам.	204
	ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 16. Полисахариды. Экстракция крахмала и характерная качественная реакция. Гидролиз крахмала. Целлюлоза и ее гидролиз	205
	ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 17. Реакции, характерные аминокислотам. Изучение опытов по синтезу азотсодержащих соединений карбоновых кислот.	207
	ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА 18. Качественные реакции, характерные белкам. Проведите эксперименты с яичным белком. Подготовка отчетов по результатам проведенных качественных реакций.	207
Часть 3.	УПРАЖНЕНИЯ И ЗАДАЧИ С РЕШЕНИЯМИ	209
Часть 4.	УПРАЖНЕНИЯ И ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ	267
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	276

MUNDARIJA

	KIRISH	3
I BOB	AMALIY MASHG‘ULOTLAR	4
	1 AMALIY MASHG‘ULOT. Gibridlanish. Organik moddalarning asosiy sinflari, ularni nomlash nomenklaturasini aniqlash. Alkanlarga doir masala va mashqlar yechish	4
	2 AMALIY MASHG‘ULOT. Alkenlarga doir masala va mashqlar yechish	9
	3 AMALIY MASHG‘ULOT. Sikloalkanlarga doir masala va mashqlar yechish	24
	4 AMALIY MASHG‘ULOT. Alkinlarga doir masala va mashqlar yechish	32
	5 AMALIY MASHG‘ULOT. Alkadienlarga doir masala va mashqlar yechish	40
	6 AMALIY MASHG‘ULOT. Aromatik uglevodorodlarga doir masala va mashqlar yechish	44
	7 AMALIY MASHG‘ULOT. Spirtlarga doir masala va mashqlar yechish	55
	8 AMALIY MASHG‘ULOT. Aldegid va ketonlarga doir masala va mashqlar yechish	65
	9 AMALIY MASHG‘ULOT. Karbon kislotalar va ularning funksional hosilalariga doir masala va mashqlar yechish	70
	10 AMALIY MASHG‘ULOT. Aromatik karbon kislotalarga doir masala va mashqlar yechish	77
	11 AMALIY MASHG‘ULOT. Hidroksikislotalarga doir masala va mashqlar yechish	85
	12 AMALIY MASHG‘ULOT. Murakkab efirlarlarga doir masala va mashqlar yechish	88
	13 AMALIY MASHG‘ULOT. Nitrobirikmalarga doir masala va mashqlar yechish	95
	14 AMALIY MASHG‘ULOT. Aminlarga doir masala va mashqlar yechish	97

	15 AMALIY MASHG‘ULOT. Uglevodlarga doir masala va mashqlar yechish	102
	16 AMALIY MASHG‘ULOT. Aminokislotalarga doir masala va mashqlar yechish	110
	17 AMALIY MASHG‘ULOT. Geterotsiklik birikmalarga doir masala va mashqlar yechish	113
	18 AMALIY MASHG‘ULOT. Polimerlar moddalarga doir masala va mashqlar yechish	117
II BOB	LABORATORIYA ISHLARI	
	Laboratoriya ishlarni bajarish uchun umumiy qoidalar	122
	ASOSIY ISHLARNI BAJARISH METODIKASI VA USULLARI	124
	Laboratoriya kimyoviy idishlari va uskunalari	
	organik sintezlar amalga oshirish uchun laboratoriya inshootlarini yig'ish qoidalari	133
	Qattiq organik birikmalarni ajratish va tozalash	145
	Yupqa qatlamli xromatografiya (TLC)	157
	Ustunli xromatografiya	162
	1 LABORATORIYA ISHI. Texnika xavfsizligi, asbob va kimyoviy idishlar. Laboratoriyada mustaqil ishlash ko‘nikmalariga ega bo‘lishni o‘rganish.	166
	2 LABORATORIYA ISHI. Etil spirtini haydash yo‘li bilan tozalash. Haydash asbobini yig‘ish.	172
3 LABORATORIYA ISHI. Organik birikmalarni qayta kristallash orqali tozalash. Kristallash texnikasini o‘rganish. Qayta kristallash sistemasini topishni o‘rganish	174	
4 LABORATORIYA ISHI. Sifat taxlili. Organik birikmalarning tarkibidagi elementlarning sifat taxlilini oddiy usullar bilan o‘rganish. Uglerod, vodorod, galogenlarga oid sifat taxlil tajribasini bajarish.	175	
5 LABORATORIYA ISHI. To‘yingan uglevodorodlar mavzusiga oid tajribalar. Metan sintez qilish. To‘yingan uglevodorodlar haqida tushunchalarga ega bo‘lish.	181	
6 LABORATORIYA ISHI. To‘yinmagan uglevodorodlarga oid tajribalar. Etilen sintez qilish.		

To‘yinmagan uglevodorodlar haqida tushunchalarga ega bo‘lish.	184
7 LABORATORIYA ISHI. Atsetilen sintez qilish. To‘yinmagan uglevodorodlar haqida tushunchalarga ega bo‘lish.	186
8 LABORATORIYA ISHI. Spirtlar va fenollar mavzusiga oid tajribalar. Etil spirtining natriy metali bilan, fenolning natriy ishqori bilan reaksiyasini o‘rganish. Reaksiya tenglamalarini yozish.	188
9 LABORATORIYA ISHI. Karbonil birikmalarga xos tajribalar. Metanol va etanoldan mos ravishda oksidlovchi aralashma bilan qizdirish natijasida formaldegid hamda sirka aldegidlar sintezi.	191
10 LABORATORIYA ISHI. Karbon kislotalarga xos reaksiyalar. Ularning natriyli tuzlarini olish: natriy atsetat va natriy benzoat tuzlarini olish, ulardan mos ravishda uglevodorodlar olish reaksiyalarini bajarish.	195
11 LABORATORIYA ISHI. Benzoy kislotaning xossalari. Uning natriyli tuzlarini – natriy benzoat tuzlarini olish	197
12 LABORATORIYA ISHI. Murakkab efirlar olish reaksiyalari. E til atsetat va Butilatsetat sintezi. Eterifikatsiya - kislotalar va spirtlarning kimyoviy xossalari o'rganish.	198
13 LABORATORIYA ISHI. Sovun olish. Yog‘ kislotalar mavzusini o‘zlashtirish. Laboratoriya sharoitida sovun olish reaksiyasini va uning mexanizmini yozishni o‘rganish. Tajriba sharoitini mukammal o‘rganish.	201
14 LABORATORIYA ISHI. Sovunning gidrolizi. Olingan sovunni kislotali muxitda gidrolizlanish reaksiyasi natijasida moy qavatning ajralib chiqishi. Tajriba sharoitini mukammal o‘rganish.	202
15 LABORATORIYA ISHI. Saxaroza gidrolizi. Mono- va disaxaridlar mavzusini o‘zlashtirgan xolda ularga oid kimyoviy o‘zgarish reaksiyalarini yozishni o‘rganish.	

	Saxarozaning gidrolizlanish reaksiyasini tajribada kuzatish va olingan natijalar asosida xisobotlar tayyorlash.	204
	16 LABORATORIYA ISHI. Polisaxaridlar. Kraxmal olish va unga xos sifat reaksiya. Kraxmalning gidrolizlanishi. Selluloza va uning gidrolizi	205
	17 LABORATORIYA ISHI. Aminokislotalarga xos reaksiyalar. Karbon kislotalarning azot saqlagan birikmalarini sintez qilish tajribalarini bajarishni o'rganish.	207
	18 LABORATORIYA ISHI. Oqsillarga oid sifat reaksiyalar. Tuxum oqsiliga oid tajribalar bajarish. Bajarilgan sifat reaksiyalarining natijalari asosida xisobotlar tayyorlash	207
III BOB	MASALA VA MASHQLAR YECHIMI BILAN	209
IV BOB	MUSTAQIL ECHISH UCHUN MASALA VA MASHQLAR	267
	ADABIYOTLAR RO'YXATI	276

ABLE OF CONTENTS

	INTRODUCTION	3
CHAPTER I	PRACTICAL WORK	4
	PRACTICAL WORK 1. Classification of organic compounds, nomenclature. Hybridization. Solving tasks and exercises on the topic: Alkanes	4
	PRACTICAL WORK 2. Solving tasks and exercises on the topic of Alkenes. (ethylene hydrocarbons)	19
	PRACTICAL WORK 3. Solving tasks and exercises on the topic: Cycloalkanes	24
	PRACTICAL WORK 4. Solving tasks and exercises on the topic: Alkyne	32
	PRACTICAL WORK 5. Solving tasks and exercises on the topic: Alkadienes	40
	PRACTICAL WORK 6. Solving tasks and exercises on the topic: Aromatic hydrocarbons	44

	PRACTICAL WORK 7. Solving tasks and exercises on the topic: Alcohols	55
	PRACTICAL WORK 8. Solving tasks and exercises on the topic: Aldehydes and Ketones	65
	PRACTICAL WORK 9. Solving tasks and exercises on the topic: Carboxylic acids and their derivatives	70
	PRACTICAL WORK 10. Solving tasks and exercises on the topic: Aromatic carboxylic acids and their derivatives	77
	PRACTICAL WORK 11. Solving tasks and exercises on the topic: Hydroxy acids.	85
	PRACTICAL WORK 12. Solving tasks and exercises on the topic: Esters	88
	PRACTICAL WORK 13. Solving tasks and exercises on the topic: Nitro compounds	95
	PRACTICAL WORK 14. Solving tasks and exercises on the topic: Amines	97
	PRACTICAL WORK 15. Solving tasks and exercises on the topic: Carbohydrates	102
	PRACTICAL WORK 16. Solving tasks and exercises on the topic: Amino acids	110
	PRACTICAL WORK 17. Solving tasks and exercises on the topic: Heterocyclic compounds	113
	PRACTICAL WORK 18. Solving tasks and exercises on the topic: Polymers	117
CHAPTER II	LABORATORY WORKS	
	General rules for performance of work	122
2.1	BASIC TECHNIQUES AND METHODS OF WORK	124
	Laboratory chemical glassware and instruments	
2.1.1	Rules for assembling equipment for execution organic syntheses	133
2.1.2	Separation and purification of solid organic compounds	145
2.1.3	Thin layer chromatography (TLC)	157
2.1.4	Column chromatography	162

LABORATORY WORK 1. Safety precautions, devices and devices, chemical glassware. self-study in the laboratory	166
LABORATORY WORK 2. Purification of ethyl alcohol by sublimation. Sublimation apparatus assembly	172
LABORATORY WORK 3. Purification of organic compounds by recrystallization. Learn methods for crystallization. Determination of the recrystallization system.	174
LABORATORY WORK 4. Qualitative analysis. Carrying out a qualitative analysis of the determination of elements in organic compounds by simple methods. Carrying out high-quality analytical experiments on carbon, hydrogen, halogens.	175
LABORATORY WORK 5. Experiments characteristic of saturated hydrocarbons. Methane synthesis. Have an understanding of saturated hydrocarbons.	181
LABORATORY WORK 6. Experiments characteristic of unsaturated hydrocarbons. Ethylene synthesis. Have an understanding of unsaturated hydrocarbons.	184
LABORATORY WORK 7. Synthesis of acetylene. The concept of unsaturated hydrocarbons Acetylene hydrocarbons	186
LABORATORY WORK 8. Experiments with alcohols and phenols. Study of the reaction of ethyl alcohol with metallic sodium and phenol with sodium hydroxide. Writing Reaction Equations	188
LABORATORY WORK 9. Experiments with carbonyl compounds. Synthesis of formaldehyde and acetaldehyde from methanol and ethanol by heating with an oxidizing mixture, respectively.	191

	LABORATORY WORK 10. Reactions characteristic of carboxylic acids. Obtaining their sodium salts: obtaining salts of sodium acetate and sodium benzoate	195
	LABORATORY WORK 11. Properties of benzoic acid. Obtaining its sodium salt - sodium benzoate	197
	LABORATORY WORK 12. Reactions of obtaining esters. Synthesis of ethyl acetate and butyl acetate	198
	LABORATORY WORK 13. Obtaining soap. Consolidation of knowledge about fatty acids. Learn to write the reaction equation and the mechanism for obtaining soap in the laboratory. Study the experimental conditions carefully	201
	LABORATORY WORK 14. Soap hydrolysis. Separation of the oil layer as a result of the hydrolysis reaction of the resulting soap in an acidic environment	202
	LABORATORY WORK 15. Hydrolysis of sucrose. Learn to write the equations of chemical reactions of mono- and disaccharides. Experimental observation of the sucrose hydrolysis reaction and preparation of a report on the results obtained	204
	LABORATORY WORK 16. Polysaccharides. Starch extraction and characteristic qualitative reaction. Starch hydrolysis. Cellulose and its hydrolysis	205
	LABORATORY WORK 17. Reactions characteristic of amino acids. Study of experiments on the synthesis of nitrogen-containing compounds of carboxylic acids	207
	LABORATORY WORK 18. Qualitative reactions characteristic of proteins. Experiment with egg white. Preparation of reports on the results of the conducted qualitative reactions.	207
CHAPTER III	EXERCISES AND TASKS WITH SOLUTION	209
CHAPTER IV	EXERCISES AND TASKS FOR INDEPENDENT SOLUTIONS	267
	LIST OF REFERENCES	276