

МИНИСТЕРСТВО ТРАНСПОРТА И КОММУНИКАЦИЙ
РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ
УЧРЕЖДЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ
«БЕЛОРУССКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ТРАНСПОРТА»

Кафедра физики и химии

Е. В. ЛАШКИНА, Е. Ф. КУДИНА

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ: ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ ДЛЯ ТЕХНИЧЕСКИХ СПЕЦИАЛЬНОСТЕЙ

*Рекомендовано учебно-методическим объединением
в сфере высшего образования Республики Беларусь по образованию
в области строительства и архитектуры в качестве
учебно-методического пособия для студентов специальности
1-70 01 01 «Производство строительных изделий и конструкций»*

Гомель 2020

УДК 547 (076.5)
ББК 24.2
Л32

Рецензенты: д-р техн. наук, профессор кафедры «Полимерные композиционные материалы (ПКМ)» УО «Белорусский государственный технологический университет» *Э. Т. Крутько*;
канд. техн. наук, доцент, старший научный сотрудник отдела «Технология полимерных композитов» ГНУ «Институт механики металлополимерных систем имени В. А. Белого НАН Беларуси» *Е.Н. Волнянко*

Лашкина, Е. В.

Л32 Органическая химия: лабораторный практикум для технических специальностей : учеб.-метод. пособие / Е. В. Лашкина, Е. Ф. Кудина ; М-во трансп. и коммуникаций Респ. Беларусь, Белорус. гос. ун-т трансп. – Гомель : БелГУТ, 2020. – 110 с.
ISBN 978-985-554-908-7

На современном уровне систематически изложены теоретические положения курса органической химии, описаны методики и правила проведения лабораторных работ, приведены качественные реакции различных классов органических соединений и индивидуальные особенности их важнейших представителей. Включены вопросы для самопроверки. Особое внимание уделено технике безопасности.

Предназначено для студентов технических специальностей.

УДК 547 (076.5)
ББК 24.2

ISBN 978-985-554-908-7

© Лашкина Е. В., Кудина Е. Ф., 2020

ВВЕДЕНИЕ

Органическая химия связана практически со всеми отраслями промышленности, в том числе и с производством строительных материалов, строительных изделий и конструкций. Развитие отрасли строительной индустрии связано с использованием продуктов органических реакций.

Повышение эффективности строительного производства, его качества и экономичности во многом зависят от использования в строительстве новых химических материалов. В настоящее время в строительстве широко применяются органические добавки в бетоны и цементы, создаются новые клеи и лаки, пропиточные, гидрофобизирующие составы и др. Все это позволяет постепенно заменять традиционные строительные материалы более эффективными. Новые материалы постоянно модернизируются, улучшается их качество. Огромная роль в этом принадлежит органической химии.

ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ В ЛАБОРАТОРИИ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Важнейшим видом учебной деятельности в курсе органической химии являются лабораторные занятия. Допуск в лабораторию к занятиям студентов разрешается только после знакомства с инструкцией по технике безопасности и вводного инструктажа.

ОБЩИЕ ПРАВИЛА ПРОВЕДЕНИЯ РАБОТ

При выполнении лабораторных работ необходимо строго соблюдать следующие правила:

1 Перед выполнением работы нужно заранее ознакомиться с проведением опытов по данному пособию, отчетливо уяснить цели и задачи работы, обдумывая каждое действие. Приступать к выполнению опытов можно только после представления предварительного плана (название, краткое описание опыта, реакции) предстоящей лабораторной работы.

2 Запрещено пользоваться для проведения опытов веществами из склянок без этикеток или с неразборчивой надписью.

3 Нельзя выливать избыток реактива из пробирки обратно в реактивную склянку. Сухие соли набирают чистым шпателем или ложечкой.

4 Нельзя менять пробки разных склянок. Чтобы внутренняя сторона пробки оставалась чистой, пробку кладут на стол внешней поверхностью.

5 Нельзя переносить реактивы общего пользования на свое рабочее место.

6 После проведения опытов остатки металлов в раковину не выбрасывают, а собирают в банку. Дорогостоящие реактивы (например, остатки солей серебра) собирают в специально отведенную посуду.

7 Запрещено засорять раковины и сливы в шкафах песком, бумагой, битой посудой и другими твердыми отходами, что приводит к выходу канализации из строя. Все твердые отходы следует выбрасывать в урну.

8 При выполнении работ бережно расходуйте реактивы, электричество и воду. Нельзя оставлять без надобности включенные электроприборы и горящие спиртовки. По окончании работ нужно немедленно отключить электроприборы и погасить спиртовки.

9 Выполнение лабораторной работы и каждого отдельного опыта требует строгого соблюдения всех указаний, содержащихся в описании работы. Опыт должен выполняться строго в соответствии с планом выполнения работы, аккуратно и без спешки.

10 Студентам категорически запрещается проводить какие-либо опыты, не относящиеся к данной работе, или изменять порядок проведения опыта. Следует помнить, что каждый, даже кажущийся внешне простым опыт может оказаться при необдуманном выполнении опасным.

11 Перед уходом из лаборатории необходимо убрать рабочее место, рекомендуется тщательно вымыть руки.

ПРАВИЛА ТЕХНИКИ БЕЗОПАСНОСТИ

1 В лаборатории категорически запрещается работать одному.

2 Избегайте лишних движений и разговоров в лаборатории.

3 Не допустим контакт кожи, глаз и дыхательных путей с химикатами.

4 Все работы с ядовитыми и сильно пахнущими веществами, а также реакции, протекающие с выделением газов, следует проводить только в вытяжном шкафу. Створки шкафа во время работы должны быть опущены до 18–20 см от его рабочей поверхности.

5 С легковоспламеняющимися жидкостями нельзя работать вблизи нагревательных приборов. Запрещается нагревать летучие легковоспламеняющиеся жидкости (эфир, бензин, спирты, ацетон и т. д.) на открытом пламени. Для этого необходимо использовать водяную или масляную баню.

6 Перед использованием спиртовки следует заправить этанолом (не

более 2/3 объема), диск плотно прикрывает отверстие резервуара спиртовки, фитиль в трубке должен входить не слишком плотно, но и не выпадать из трубки. Неиспользуемая спиртовка должна быть закрыта колпачком. Спиртовку зажигают только от горячей спички или лучины. Нельзя зажигать ее от другой спиртовки или от зажигалки. Нельзя дуть на горящую спиртовку. Тушат ее, накрыв колпачком.

7 Для нагревания пробирки закрепляют в штативной лапке или пробиркодержателе ближе к отверстию. Отверстие пробирки необходимо направлять от себя и окружающих для предотвращения выброса веществ.

8 Знакомясь с запахом вещества, нельзя наклоняться над сосудом с жидкостью и вдыхать полной грудью. Для этого нужно направить рукой струю воздуха от отверстия сосуда к себе и сделать носом легкий вдох.

9 Запрещается набирать ртом при помощи пипетки или трубки любые вещества. Для этого следует пользоваться сифоном или резиновой грушей.

10 Внимательно проводить сборку установок из стекла. При этом нельзя зажимать стеклянные изделия в лапки штативов без соответствующей мягкой прокладки. Осторожное обращение необходимо с тонкостенной посудой, термометрами и холодильниками.

11 В лаборатории запрещается пробовать на вкус реактивы, а также принимать пищу, пить.

12 Нельзя класть на лабораторные столы посторонние предметы (сумки, шапки и др.), а также входить в лабораторию в верхней одежде.

13 О любом происшествии в лаборатории, необходимо сообщить преподавателю или лаборанту или вызвать 101.

ПРАВИЛА ПРОТИВОПОЖАРНОЙ БЕЗОПАСНОСТИ

1 Осторожно обращайтесь с нагревательными приборами. Запрещается работать с неисправным оборудованием и приборами. Категорически запрещается использовать для подключения электроприборы с оголенными проводами или с поврежденной изоляцией.

2 В случае воспламенения горючих веществ быстро выключите вентиляцию вытяжного шкафа, погасите спиртовку, обесточьте электронагревательные приборы, уберите сосуды с огнеопасными веществами и тушите пожар:

а) горящие жидкости накройте асбестом, а затем, если нужно, засыпьте песком, но не заливайте водой;

б) загоревшийся фосфор гасите мокрым песком или водой;

в) в случае воспламенения щелочных металлов гасите пламя только сухим песком, но не водой;

г) в случае возгорания одежды на человеке необходимо накрыть его асбестовым одеялом;

д) небольшие локальные пожары тушить при помощи углекислотного

огнетушителя.

МЕРЫ ПЕРВОЙ ПОМОЩИ ПРИ НЕСЧАСТНЫХ СЛУЧАЯХ

Основные правила первой помощи сводятся к следующему.

1 При мелких порезах стеклом удалите осколки из раны, смойте кровь, продезинфицируйте раствором йода и перевяжите бинтом.

2 При ожоге рук или лица реактивом смойте реактив большим количеством воды, затем в случае ожога щелочью – 1%-м раствором уксусной кислоты, в случае ожога кислотой – 3%-м раствором гидрокарбоната натрия, а затем опять водой. Одежду, соприкасавшуюся с реактивами, следует снять.

3 При ожоге горячей жидкостью или горячим предметом обожженное место промойте проточной холодной водой в течение 5–10 мин. Затем следует немедленно обратиться в ближайшее лечебное учреждение.

4 При попадании химического вещества в глаза их необходимо немедленно обильно промыть струей холодной воды (10–15 мин) так, чтобы она стекала от носа к виску. Веки пораженного глаза во время промывания должны быть осторожно развернуты. Контактные линзы перед промыванием следует снять. Затем пострадавшего немедленно доставить к врачу.

5 При попадании ядовитых веществ внутрь необходимо вызвать рвоту принятием теплого раствора поваренной соли (3–4 чайные ложки на стакан воды) и затем надавить пальцем на заднюю часть зева, давая пострадавшему пить большое количество теплой воды. Если пострадавший потерял сознание или же отравление вызвано проглатыванием растворителя, кислоты или щелочи, то рвоту вызывать нельзя. Пострадавшего перенести на свежий воздух и оставить в спокойном положении в тепле. Немедленно вызвать скорую помощь.

6 При поражении электрическим током необходимо быстро освободить пострадавшего от действия тока путем отключения электроэнергии общим рубильником. Вынести пострадавшего на свежий воздух и при необходимости сделать искусственное дыхание и массаж сердца. Немедленно вызвать скорую помощь.

1 УГЛЕВОДОРОДЫ: ПРЕДЕЛЬНЫЕ, НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ

1.1 Предельные углеводороды (алканы)

Предельные углеводороды (алканы, парафины, насыщенные углеводороды) – органические вещества, состоящие из атомов углерода и водорода, в молекулах которых атомы углерода связаны между собой

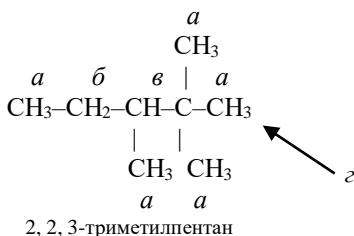
одинарными (или σ -связями), и имеющие общую формулу C_nH_{2n+2} .

В гомологическом ряду алканов по мере увеличения числа атомов углерода повышаются температуры плавления и кипения гомологов. Первые четыре члена ряда – газы, далее до C_{16} – жидкости, начиная с C_{17} – твердые вещества (при комнатной температуре). Все алканы нерастворимы в воде, плотность их меньше 1. Названия предельных углеводородов ряда метана с нормальной цепью и их остатков приведены в таблице 1.1.

Таблица 1.1 – Предельные углеводороды ряда метана

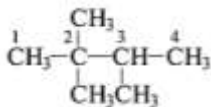
Формула		Название алканов	Остатки алканов	
суммарная	рациональная		формула	название
CH_4	CH_4	Метан	CH_3-	Метил
C_2H_6	CH_3-CH_3	Этан	C_2H_5-	Этил
C_3H_8	$CH_3-CH_2-CH_3$	Пропан	C_3H_7-	Пропил
C_4H_{10}	$CH_3-(CH_2)_2-CH_3$	Бутан	C_4H_9-	Бутил
C_5H_{12}	$CH_3-(CH_2)_3-CH_3$	Пентан	$C_5H_{11}-$	Пентил
C_6H_{14}	$CH_3-(CH_2)_4-CH_3$	Гексан	$C_6H_{13}-$	Гексил
C_7H_{16}	$CH_3-(CH_2)_5-CH_3$	Гептан	$C_7H_{15}-$	Гептил
C_8H_{18}	$CH_3-(CH_2)_6-CH_3$	Октан	$C_8H_{17}-$	Октил
C_9H_{20}	$CH_3-(CH_2)_7-CH_3$	Нонан	$C_9H_{19}-$	Нонил
$C_{10}H_{22}$	$CH_3-(CH_2)_8-CH_3$	Декан	$C_{10}H_{21}-$	Децил
$C_{11}H_{24}$	$CH_3-(CH_2)_9-CH_3$	Ундекан	$C_{11}H_{23}-$	Ундецил

Изомерия. Углеводороды метан, этан и пропан изомеров не имеют. Бутан имеет 2 изомера, пентан – 3, гексан – 5, гептан – 9, пентадекан ($C_{15}H_{32}$) – 4347. В изомерных цепях встречаются атомы углерода четырех типов:

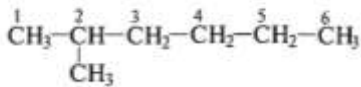


Атомы, обозначенные буквой a , называют первичными, b – вторичными, v – третичными, z – четвертичными. Такое же обозначение имеют и атомы водорода, соединенные с соответствующими атомами углерода (водород первичный, вторичный и т. д.).

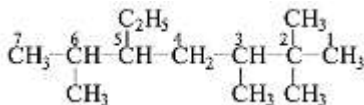
Ниже даны примеры названий по номенклатуре ИЮПАК ряда разветвленных алканов.



2,2,3-триметилбутан



2-метилгексан



2,2,3,6-тетраметил-5-этилгептан

Строение. В алканах присутствуют два типа химических связей: С–С и С–Н. Связь С–С является ковалентной неполярной. Связь С–Н ковалентная слабополярная, т. к. углерод и водород близки по электроотрицательности (2,5 – для углерода и 2,1 – для водорода).

Атомы углерода в молекулах алканов находятся в состоянии sp^3 -гибридизации или в *первом валентном* состоянии. Пространственное расположение атомов в молекуле метана можно показать с помощью тетраэдрических и шаростержневых моделей (рисунок 1.1).

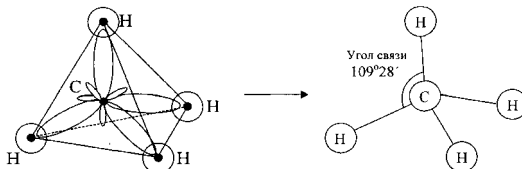


Рисунок 1.1 – Тетраэдрическая и шаростержневая модели молекулы метана

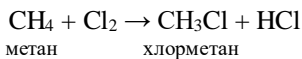
Данная структура называется **тетраэдром**.

Химические свойства. Для алканов различают следующие типы химических реакций.

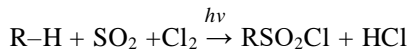
1 Реакции замещения водорода (с разрывом связи С–Н).

Галогенирование алканов – реакция замещения одного или более атомов водорода в молекуле алкана на галоген. Продукты реакции называют галогеналканами или галогенопроизводными алканов. Реакция алканов с хлором и бромом протекает на свету или при нагревании.

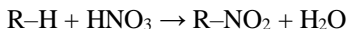
Хлорирование метана:



Сульфирование. При обычной температуре серная кислота с алканами не реагирует, но при слабом нагревании дымящаяся серная кислота сульфировает алканы:

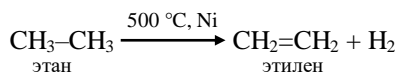
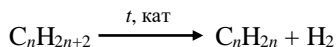


2 Нитрование алканов (впервые провел М. И. Коновалов действием 10–20% -й азотной кислоты при 120–150 °С (реакция Коновалова, 1888 г.)).



3 Реакции расщепления (с разрывом связей С–С и С–Н).

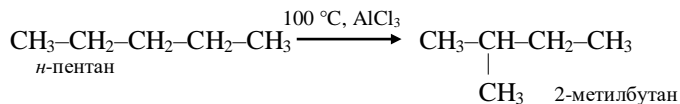
Реакция *дегидрирования* или отщепления водорода происходит в присутствии катализатора и при нагревании, то есть из предельных углеводородов за счёт разрыва связи С–Н можно получить непредельные углеводороды:



Расщепление молекул органических соединений с разрывом связей С–С под действием высоких температур, называется *крекингом*.

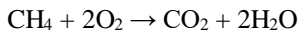
4 Изомеризация.

При изомеризации происходит изменение пространственной структуры молекулы, например:

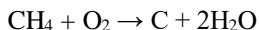
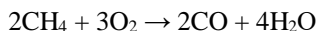


5 Реакции окисления.

Окисление алканов протекает по радикальному механизму и может быть полным (с образованием диоксида углерода и воды)



или частичным (с образованием СО или элементарного углерода):



гниении целлюлозы). Применяют в качестве топлива и исходного вещества для нефтехимических процессов. Из метана получают ацетилен, хлорпроизводные метана (растворители, продукты для производства силиконов), сероуглерод и фторуглероды (хладоагенты, мономеры в производстве термостойких пластмасс).

Этан (C_2H_6) – составная часть нефтяных попутных газов; применяют в основном для получения этилена.

Пропан (C_3H_8) получают при пиролизе в нефтехимических процессах. Применяют в качестве горючего газа (пропан-бутановые смеси). Жидкий пропан транспортируют в стальных цистернах при $20\text{ }^\circ\text{C}$ и под давлением $0,8\text{ МПа}$ (критические температура и давление пропана $96,81\text{ }^\circ\text{C}$ и $4,3\text{ МПа}$).

Жидкие алканы (гомологи, жидкие при комнатной температуре) – составная часть нефти и буроугольной смолы.

Твердые алканы (парафины) содержатся в нефти. Горный воск или озокерит (в очищенном виде – церезин) являются смесью твердых парафинов. Применяют для изготовления свечей, пропитки бумаги и картона, в качестве изолирующего материала. Получаемые искусственно углеводороды C_{11} – C_{30} перерабатывают в мыла, моющие средства и пластификаторы.

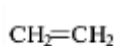
1.2 Непредельные углеводороды (алкены, алкины)

Углеводороды, в молекулах которых кроме простых (σ) связей $C-C$ и $C-H$ имеются углерод-углеродные π -связи называются **непредельными (ненасыщенными)**.

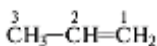
Углеводороды, содержащие только одну π -связь (т. е. двойную связь), называются **алкенами** (олефинами) или этиленовыми углеводородами. Общая формула гомологического ряда – C_nH_{2n} (этилен, пропилен, бутилен и др.).

Согласно международной номенклатуре названия алкенов происходят от названий соответствующих алканов с заменой суффикса **-ан-** на **-ен-**. Например: 2 атома $C \rightarrow$ этан \rightarrow **этен**; 3 атома $C \rightarrow$ пропан \rightarrow **пропен** и т. д.

Ниже даны примеры названий алкенов по этой номенклатуре (в скобках приведены тривиальные названия)



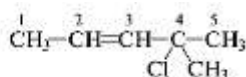
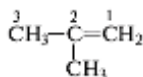
этен
(этилен)



пропен
(пропилен)



2-бутен
(бутилен)

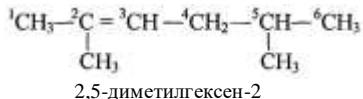


2-метилпропен
(изобутилен)

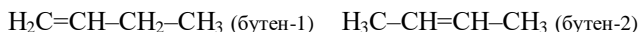
циклогексен

4-метил-4-хлор-2-пентен

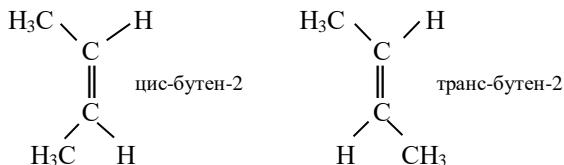
Главная углеродная цепь должна обязательно содержать *двойную связь*. Нумерация цепи ведется с того конца, к которому ближе двойная связь. Цифра, обозначающая положение двойной связи, ставится после всего названия данного алкена (например, пентен-1, бутен-2 и т. д.). Остальной порядок составления названий аналогичен алканам:



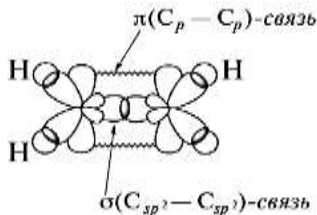
Изомерия. Помимо изомерии углеродного скелета алкены имеют еще изомерию положения двойной связи. Например:



Поскольку вращение вокруг двойной связи затруднено, возникает еще один вид изомерии, характеризующийся положением заместителей по отношению к двойной связи – *цис-* и *транс-*изомерия:



Строение. Двойная связь в алкенах образуется за счет перекрывания вдоль линии C–C-связи sp^2 -гибридных орбиталей атомов углерода (σ -связь) и бокового перекрывания негибридизованных углеродных $2p$ -орбиталей (π -связь).

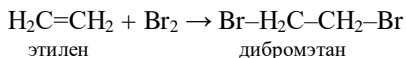


Физические свойства алкенов. По физическим свойствам алкены близки к алканам. Первые четыре представителя их гомологического ряда –

газы, далее идут жидкости (с C₅) и твердые вещества (с C₁₈). В воде они практически нерастворимы. Плотность меньше единицы.

Химические свойства алкенов определяются строением и свойствами двойной связи C=C, которая значительно активнее других связей в молекулах этих соединений. Алкены химически более активны, чем алканы.

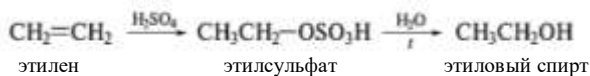
1 Алкены активно вступают в реакции присоединения за счет разрыва менее прочной π-связи:



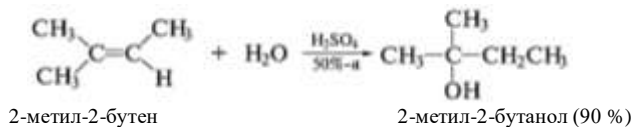
2 Реакция гидратации

Присоединение концентрированной (60–65 %) серной кислоты к алкену (по *правилу Марковникова*) с последующим гидролизом при нагревании образующегося этилсульфата.

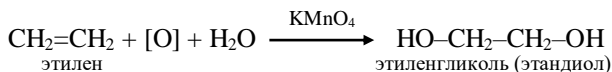
Правило Марковникова, 1869 г.: при присоединении галогеноводорода к несимметричному алкену протон реагента преимущественно присоединяется к наиболее гидрогенизированному (имеющему большее число атомов водорода) атому углерода.



Гидратация алкенов сложного строения под действием разбавленных минеральных кислот (например, 50%-я H₂SO₄) протекает по следующей схеме:

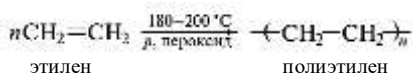


3 Реакции окисления:



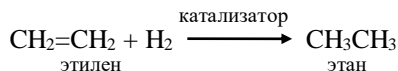
4 Свободнорадикальная полимеризация

По реакции свободнорадикальной полимеризации получают в промышленности полиэтилен высокого давления, поливинилхлорид и тефлон:



5 Гидрирование

При реакции гидрирования водород присоединяется по двойной связи:



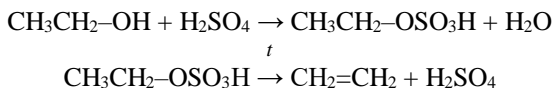
Способы получения алкенов

1 Крекинг алканов:



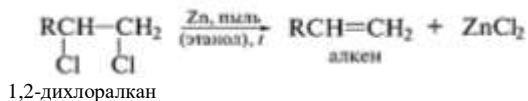
2 Дегидратация спиртов (элиминирование)

Отщепление воды от спиртов проводят нагреванием спирта при высокой температуре в присутствии сильных минеральных кислот (H_2SO_4 , H_3PO_4). При этом сначала образуется сложный эфир, который наряду с этиленом дает молекулу кислоты. Дегидратацию этанола ведут при 180°C .



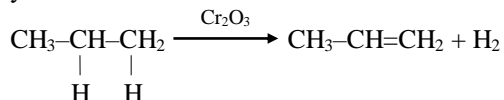
3 Дегалогенирование дигалогеналканов

Реакцию проводят под действием Zn-пыли на 1,2-дигалогеналкан в спиртовом или уксуснокислом растворе:

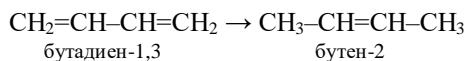


4 Дегидрирование алканов

Дегидрирование алканов служит основным источником алкенов в промышленности. Процесс проводят при высокой температуре (до 450°C). Этим методом из этана получают этилен, из n-бутана – бутен, а из изобутана – изобутилен:

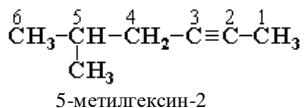


5 Гидрирование диенов в присутствии никелевого катализатора:

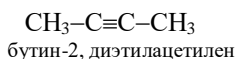
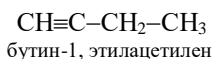


1 По систематической номенклатуре названия ацетиленовых углеводородов производят от названий соответствующих алканов (с тем же числом атомов углерода) путем замены суффикса **-ан** на **-ин**:

Цифра, обозначающая положение тройной связи, ставится обычно после суффикса **-ин**. Например:

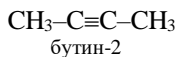
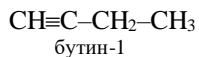


2 По рациональной номенклатуре алкины рассматриваются как производные ацетилена:

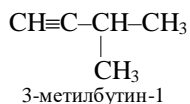
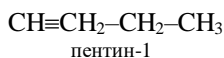


Изомерия алкинов

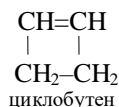
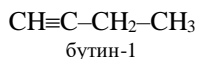
1 Изомерия положения тройной связи (начиная с C_4H_6):



2 Изомерия углеродного скелета (начиная с C_5H_8):



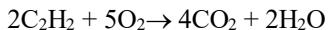
3 Межклассовая изомерия с алкадиенами и циклоалкенами, начиная с C_4H_6 :



По физическим свойствам алкины близки к алкенам. Низшие представители гомологического ряда – газы, начиная с C_5H_8 – жидкости, высшие алкины с $\text{C}_{16}\text{H}_{30}$ – твердые вещества.

Алкины плохо растворимы в воде, лучше – в органических растворителях. Промышленно важным алкином является ацетилен.

Ацетилен ($\text{CH}\equiv\text{CH}$) – бесцветный газ с эфирным запахом. Чистый ацетилен не имеет запаха. С воздухом ацетилен образует взрывоопасные смеси. Ацетилен – горючий газ, при высокой температуре дает коптящее (при недостатке кислорода) пламя. Полное сгорание ацетилена (в избытке кислорода) происходит без образования копоти:

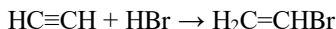


Этин (ацетилен) используется для сварки (ацетиленовая сварка) и резки металлов.

Химические свойства алкинов. По химическим свойствам алкины также близки к алкенам, для них характерны те же реакции, что и для алкенов. Протекают эти реакции во многих случаях даже несколько легче.

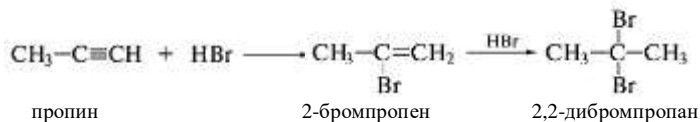
1 Реакция галогенирования

Алкины обесцвечивают бромную воду (качественная реакция):



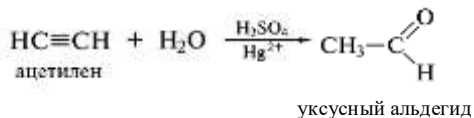
2 Гидрогалогенирование алкинов

Галогеноводороды присоединяются к ацетиленовым углеводородам в две стадии по правилу Марковникова:



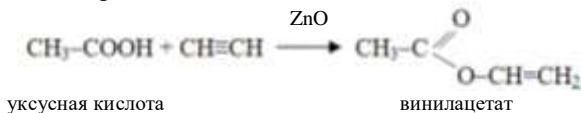
3 Гидратация. Реакция Кучерова

Алкины присоединяют воду в присутствии серной кислоты и солей ртути (II). Это превращение известно как реакция Кучерова (1881 г.). При гидратации ацетилена образуется ацетальдегид:

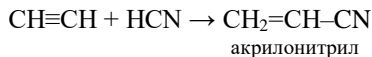


4 Присоединение карбоновых кислот

Уксусная кислота в реакции с ацетиленом образует винилацетат. Реакция протекает при 170–200 °С.



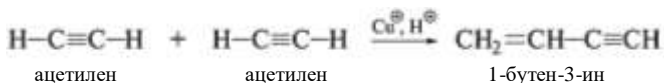
5 Реакция присоединения циановодорода:



Реакция образования акрилонитрила из ацетилена осуществляется при 80 °С в присутствии хлоридов меди (I) и аммония (CuCl, NH₄Cl). Продукт реакции полимеризуется с образованием полиакрилонитрила, используемого в производстве химических волокон.

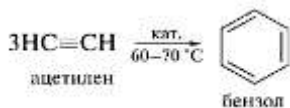
6 Олигомеризация и полимеризация

Окислительное сочетание ацетиленидов меди (а также ацетиленидов других металлов) следует отличать от реакций олигомеризации, которые алкины претерпевают в присутствии ионов Cu⁺ в кислой среде:



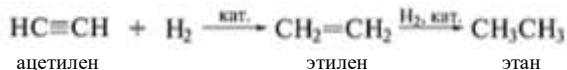
Реакция циклотримеризации ацетилена и его гомологов

При использовании в качестве катализатора (CO)₂Ni[P(C₆H₅)₃]₂ комплекса, полученного из тетракарбонила никеля и трифенилфосфина (реакция Реппе, 1948), происходит полимеризация ацетилена с образованием бензола:



7 Восстановление алкинов

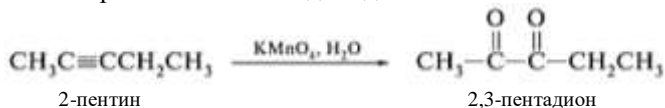
В условиях гетерогенного катализа алкины реагируют с водородом аналогично алкенам. Первая стадия гидрирования более экзотермична, чем вторая.



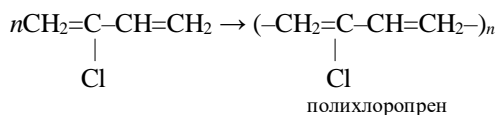
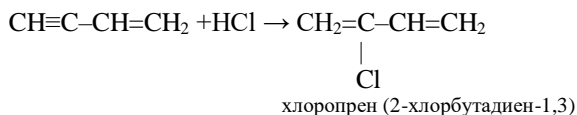
В качестве катализаторов, как и при гидрировании алкенов, применяют металлы: Pd, Pt, Ni.

8 Реакции окисления

В очень мягких условиях (вода, pH 7–8 и 0 °С) алкины удается окислить под действием перманганата калия до α-дикетонлов:



Окислительное расщепление алкинов проводят теми же реагентами, что и в случае алкенов, но в более жестких условиях. При этом образуются карбоновые кислоты:



Лабораторная работа № 1

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ПРЕДЕЛЬНЫХ (АЛКАНЫ) И НЕПРЕДЕЛЬНЫХ (АЛКЕНЫ, АЛКИНЫ) УГЛЕВОДОРОДОВ

Цель работы: ознакомиться с лабораторными способами получения представителей предельных, этиленовых и ацетиленовых углеводородов и изучить их свойства. Сравнить реакционную способность алканов, алкенов и алкинов.

Реактивы и материалы: ацетат натрия (обезвоженный), натронная известь (смесь порошков гидроксида кальция с гидроксидом натрия, 3:1), насыщенный раствор бромной воды; перманганат калия (0,05 н раствор), гексан, серная кислота (2 н), гидроксид натрия, этилсерная кислота (смесь 1:4 этилового спирта и концентрированной серной кислоты), кипячительные камешки (мелкие осколки фарфоровой посуды) или песок, карбид кальция, аммиачный раствор оксида серебра.

Оборудование: газоотводная трубка с пробкой, стеклянная палочка, набор пробирок в штативе, спиртовка.

Опыт 1. Получение метана и изучение его свойств

Порядок выполнения опыта

1 В сухую пробирку насыпьте шпателем небольшое количество обезвоженного ацетата натрия (высота слоя 4–5 мм) и приблизительно вдвое большее количество натронной извести (высота слоя 8–10 мм). Перемешайте содержимое пробирки стеклянной палочкой.

2 Закройте пробирку пробкой с газоотводной трубкой и укрепите горизонтально в лапке штатива.

3 Нагрейте смесь в пламени спиртовки (**осторожно, пробирка может треснуть, прогрейте всю пробирку до начала прокаливания**).

4 После расплавления смеси и ее закипания подожгите газ – метан, выделяющийся из газоотводной трубке. Отметьте цвет пламени.

5 Опустите конец газоотводной трубки в пробирку с раствором перманганата калия (2–3 мл). То же самое сделайте с бромной водой.

Вопросы и задания

1 Изобразите установку для получения метана. Составьте уравнения реакций получения и горения метана. Каков цвет пламени при горении метана? Назовите продукты реакции.

2 Реагирует ли метан с бромной водой и раствором перманганата калия? К какому гомологическому ряду относится метан?

3 Сделайте вывод.

Опыт 2. Химические свойства гексана

Гексан представляет собой бесцветную прозрачную жидкость с характерным запахом. Температура кипения $68,7^{\circ}\text{C}$.

Отношение к кислотам и щелочам

В две пробирки налейте по 15–20 капель гексана. В первую внесите 0,5 мл H_2SO_4 , во вторую – 0,5 мл раствора NaOH . Пробирки встряхните, отметьте отсутствие/наличие в них каких-либо внешних изменений.

Отношение к окислителям

В пробирку налейте 15–20 капель гексана, затем внесите 10 капель раствора перманганата калия. Встряхните.

Отношение к галогенам

В пробирку налейте 15–20 капель гексана, затем 5–8 капель бромной воды.

Вопросы и задания

1 Отметьте, что наблюдается во всех случаях? Почему?

2 Сделайте вывод.

Опыт 3. Получение этилена и его химические свойства

Порядок выполнения опыта

1 В сухую пробирку поместите 5 мл этилсерной кислоты (смесь 1:4 этилового спирта и концентрированной серной кислоты).

2 Внесите в пробирку кипяточный камешек и закройте пробкой с газоотводной трубкой.

3 Укрепите пробирку наклонно в лапке штатива (газоотводная трубка направлена вниз).

4 В две чистые пробирки наберите раствор перманганата калия и бромную воду.

5 Осторожно нагрейте пробирку с этилсерной кислотой до кипения и начала равномерного выделения этилена.

6 Выделившийся этилен пропустите через раствор перманганата калия и бромную воду.

7 Поверните газоотводную трубку вверх и подожгите этилен.

Вопросы и задания

1 Изобразите установку для получения этилена. В качестве чего при получении этена используется песок?

2 Составьте уравнения реакций получения и горения этилена. Отметьте цвет и яркость пламени. Сравните с яркостью пламени метана.

3 Как изменяется окраска растворов перманганата калия и бромной водой при пропускании через них этилена? К какому гомологическому ряду относится этилен? Напишите уравнения проведенных реакций.

4 Сделайте вывод.

Опыт 4. Получение ацетилена и его химические свойства

Порядок выполнения опыта (проводится в вытяжном шкафу).

1 В сухую пробирку поместите 1–2 кусочка карбида кальция.

2 Укрепите пробирку в лапке штатива вертикально.

3 В три пробирки налейте по 2 мл следующих реактивов: бромной воды, перманганата калия, аммиачного раствора оксида серебра.

4 Налейте в пробирку с карбидом кальция воду, чтобы закрыть кусочки карбида и закройте пробирку пробкой с газоотводной трубкой.

5 Пропустите выделившийся ацетилен через пробирки с растворами бромной воды, перманганат калия; аммиачного раствора оксида серебра.

6 Газоотводную трубку переверните вверх и зажгите выделяющийся ацетилен.

Вопросы и задания

1 Составьте уравнение реакции получения ацетилена с использованием структурных формул.

2 Объясните, почему обесцвечиваются растворы перманганата калия и бромной воды при пропускании ацетилена. Напишите уравнения реакций.

3 Отметьте изменения, происходящие при взаимодействии ацетилена с аммиачным раствором оксида серебра. Составьте уравнение реакции.

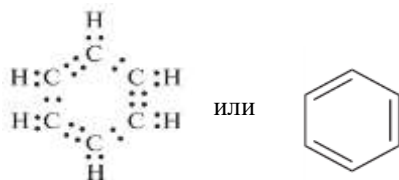
4 Что наблюдается при горении ацетилена? Объясните. Напишите уравнение реакции горения ацетилена на воздухе.

5 Сделайте вывод.

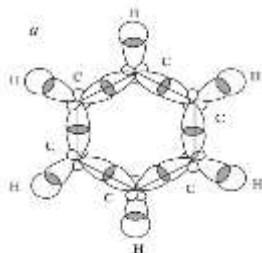
2 АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (АРЕНЫ)

Аренами (ароматическими углеводородами) называют органические соединения, в молекуле которых имеется устойчивая циклическая группа атомов с особым характером связи (ядро бензола). Все арены обладают ароматичностью, под которой понимается способность циклических непредельных соединений легко вступать в реакции замещения, а не присоединения, и устойчивость к действию окислителей, температуры.

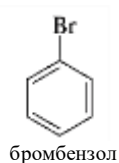
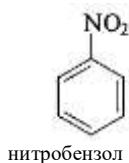
Важнейший представитель аренов – бензол C_6H_6 , принадлежит к гомологическому ряду с общей формулой C_nH_{2n-6} . Строение молекулы бензола можно представить следующим образом:



Согласно современным представлениям молекула бензола имеет строение плоского шестиугольника, все атомы углерода находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. Не гибридные $2p$ -орбитали (по одному от каждого атома углерода), оси которых перпендикулярны плоскости бензольного кольца, взаимно перекрываются друг с другом. В результате из 6 делокализованных π -электронов образуется единая устойчивая замкнутая электронная система:



Номенклатура. Производные бензола называют с указанием названия и положения заместителей в бензольном кольце:

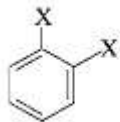


Ряд монозамещенных бензолов имеют тривиальные названия, которые используются и в номенклатуре ИЮПАК:

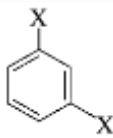


Дизамещенные бензолы могут быть названы с применением нумерации атомов углерода бензольного кольца или с использованием приставок орто-

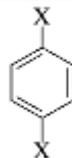
(*o*-), мета- (*m*-) или пара- (*p*-). Заместители нумеруют в таком направлении, чтобы сумма номеров была наименьшей:



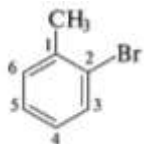
o-дизазамещенные бензолы



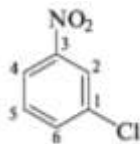
m-дизазамещенные бензолы



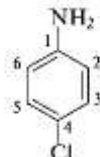
p-дизазамещенные бензолы



2-бром-1-метилбензол
(2-бромтолуол,
o-бромтолуол)

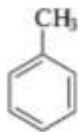


3-нитро-1-хлорбензол
(*m*-нитрохлорбензол)

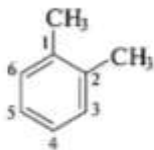


1-амино-4-хлорбензол
(*p*-хлоранилин)

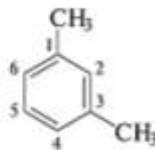
Наиболее важные представители алкилбензолов и их названия по номенклатуре ИЮПАК и тривиальные (в скобках) представлены ниже:



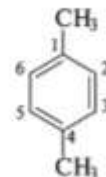
метилбензол
(толуол)



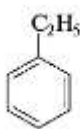
1,2-диметилбензол
(*o*-ксилол)



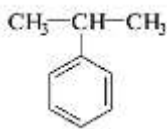
1,3-диметилбензол-
(*m*-ксилол)



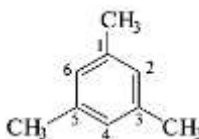
1,4-диметилбензол
(*p*-ксилол)



этилбензол



изопропилбензол
(кумол)

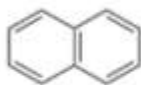


1,3,5-триметилбензол
(мезитилен)

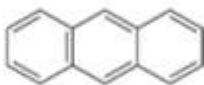


2-метил-1-фенилпропан

Часто встречаются структуры, содержащие несколько бензольных ядер. Их называют конденсированными:



нафталин



антрацен



фенантрен

Физические свойства. Бензол и его ближайшие гомологи – бесцветные жидкости, нерастворимые в воде, но хорошо растворяющиеся во многих органических жидкостях. Легче воды. Огнеопасны. Бензол токсичен.

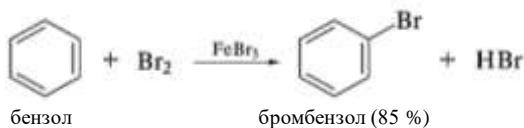
Химические свойства аренов

I Реакции замещения

Особенность бензола и других ароматических соединений – способность замещать атомы водорода на атомы галогенов или функциональные группы.

1 Реакция галогенирования

Бензол и его гомологи взаимодействуют с хлором и бромом в присутствии катализатора:



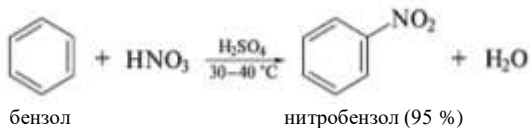
2 Сульфирование

Сульфированием называют реакцию замещения атома водорода в углеводороде на сульфогруппу – (SO₃H):

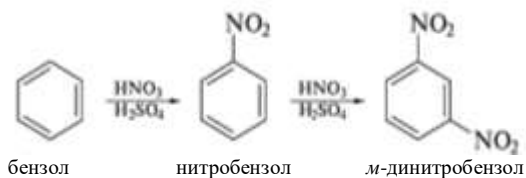


3 Реакция нитрования

Действие азотной кислоты заключается в замещении атомов водорода в бензольном ядре остатками азотной кислоты – группами (–NO₂):

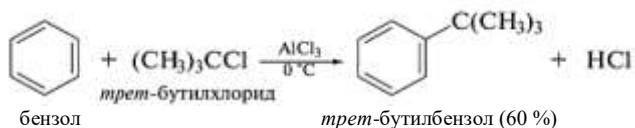
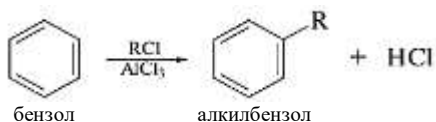


При применении двукратного количества нитрующего агента и более жестких условий (повышенная температура, концентрированная нитрующая смесь) получают *m*-динитробензол:

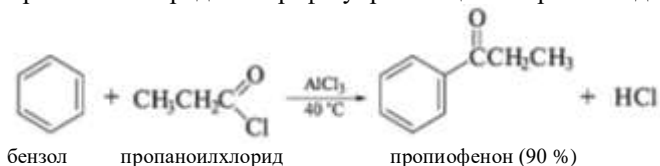


4 Алкилирование по Фриделю-Крафтсу

Реакция алкилирования по Фриделю-Крафтсу является методом получения алкилбензолов – гомологов бензола:

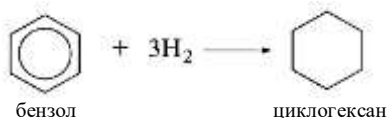


5 Ацилирование по Фриделю-Крафтсу: реакции присоединения



II Реакции присоединения

Реакция гидрирования бензола:



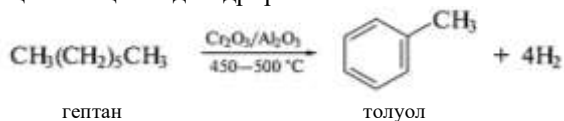
III Реакции окисления

Бензол стоек к действию окислителей, он не окисляется разбавленной азотной кислотой, перманганатом калия, хромовой смесью.

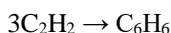
Способы получения аренов

1 Ароматизация алканов

Эта реакция имеет промышленное значение, служит одним из основных источников ароматических углеводородов. В процессе реакции в присутствии катализаторов при высокой температуре линейные алканы подвергаются циклизации и дегидрированию:

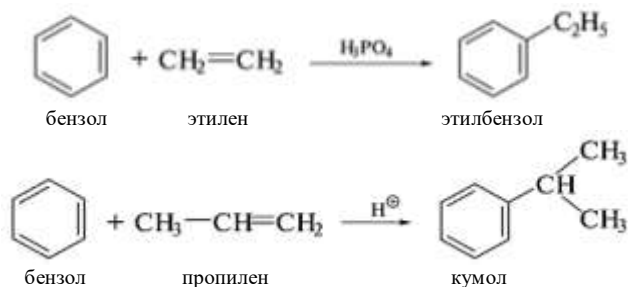


2 Синтез бензола из ацетилена (метод Зелинского-Казанского: температура 450–500 °С, активированный уголь):



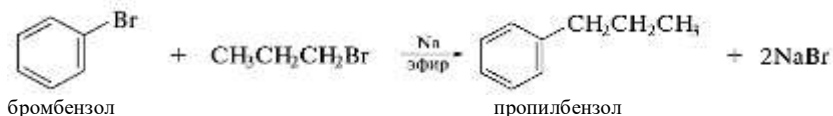
3 Алкилирование

При алкилировании бензола алкенами и спиртами в качестве кислотного катализатора применяют хлорид алюминия, фосфорную или серную кислоту. Эти реакции проводят при умеренном нагревании:



4 Реакция Вюрца-Фиттига

Реакция применяется в лабораторной практике и позволяет ввести в ядро алкил линейного строения, т. е. первичный алкил:



5 Промышленный способ – выделение аренов из коксового газа и каменноугольной смолы. Из коксового газа извлекают бензол, толуол и ксилолы путем растворения их в антраценовом масле или адсорбции на активном угле. Каменноугольную смолу методом фракционной перегонки

разделяют на аммиачную воду (2–5 %), легкое масло ($T_{\text{кип}}$ – до 180 °С) (1–2 %), среднее масло ($T_{\text{кип}} = 180\text{--}230$ °С) (10–12 %), тяжелое масло ($T_{\text{кип}} = 230\text{--}270$ °С) (8–10 %), антраценовое масло ($T_{\text{кип}} = 270\text{--}360$ °С) (18–25 %) и каменноугольный пек (остаток, 55 %). Из всех указанных дегтярных масел обработкой серной кислотой можно выделить пиридин, пиколин, хиолин и другие производные пиридина, а обработкой раствором гидроксида натрия – фенолы (фенол, крезол, ксиленол, нафтол и др.), оставшиеся углеводороды разделяют перегонкой, кристаллизацией и экстракцией.

Отдельные представители аренов

Бензол (C_6H_6) впервые выделен в 1825 г. английским физиком Фарадеем.

Бензол – бесцветная жидкость с характерным запахом, $T_{\text{пл}} = 5,4$ °С, $T_{\text{кип}} = 80,1$ °С. При горении дает коптящее пламя.

Применяют в качестве неполярного растворителя для каучука и лаковых смол. Является важнейшим сырьем в синтезе стирола (используемого для производства полистирола), кумола (для производства фенола и ацетона), циклогексана, нитробензола (для производства анилина, красителей), малеинового ангидрида (для производства полиэфирных смол) и др.

Толуол (метилбензол) ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$) – жидкость ($T_{\text{пл}} = -95$ °С, $T_{\text{кип}} = 110,8$ °С), применяемая как растворитель для полимеров, а также в качестве сырья при синтезе бензола, бензойной кислоты, 2,4,6-тринитротолуола, бензилового спирта, бензальдегида, *m*-крезола и др.

Стирол (винилбензол) ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CH}_2$) – бесцветная жидкость с характерным запахом, $T_{\text{кип}} = 145$ °С. Используется для получения полистирола и полиэфирных пластмасс.

Лабораторная работа № 2

СВОЙСТВА АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Цель работы: изучить физические и химические свойства бензола и его гомологов. Сравнить реакционную способность бензола и толуола.

Реактивы и материалы: бензол, толуол, бромная вода, восстановленное железо, раствор перманганата калия (0,5 %), серная кислота (разб.), азотная кислота (разб.).

Оборудование: набор пробирок в штативе, спиртовка, стакан (100 мл).

Опыт 1. Бромирование ароматических углеводородов

Выполняется в вытяжном шкафу!

Порядок выполнения опыта

1 Внесите по 1 мл ароматических углеводородов в две сухие пробирки, в первую – бензол, во вторую – толуол.

2 В каждую из пробирок добавьте по 0,5–1,0 мл раствора брома.

3 Полученные смеси разделите на две части, налив половину их объема в сухие пробирки (всего должно получиться 4 пробирки со смесями).

4 Одну часть каждой смеси оставьте стоять в штативе, другую нагрейте в пламени спиртовки до слабого кипения.

5 После охлаждения в пробирку с бензолом добавьте несколько крупинок порошка восстановленного железа и снова осторожно подогрейте смесь в течение 2–3 минут. Затем содержимое пробирки вылейте в пробирку с 2 мл воды. Аналогично проведите опыт и с толуолом.

Вопросы и задания

1 Возможно ли протекание реакции бензола и толуола с раствором брома? Напишите уравнения соответствующих реакций.

2 Зачем добавляют восстановленное железо? Сделайте выводы о бромировании аренов в присутствии железа и без него. Какой из них бромится легче, почему? Напишите уравнения бромирования бензола и толуола в присутствии железа и без него.

3 Сделайте вывод.

Опыт 2. Окисление ароматических соединений

Порядок выполнения опыта

1 В две пробирки налейте по 1 мл перманганата калия и добавьте в каждую по 1 мл разбавленной серной кислоты.

2 В одну из пробирок добавьте 5–6 капель бензола, а во вторую – столько же толуола.

3 Нагрейте пробирки (до 40–50 °С) и перемешайте их содержимое энергичным встряхиванием в течение 3–4 мин.

Вопросы и задания

1 Отметьте изменение окраски раствора. В какой пробирке оно произошло? Объясните причину. Зачем раствор подкисляют серной кислотой?

2 Напишите уравнения соответствующих реакций. Объясните разное отношение к окислителем ациклических и ароматических углеводов.

3 Сделайте вывод.

Опыт 3. Нитрование бензола и толуола

Выполняется в вытяжном шкафу!

Порядок выполнения опыта

1 Нагрейте водяную баню до 50–60 °С, приготовьте стакан с водой (10–20 мл).

2 В сухую пробирку налейте 1 мл азотной кислоты (разб.) и 1,5–2 мл серной кислоты (разб.).

3 Полученную таким образом нитрующую смесь охладите в стакане с холодной водой до 25–30 °С и добавьте к ней 1 мл бензола.

4 На 3–5 мин поместите пробирку в водяную баню (50–60 °С), при этом содержимое пробирки периодически встряхивайте.

5 Вылейте реакционную смесь в приготовленный ранее стакан с водой. Что при этом происходит? Отметьте запах.

Вопросы и задания

1 Напишите уравнения нитрования бензола и толуола. В какое положение идет замещение на нитрогруппу в бензоле и толуол, что образуется?

2 Почему нитропроизводные аренов растворимы в воде?

3 Сделайте вывод.

3 ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

3.1 Галогенпроизводные алканов

Производные алканов, в молекулах которых один или несколько атомов водорода замещены атомами галогенов – фтора, хлора, брома или йода, называют **галогеналканами**.

Классификация и номенклатура. В зависимости от типа атома углерода, связанного с галогеном, галогеналканы классифицируют на **первичные, вторичные и третичные**. По числу атомов галогена в молекуле различают **моно-, ди- и полигалогенпроизводные**. Ниже приведены примеры названий галогеналканов по номенклатуре ИЮПАК:



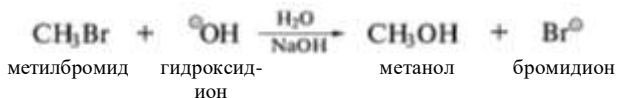
Галогены более электроотрицательны, чем углерод, поэтому связи $\text{C}(sp^3)\text{-Hal}$ полярны. В ряду C-F , C-Cl , C-Br , C-I длина связи C-Hal увеличивается, повышается ее полярность, а значит, снижается прочность.

Физические свойства галогеналканов. Галогенметаны, за исключением иодметана, являются бесцветными газами. Их низшие гомологи – бесцветные легко летучие жидкости со сладковатым запахом. Рост атомного номера галогена приводит к росту температуры кипения галогеналкана.

Химические свойства галогенпроизводных алканов

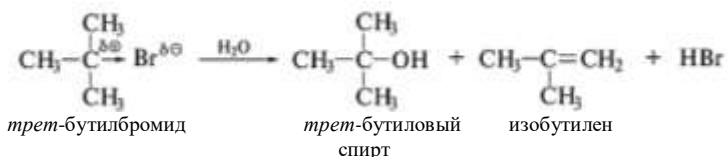
1 Бимолекулярное нуклеофильное замещение

Реакции протекают при действии на субстраты сильных нуклеофильных реагентов. Характерной реакцией является щелочной гидролиз метилбромида:



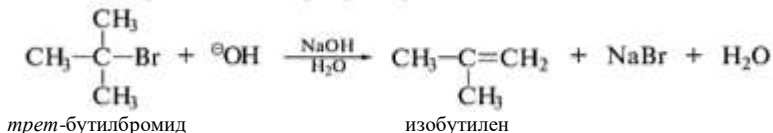
2 Мономолекулярное нуклеофильное замещение

Данные реакции часто протекают при действии на соответствующие субстраты слабыми нуклеофильными реагентами, а также в растворителях, обладающих высокой ионизирующей способностью. Например, гидролиз *трет*-бутилбромида. К сдвигу равновесия обратимой реакции вправо приводит избыток воды:



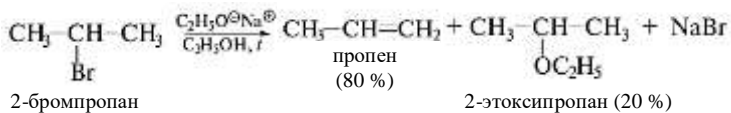
3 Элиминирование

Если нуклеофильный реагент является сильным основанием, то от молекулы галогеналкана отщепляется галогеноводород. Например, обработка *трет*-бутилбромида водным раствором щелочи ведет к дегидробромированию:

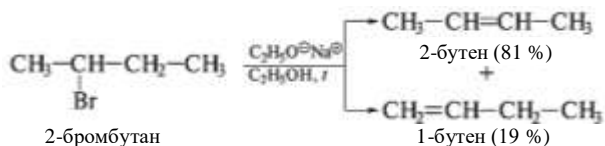


Бимолекулярное элиминирование

Реакции протекают при действии на галогеналканы сильными основаниями. Часто применяют спиртовой раствор KOH, который содержит высокоосновный реагент этокси-ион:



Реакции β-элиминирования галогеналканов, имеющих в молекуле две не эквивалентные C–H-связи, способные к разрыву, ведут к образованию смеси двух алкенов:



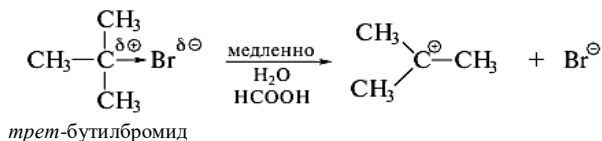
Эти реакции протекают в соответствии с **правилом Зайцева**: протон отщепляется преимущественно от наименее гидрогенизированного C_{β} -атома с образованием наиболее замещенного при двойной связи алкена.

Мономолекулярное элиминирование

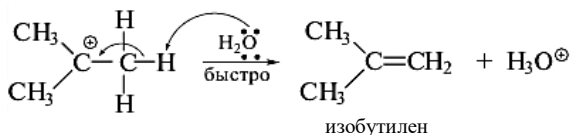
Реакции мономолекулярного элиминирования протекают при условии, что галогенпроизводные соединения способны ионизироваться с образованием карбокатионов за счет взаимодействия с растворителем.

Механизм реакции.

Стадия 1 – ионизация галогенпроизводного с образованием карбокатиона и галогенид-иона:



Стадия 2 – отщепление протона от C_{β} -атома под действием основного реагента и образование π -связи:



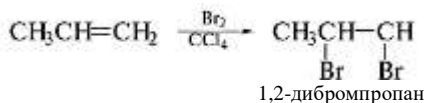
Способы получения галогеналканов

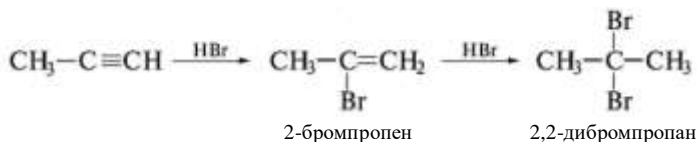
1 Галогенирование алканов

Галогенирование алканов – наиболее распространенный способ получения бром- и хлоралканов:

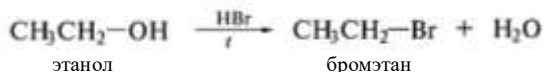


2 Галогенирование и гидрогалогенирование алкенов и алкинов:





3 Замещение гидроксигруппы на галоген в спиртах:



Наиболее важные представители

Метиленхлорид (дихлорметан) (CH_2Cl_2) получают хлорированием метана. Бесцветная жидкость, с характерным запахом. Применяют в качестве растворителя в органических реакциях и в производстве ацетатных волокон.

Хлороформ (трихлорметан) (CHCl_3) получают хлорированием метана. Бесцветная жидкость. Слаборастворим в воде (0,3 %), смешивается с органическими растворителями. Применяют в качестве растворителя, хладагента в холодильных установках, как сырье в производстве фторопластов.

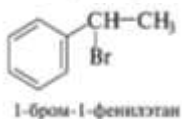
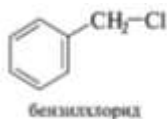
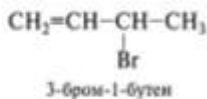
Четыреххлористый углерод (тетрахлорметан) (CCl_4) получают высокотемпературным хлорированием метана. Бесцветная жидкость; малорастворим в воде (0,08 %), смешивается с органическими растворителями. Применяют в качестве растворителя.

Высшие хлорированные алканы $\text{C}_{15}\text{-C}_{18}$ и $\text{C}_{22}\text{-C}_{25}$ широко применяют в промышленности, в том числе в производстве полимерных материалов, применяемых в строительстве. Используются в качестве пластификаторов при производстве изделий на основе ПВХ (материалы для полов, трубы и шланги, пленки и др.). Жидкие хлоралканы придают полимерам огнестойкость и повышают их стойкость к действию растворителей. Применяют для изготовления химически стойких водо- и огнезащитных красок на основе полимеров, что имеет важное значение для строительной индустрии.

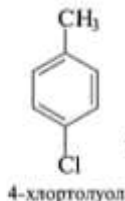
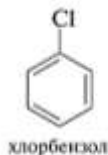
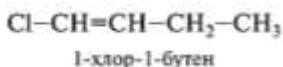
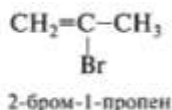
3.2 Галогеналкены и галогенарены

Галогенпроизводные со связью $\text{Csp}^3\text{-X}$. К этой группе соединений относят галогенпроизводные аллильного и бензильного типов. В этих соединениях двойная связь и атом галогена разделены двумя простыми связями.

Названия соединений по номенклатуре ИЮПАК:



Галогенпроизводные со связью $\text{Csp}^2\text{-X}$. К этой группе соединений относят винил галогениды и галогенарены. И в тех, и в других галогенпроизводных атом галогена связан с sp^3 -гибридизованным атомом углерода:



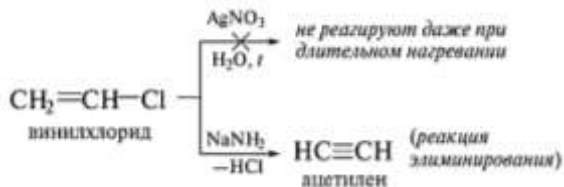
Связи $\text{Csp}^2\text{-Cl}$ укорочены и менее полярны, а следовательно, и более прочны по сравнению со связями $\text{Csp}^3\text{-Cl}$. То же самое относится и к связям атомов углерода с другими галогенами.

Физические свойства. По физическим свойствам галогеналкены мало отличаются от галогеналканов. Галогенбензолы являются жидкостями с «ароматическим» запахом. Не растворимы в воде, но смешиваются с органическими растворителями.

Химические свойства. $\text{Csp}^2\text{-Hal}$ винилгалогениды и галогенарены проявляют пониженную реакционную способность в реакциях, протекающих с разрывом этих связей.

1 Реакции винилгалогенидов

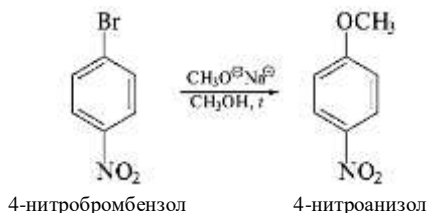
Реакции винилгалогенидов с обычными нуклеофильными реагентами не идут. При повышении температуры в присутствии сильных оснований протекают реакции элиминирования, присоединения и полимеризации.



2 Нуклеофильное замещение галогена в галогенаренах

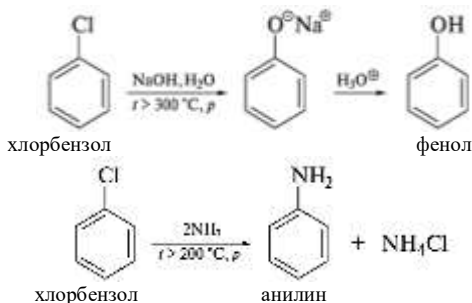
Нуклеофильное замещение галогена в активированных галогенаренах

Электроноакцепторные группы (NO_2 , COOH , $\text{C}\equiv\text{N}$ и др.), расположенные в орто- и пара-положениях относительно галогена, облегчают реакции галогенаренов с нуклеофильными реагентами. Такие галогенарены называют *активированными*. Их реакции с сильными нуклеофилами протекают в сравнительно мягких условиях:



Нуклеофильное замещение галогена в неактивированных галогенаренах

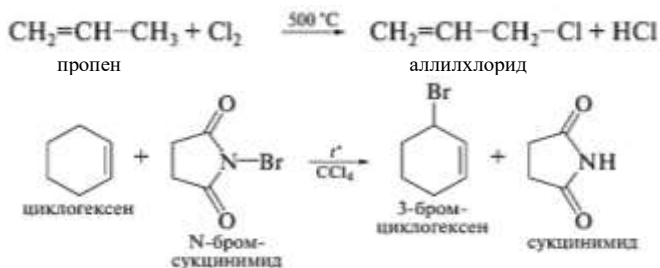
Галогенарены, не содержащие заместителей или содержащие электронодонорные заместители (неактивированные галогенарены), реагируют лишь с очень сильными нуклеофилами-основаниями или в очень жестких условия – с водными растворами щелочей при нагревании под давлением:



Способы получения

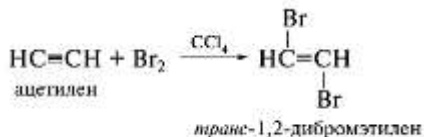
1 Получение аллил- и бензилгалогенидов

Галогеналкены, содержащие атомы хлора или брома у Csp^3 -атома в α -положении к двойной связи, получают аллильным галогенированием:



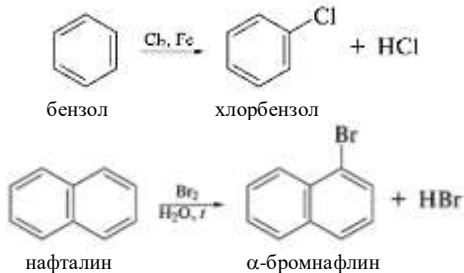
2 Получение винилгалогенидов

Винилгалогениды получают взаимодействием алкинов с галогенами и галогеноводородами:



3 Получение галогенаренов

Галогенарены получают прямым галогенированием ароматических углеводородов и их производных:



Наиболее важные представители

Винилхлорид (хлорэтилен) ($\text{CH}_2=\text{CHCl}$) – бесцветный газ. Мало растворим в воде (0,25 %), смешивается с органическими растворителями. Применяют в производстве поливинилхлорида, сополимеров с винилацетатом, акрилонитрилом, метилметакрилатом.

Трихлорэтилен (C_2HCl_3) – бесцветная жидкость, малорастворим в воде (0,027 %), смешивается с органическими растворителями. Применяют

в производстве хлоруксусной кислоты, пентахлорэтана, в качестве растворителя для обезжиривания металлов.

Тетрафторэтилен (перфторэтилен) ($\text{CF}_2=\text{CF}_2$) бесцветный газ. Применяют для синтеза политетрафторэтилена методом радикальной полимеризации и в производстве сополимеров с перфторпропиленом и этиленом.

Хлорбензол ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$) получают хлорированием бензола. Бесцветная жидкость. Применяют в производстве 1,3-дихлорбензола, нитрохлорбензолов, в качестве растворителя.

Лабораторная работа № 3

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Цель работы: изучить физические и химические свойства галогенпроизводных углеводородов.

Реактивы и материалы: хлороформ (или дихлорэтан, четыреххлористый углерод, хлорбензол, хлоруксусная кислота), медная проволока, фторсодержащий углеводород, этиловый спирт, раствор йода в йодиде калия, раствор гидроксида натрия (2 н).

Оборудование: микроскоп, предметное стекло.

Опыт 1. Качественное определение галогенов в органическом веществе – проба Бейльштейна

Порядок выполнения опыта

1 Медную проволоку изогните в маленькую петлю и прокалите ее в пламени горелки до исчезновения зеленой окраски пламени.

2 Дайте проволоке остыть, погрузите ее в исследуемое вещество (хлороформ) и снова нагрейте в пламени горелки. Сразу же появится характерная ярко-зеленая окраска пламени.

3 Прокалите новую медную проволоку в пламени горелки до исчезновения зеленой окраски пламени и сделайте п. 2 с фторсодержащим соединением. Следует иметь в виду, что и некоторые другие соли меди, например, цианиды, образующиеся при прокаливании азотсодержащих органических соединений (мочевина, хинолина и др.), также окрашивают пламя.

Вопросы и задания

1 Отметьте цвет пламени при погружении медной проволоки в хлороформ или другой хлорсодержащий углеводород. Напишите схему протекающего процесса.

2 Можно ли обнаружить фтор пробой Бейльштейна?

3 Сделайте вывод.

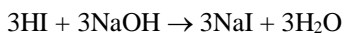
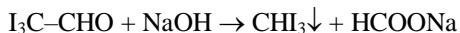
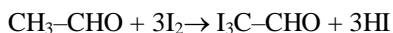
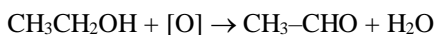
Опыт 2. Получение йодоформа из этилового спирта

Порядок выполнения опыта

1 В плоскодонную колбу на 50–100 мл поместите 1 г йода и 1 мл этилового спирта. Смесь хорошо взболтайте и добавьте 10 мл воды.

2 Постоянно взбалтывая, прилейте к смеси по каплям раствор гидроксида натрия до растворения кристаллов йода и нагрейте смесь на водяной бане до 50–70 °С в течение 5–10 минут, не допуская закипания раствора, до появления кристаллического осадка йодоформа с очень стойким запахом.

3 Две капли осадка перенесите на предметное стекло и рассмотрите их под микроскопом. Кристаллы йодоформа имеют вид шестиугольников или шестиконечных снежинок. Схема протекающего процесса:



Вопросы и задания

- 1 Зарисуйте кристаллы йодоформа. Отметьте цвет кристаллов.
- 2 Запишите суммарное уравнение образования йодоформа.
- 3 Сделайте вывод.

4 СПИРТЫ

Спирты – класс органических соединений, содержащих функциональную гидроксильную группу –ОН, связанную с углеводородным радикалом. По числу гидроксильных групп в молекуле различают *одно-, двух- и многоатомные спирты*. По типу атома углерода, с которым связана гидроксильная группа, спирты делят как *первичные, вторичные и третичные*.

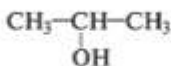
По строению углеводородной цепи различают *насыщенные, ненасыщенные и ароматические спирты*:



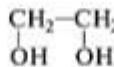
этанол
(этиловый спирт),
первичный спирт



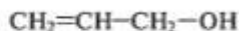
бензиловый спирт,
ароматический спирт



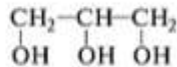
2-пропанол
(изопропиловый спирт),
вторичный спирт



1,2-этандиол
(этиленгликоль)
двухатомный спирт

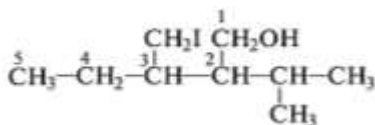


2-пропен-1-ол
(аллиловый спирт),
первичный спирт

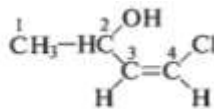


1,2,3-пропантриол
(глицерин)
трехатомный спирт

Примеры названий спиртов по номенклатуре ИЮПАК:



2-изопропил-3-иодметил-1-пентанол

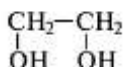


(Z)-4-хлор-3-бутен-2-ол

Предельные одноатомные спирты образуют *гомологический ряд* с общей формулой $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$:

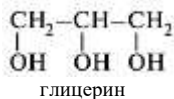
- CH_3OH – метиловый спирт, метанол;
- $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ – этиловый спирт, этанол;
- $\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$ – пропиловый спирт, пропанол;
- $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ – бутиловый спирт, бутанол;
- $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ – амиловый спирт, пентанол;
- $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$ – гексиловый спирт, гексанол;
- $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{OH}$ – гептиловый спирт, гептанол;
- $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$ – октиловый спирт, октанол;
- $\text{C}_9\text{H}_{19}\text{OH}$ – нониловый спирт, нонанол;
- $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{OH}$ – дециловый спирт, деканол.

Двухатомные спирты (гликоли) с общей формулой $\text{C}_n\text{H}_{2n}(\text{OH})_2$ являются производными углеводов, в которых две гидроксильные группы замещают два атома водорода в углеводородной молекуле. Представитель:



этиленгликоль

Трёхатомные спирты (алкантриолы) содержат три гидроксогруппы при разных атомах углерода. Общая формула: $\text{C}_n\text{H}_{2n-1}(\text{OH})_3$. Представитель:



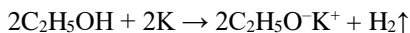
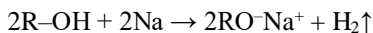
В многоатомных спиртах различают *первично-, вторично- и третично-спиртовые группы*. Например, молекула трехатомного спирта глицерина содержит две первичноспиртовые (HO–CH₂–) и одну вторичноспиртовую (–CH(OH)–) группы.

Физические свойства. Спирты до C₁₁ – жидкости, с бóльшим числом атомов углерода – твердые вещества. Легче воды, бесцветны. До C₃ – имеют спиртовой запах, ≥C₄ – с неприятным (сивушным) запахом. Низшие спирты хорошо растворимы в воде, легко воспламеняются, многие ядовиты.

Химические свойства спиртов

1 Реакции замещения атома водорода на металл

Одноатомные спирты реагируют с *активными металлами* (Na, K, Mg, Al и др.), образуя соли – *алкоголяты (алкоксиды)*:

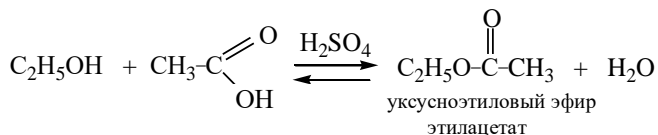
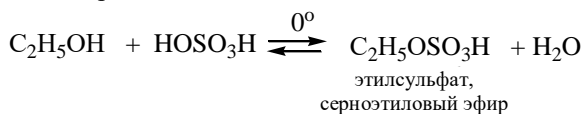


Названия алкоголятов получают из названий соответствующих спиртов.

Высшие спирты реагируют с натрием только при нагревании. В этой реакции спирты проявляют свойства кислот, хотя практически являются нейтральными веществами, не проводят электрический ток.

2 Реакция этерификации (образование сложных эфиров)

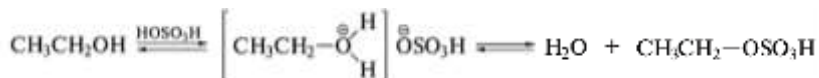
Спирты вступают в реакции с минеральными и органическими кислотами, образуя сложные эфиры, причём атом водорода отщепляется от гидроксогруппы спирта:



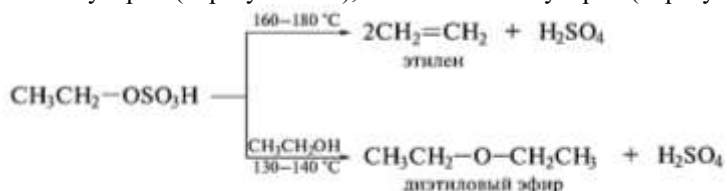
3 Реакции дегидратации спиртов

Дегидратация спиртов протекает под действием сильных минеральных кислот (например, H_2SO_4 и H_3PO_4) при нагревании. Например, дегидратация этилового спирта протекает по следующей схеме.

1 *Образование этилсульфата* (при низкой температуре, например 0°C , реакция останавливается на этой стадии):

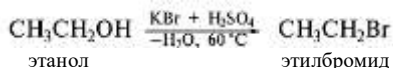


2 *Отщепление молекулы серной кислоты* может протекать как внутримолекулярно (образуя алкен), так и межмолекулярно (образуя эфир):



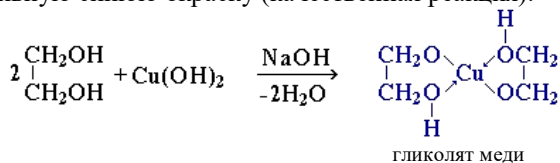
4 Реакция с галогеноводородами

Спирты реагируют с галогеноводородами с образованием галогеналканов и воды. Реакцию проводят, пропуская газообразный галогеноводород через спирт или нагревая спирты с концентрированными растворами галогеноводородных кислот:



Реакционная способность галогеноводородов в реакциях со спиртами уменьшается в ряду: $\text{HI} > \text{HBr} > \text{HCl}$.

5 *Образование солей с ионами меди (II)* служит качественной реакцией на многоатомные спирты, так как образующееся комплексное соединение имеет интенсивную синюю окраску (качественная реакция):



6 Проба Лукаса

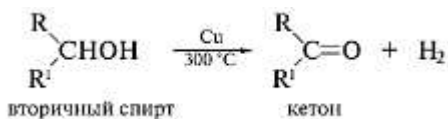
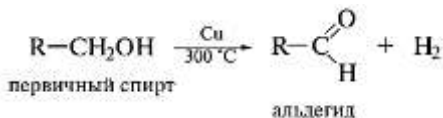
При растворении спирта в реагенте Лукаса (смесь (конц.) соляной кислоты и хлорида цинка) протекает реакция, приводящая к образованию хлоралкана, который выделяется в виде тяжелой маслянистой жидкости:



Эта реакция применяется как аналитический метод для установления типа спирта: является ли спирт первичным, вторичным или третичным.

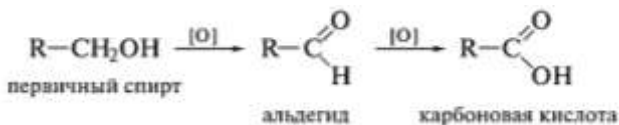
7 Дегидрирование спиртов

При пропускании паров первичного или вторичного спирта над катализатором протекает реакция дегидрирования спиртов (отщепление водорода): из первичных спиртов образуются альдегиды, из вторичных – кетоны:

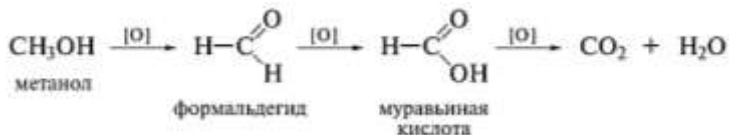


8 Окисление

Первичные спирты окисляются до альдегидов и далее до карбоновых кислот:



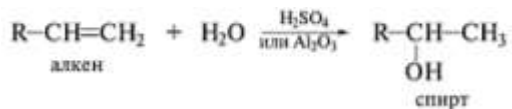
Например, метанол при окислении дает формальдегид, затем муравьиную кислоту, которая легко окисляется до диоксида углерода и воды:



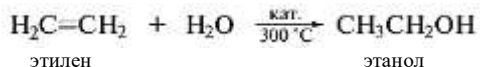
Способы получения спиртов

1 Гидратация алкенов

Алкены присоединяют воду в присутствии кислот или катализатора:

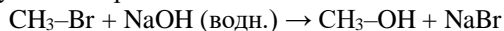


Гидратация этилена лежит в основе промышленного производства этанола (катализатором служит Al_2O_3 или силикагель, обработанный H_3PO_4):

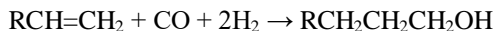


2 Гидролиз галогенуглеводородов

Действием растворов щелочей на многие галогеналканы (прежде всего, первичные) получают спирты:

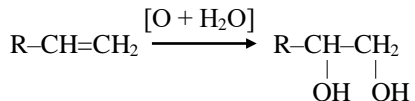


3 Присоединение к алкенам монооксида углерода и водорода проводят в присутствии кобальтового катализатора (гидроформилирование):

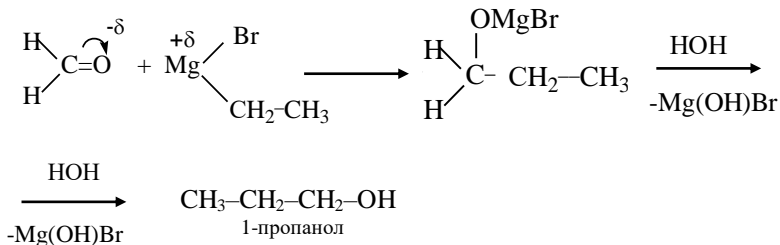


Процесс ведут при 150°C и 20 МПа. Способ применяют для получения спиртов $\text{C}_2\text{-C}_{20}$.

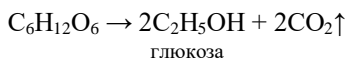
4 Окисление алкенов раствором KMnO_4 (реакция Вагнера):



5 Реакция Гриньяра (действие магнийорганических соединений на альдегиды и кетоны):



6 Брожение углеводов, образующихся при кислотном гидролизе крахмала и целлюлозы:



Важнейшие представители спиртов

Важнейшими одноатомными насыщенными ациклическими спиртами являются метанол, этанол и пропанол.

Метанол (метиловый спирт, карбинол, древесный спирт) (CH_3OH) – жидкость, $T_{\text{пл}} = -93,9$ °С, $T_{\text{кип}} = 64,96$ °С. Метанол очень ядовит.

Метанол – важнейшее сырье химической индустрии (получение формальдегида, уксусной кислоты, пластмасс на основе акриловой кислоты). Является хорошим растворителем для лаков и красок.

Этанол (этиловый спирт, винный спирт) ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) – жидкость, $T_{\text{пл}} = -114,15$ °С, $T_{\text{кип}} = 78,39$ °С. Образуется при спиртовом брожении сахаристых веществ. Этанол – важнейший компонент этерификации и один из эффективных растворителей; большие количества этанола используются в пищевой промышленности.

Пропанол (пропиловый спирт) ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$) существует в виде двух изомеров: пропанола-1 (нормальный пропиловый спирт) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ с $T_{\text{кип}} = 97,2$ °С и пропанола-2 ($\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$) (изопропанол, изопропиловый спирт) с $T_{\text{кип}} = 80,4$ °С. Пропанол-1 применяют как растворитель в фармакологии; используют в производстве ацетона и для реакций этерификации.

Этиленгликоль (этандиол-1,2) ($\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$) – бесцветная вязкая жидкость, $T_{\text{пл}} = -11,5$ °С, $T_{\text{кип}} = 197,8$ °С; при 20 °С смешивается с водой в любых соотношениях. Ядовит. Используют в качестве антифриза, тормозной жидкости, в производстве пластмасс, полиэфирного волокна и взрывчатых веществ.

Глицерин (пропантриол-1,2,3) ($\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$) – бесцветная вязкая жидкость со сладким вкусом. С водой смешивается в любых соотношениях. Применяют в бумажной, полиграфической, фармакологической отраслях промышленности, а также в качестве тормозной жидкости и пластификатора, в производстве нитроглицерина, алкидных и эпоксидных лаков.

На основе многоатомных спиртов и их производных (этиленгликоль, глицерин, этиленхлоргидрин и др.) и оксидов некоторых металлов (свинца, кобальта) можно получать безобжиговые цементы.

Лабораторная работа № 4

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПИРТОВ

Цель работы: изучить физико-химические свойства предельных одноатомных спиртов и качественную реакцию на многоатомные спирты.

Реактивы и материалы: растворы спиртов (этиловый, пропиловый, изопропиловый, трет-бутиловый); раствор фенолфталеина, универсальная индикаторная бумага, металлический натрий, медная проволока, 5%-й раствор дихромата калия, серная кислота (разб.), раствор перманганата калия, глицерин, раствор сульфата меди (II) (2 н), раствор гидроксида натрия (2 н).

Оборудование: штатив с пробирками, спиртовка, стеклянная палочка, стаканчик (100 мл).

Опыт 1. Растворимость спиртов, отношение к индикаторам, горение

Порядок выполнения опыта

1 Налейте в четыре пробирки по 0,5 мл пропилового (первичного спирта), изопропилового (вторичного спирта) и третичного бутилового.

2 Добавьте в каждую пробирку по 1 мл воды и хорошо перемешайте. Сделайте вывод о растворимости спиртов в воде.

3 Нанесите стеклянной палочкой по 1–2 капли растворов спиртов из каждой пробирки на индикаторную бумагу. Во все пробирки добавьте по 1 капле раствора фенолфталеина. Отметьте изменения окраски индикатора.

4 В фарфоровые чашки налейте по 1 мл вышеуказанных спиртов и расположите их в порядке возрастания молекулярной массы. Подожгите спирты и сравните характер пламени.

Вопросы и задания

1 Для используемых спиртов напишите структурные формулы, расположите в ряд по растворимости в воде, напишите уравнения реакций горения.

2 Сделайте вывод о наблюдаемых химических свойствах спиртов.

Опыт 2. Образование и гидролиз алкоголятов

Порядок выполнения опыта

1 В сухую пробирку поместите маленький кусочек очищенного и высушенного металлического натрия и добавьте 5–6 капель этилового спирта. Наблюдайте выделение газа.

2 Затем к раствору образовавшегося этилата натрия прилейте 3–4 капли воды и 1 каплю фенолфталеина.

Вопросы и задания

1 Напишите уравнение реакции. Какой газ выделяется при взаимодействии натрия со спиртом?

2 Почему спирт должен быть обезвоженным и зачем необходимо, чтобы натрий прореагировал со спиртом полностью?

3 Напишите уравнение реакции полученного продукта с водой. Что показывает индикатор?

4 Сделайте вывод.

Опыт 3. Окисление этилового спирта оксидом меди (II)

Порядок выполнения опыта

В пробирку налейте 2 мл этилового спирта. Нагрейте в пламени спиртовки спираль из медной проволоки, держа пинцетом до появления черного налета оксида меди и сразу опустите ее в пробирку с этиловым спиртом.

Вопросы и задания

1 Какого цвета становится медная проволока после прокаливания? Почему? Напишите уравнение реакции.

2 Какого цвета становится проволока после ее опускания в этанол? Появляется ли запах? Какому веществу он соответствует?

3 Сделайте вывод.

Опыт 4. Окисление этилового спирта хромовой смесью

Порядок выполнения опыта

В пробирке смешивают 2 мл 5%-й раствора дихромата калия ($K_2Cr_2O_7$), 1 мл разбавленной серной кислоты, 0,5 мл этилового спирта. Оранжевый раствор нагревают на пламени горелки до начала изменения окраски.

Вопросы и задания

1 Составьте уравнение реакции.

2 Что происходит с окраской раствора? Отметьте характерный запах образующегося вещества (какого?).

3 Сделайте вывод.

Опыт 5. Окисление спиртов перманганатом калия

Порядок выполнения опыта

1 В пробирку налейте 4–5 капель этилового спирта, 4–5 капель перманганата калия и 5–6 капель разбавленной серной кислоты.

2 Осторожно нагрейте содержимое пробирки.

Вопросы и задания

1 Что происходит с окраской раствора? Отметьте характерный запах образующегося вещества (какого?). Составьте уравнение реакции.

2 Сделайте вывод.

Опыт 6. Взаимодействие глицерина с гидроксидом меди (II) (качественная реакция на многоатомные спирты)

Порядок выполнения опыта

1 Внесите в пробирку 0,5 мл раствора сульфата меди ($CuSO_4$) и 0,5 мл раствора гидроксида натрия ($NaOH$) и перемешайте.

2 К образовавшемуся студенистому осадку добавьте 3–4 капли глицерина и взболтайте содержимое пробирки.

3 Нагрейте пробирку.

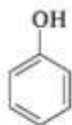
Вопросы и задания

- 1 Опишите наблюдаемые явления и составьте уравнения реакции.
- 2 Отметьте цвет образующихся продуктов реакции. Как называется образующееся термически устойчивое соединение?
- 3 Сделайте вывод.

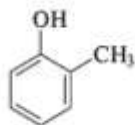
5 ФЕНОЛЫ

Фенолы – ароматические соединения, содержащие одну или несколько гидроксильных групп –ОН, непосредственно связанных с ароматическим кольцом. Общая формула фенолов $Ar-OH$, где Ar – ароматический радикал.

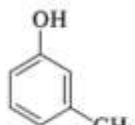
По числу гидроксильных групп фенолы классифицируют как **одно-, двух-, трех- и многоатомные фенолы**. Ниже приведены примеры названий (тривиальные названия даны в скобках).



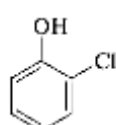
фенол



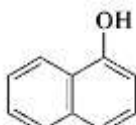
о-метилфенол
(о-крезол)



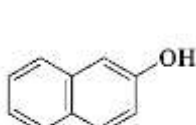
м-метилфенол
(м-крезол)



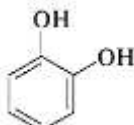
2-хлорфенол
(о-хлорфенол)



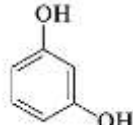
1-нафтол
(α -нафтол)



2-нафтол
(β -нафтол)

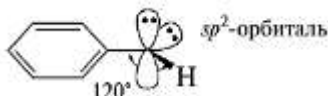


1,2-дигидроксибензол
(пирокатехин)



1,3-дигидрокси-
бензол (резорцин)

Молекула фенола является плоской. Атом кислорода, находящийся в феноле в состоянии sp^3 -гибридизации, претерпевает регибридизацию атомных орбиталей в направлении sp^2 -гибридизации. Поэтому угол $C-O-H$ равен 120° .

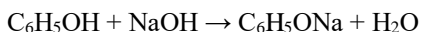


Физические свойства фенолов. Простейшие фенолы – высококипящие жидкости или низкоплавкие твердые соединения. Фенол растворим в воде.

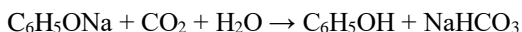
Растворимость гомологов фенола ниже, а двух- и трехатомных фенолов – выше. Фенолы – бесцветные вещества (только нитрофенолы, имеют желтый оттенок). Температуры плавления фенолов выше, чем спиртов с таким же числом углеродных атомов. Фенол ядовит, вызывает ожоги при попадании на кожу.

Химические свойства фенолов. Химические свойства фенолов определяются наличием группы –ОН с подвижным атомом водорода, который обуславливает кислотные свойства (они слабее, чем у карбоновых кислот).

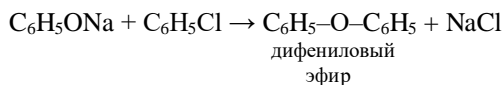
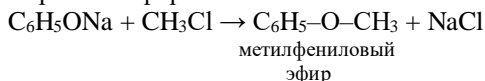
1 При взаимодействии со щелочами фенолы образуют собственные соли – феноляты:



В водном растворе феноляты сильно гидролизуются вследствие слабых кислотных свойств фенолов; при насыщении водных растворов фенолятов диоксидом углерода выделяются соответствующие фенолы, например:

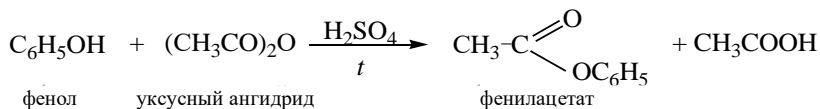


2. Образование простых эфиров



3 Образование сложных эфиров – реакция ацилирования

Фенолы обладают низкой нуклеофильностью и реагируют только с активными ацилирующими реагентами: ангидридами и хлорангидридами кислот в присутствии кислого или основного катализатора:



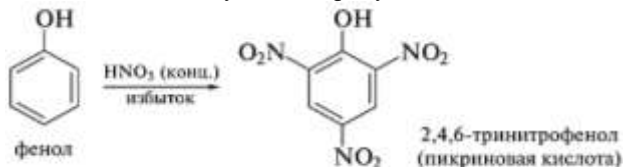
4 Галогенирование

Реакции фенолов с галогенами проводят без катализаторов. При взаимодействии с бромом образуется 2,4,6-трибромфенол (белый осадок), затем – тетрабромпроизводное:



5 Нитрование

При действии концентрированной HNO_3 фенол превращается в 2,4,6-тринитрофенол (пикриновая кислота). Нитрование сопровождается заметным окислением, поэтому выход продукта невысок.

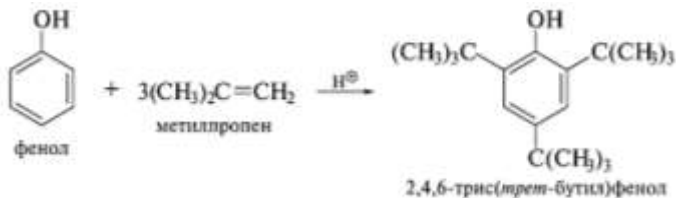


Мононитрофенолы образуются при нитровании фенола разбавленной HNO_3 при комнатной температуре:



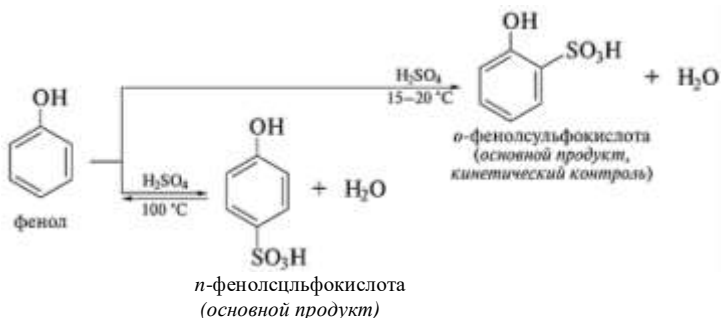
6 Алкилирование

Фенолы легко подвергаются алкилированию. Для этого применяют спирты или алкены в присутствии минеральных кислот:



7 Сульфирование

Фенол легко сульфруется концентрированной H_2SO_4 . При этом в зависимости от температуры получают орто- или параизомер:



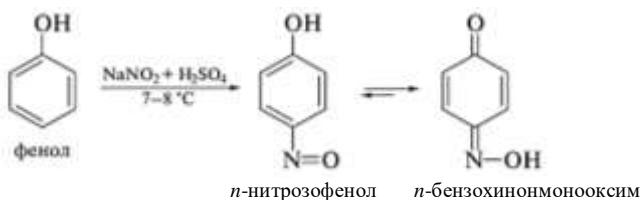
8 Ацилирование

Взаимодействие фенола с уксусной кислотой дает *p*-гидроксиацетофенон:



9 Нитрозирование фенолов

С азотистой кислотой образуется *p*-нитрозофенол:



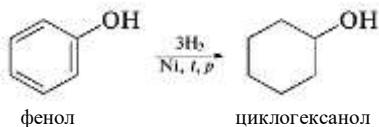
10 Окисление

Фенолы чувствительны к действию окислителей. Под действием хромовой кислоты фенол и гидрохинон окисляются до *p*-бензохинона, а пирокатехин – до *o*-бензохинона.



11 Восстановление

Фенолы не восстанавливаются химическими восстановителями, но гидрируются водородом в соответствующие циклогексанолы:

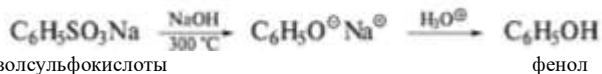


Обнаружение. Качественной реакцией на фенолы является взаимодействие с хлоридом железа (III) в водном растворе с появлением характерной окраски: фиолетовой – для фенола, резорцина, α -нафтола, голубой – для крезолов, гидрохинона, флороглюцина, зеленой – для пирокатехина, β -нафтола, сине-зеленой – для гидроксигидрохинона.

Способы получения фенолов

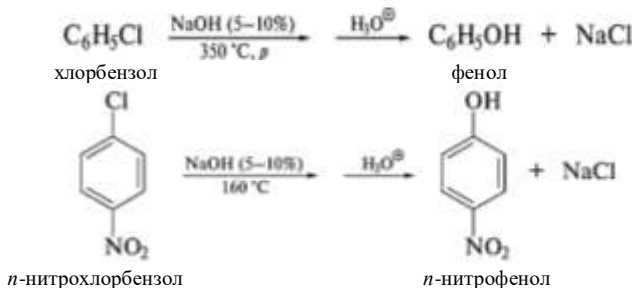
1 Реакция щелочного плавления

Реакцию проводят сплавлением натриевых солей сульфокислот со щелочью:



2 Замещение галогена в галогенаренах

В неактивированных галогенаренах галоген замещается на гидроксильную группу в жестких условиях, в активированных – при более низкой температуре:



3 Окисление изопропилбензола (кумольный метод)

Является одним из основных промышленных методов производства фенола.



4 Превращение солей диазония

Нагревание соли арендиазония в разбавленной серной кислоте ведет к ее гидролизу и замене диазогруппы на гидроксигруппу:



Отдельные представители. Простейший представитель – *фенол* (гидроксибензол) (C₆H₅OH) – белые, розовеющие на свету кристаллы с сильным запахом. Вызывает ожоги кожи. Ограниченно растворим в воде (благодаря гидрофильной группе OH⁻), со вспучиванием расплывается во влажной атмосфере. Применяют в качестве сырья для производства фенопластов, дифенилпропана (используемого в синтезе эпоксидных смол), циклогексанола (используемого для производства капролактама и далее полиамидных волокон и пластмасс), хлорфенолов, пентахлорфенола, *о*-крезола и других полупродуктов для лакокрасочной промышленности.

Гидрохинон (1,4-дигидроксибензол) (C₆H₄(OH)₂) получают восстановлением *п*-бензохинона. Бесцветные кристаллы, растворимы в воде и органических растворителях.

Резорцин (1,3-дигидроксибензол) (C₆H₄(OH)₂) получают щелочным плавлением динатриевой соли 1,3-бензолдисульфокислоты. Бесцветные кристаллы, растворяются в воде и органических растворителях. Применяют в производстве красителей, стабилизаторов и пластификаторов полимеров.

Лабораторная работа № 5

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФЕНОЛОВ

Цель работы: изучить физические и химические свойства фенолов. Изучить качественные реакции на фенолы.

Реактивы и материалы: различные фенолы (фенол, пирокатехин, резорцин, пирогаллол), универсальный индикатор pH растворов, раствор гидроксида натрия (2 н), соляная кислота (2 н), бромная вода, перманганат калия.

Оборудование: штатив с пробирками, спиртовка, водяная баня, стеклянная палочка.

Опыт 1. Растворимость фенолов в воде и их кислотные свойства

Порядок выполнения опыта

1 К 0,3 г каждого из исследуемых фенолов (фенол, пирокатехин, резорцин, пирогаллол) добавьте 4–5 мл воды и встряхните пробирку.

2 Если фенол не растворяется, осторожно нагрейте смесь до кипения и затем охладите. Наблюдайте изменение растворимости.

3 Определите рН растворов с помощью универсального индикатора.

Вопросы и задания

1 Какие из фенолов хорошо растворяются в воде, а какие плохо?

2 Что при расслоении представляет собой верхний и нижний слои?

3 Сделайте вывод о влиянии числа гидроксильных групп и их взаимного расположения на растворимость соответствующих фенолов.

Опыт 2. Получение фенолята натрия

Порядок выполнения опыта

1 К 1 мл эмульсии фенола в воде добавьте 3–4 капли раствора гидроксида натрия. Наблюдайте образование прозрачного раствора фенолята натрия.

2 Полученный раствор разделите на две части и к одной из них (для сравнения) добавьте две капли раствора соляной кислоты. Понаблюдайте за появлением эмульсии.

Вопросы и задания

1 Объясните наблюдаемые явления при добавлении раствора щелочи и соляной кислоты. Напишите уравнения реакций.

2 Сравните отношение фенолов и спиртов к щелочам.

3 Сделайте вывод.

Опыт 3. Взаимодействие фенолов с хлоридом железа (III) (качественная реакция на фенолы)

Порядок выполнения опыта

1 Подготовьте пробирки с растворами (1 мл) фенола, пирокатехина, резорцина, пирогаллола (другими предложенными многоатомными фенолами).

2 Добавьте 3–5 капель раствора хлорида железа (III).

Вопросы и задания

1 Отметьте цвет полученных растворов. Запишите уравнения реакций.

2 Может ли указанная реакция являться качественной на фенолы?

3 Сделайте вывод.

Опыт 4. Бромирование фенола (качественная реакция на фенолы с незамещенными орто- и параположениями)

Порядок выполнения опыта

- 1 Налейте в пробирку 1 мл воды и добавьте 1–2 капли раствора фенола.
- 2 Добавьте в пробирку по каплям бромную воду. Наблюдайте за происходящими при этом изменениями.

Вопросы и задания

- 1 Какое вещество выпадает в осадок (какого цвета?) при взаимодействии раствора фенола с бромной водой? Запишите соответствующее уравнение реакции. Можно ли считать эту реакцию качественной на фенолы?
- 2 Запишите уравнение реакции, протекающей при добавлении избытка бромной воды.
- 3 Сделайте вывод.

Опыт 5. Окисление фенола перманганатом калия

Порядок выполнения опыта

- 1 В пробирке смешайте 5 капель раствора фенола и 5 капель раствора гидроксида натрия.
- 2 По каплям добавьте водный раствор перманганата калия. Понаблюдайте за обесцвечиванием раствора и выпадением бурого осадка оксида марганца (IV).

Вопросы и задания

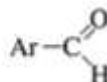
- 1 Запишите уравнение реакции окисления фенола.
- 2 Сделайте вывод.

6 КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ: НАСЫЩЕННЫЕ И АРОМАТИЧЕСКИЕ АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ

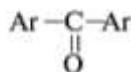
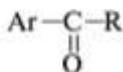
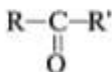
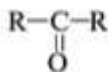
Органические соединения, содержащие в составе молекулы полярную карбонильную (оксо-) группу $C=O$, называются **карбонильными**, или **оксосоединениями**.

В зависимости от заместителей, связанных с оксогруппой, эти вещества подразделяют на **альдегиды и кетоны**.

Соединения, в которых карбонильная группа связана с двумя атомами водорода или одним атомом водорода и одним углеводородным заместителем, называют **альдегидами**:

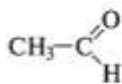


Соединения, в которых карбонильная группа связана с двумя углеводородными заместителями, одинаковыми или различными, называют **кетонами**:

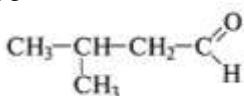


Углеводородные заместители могут быть алифатическими, алициклическими (насыщенными или ненасыщенными) или ароматическими.

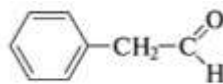
Номенклатура. По правилам номенклатуры ИЮПАК при составлении названия альдегида или кетона за основу выбирают наиболее длинную углеродную цепь, которая включает карбонильную группу. К названию углеводорода, соответствующего главной цепи, прибавляют суффикс **-аль** для альдегидов или суффикс **-он** – для кетонов:



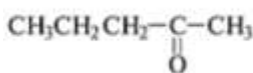
этаналь



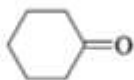
3-метилбутаналь



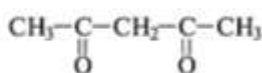
фенилэтаналь



2-пентанон



циклогексанон

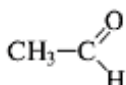


2,4-пентандион

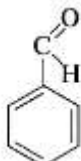
Для некоторых альдегидов применяют тривиальные названия, соответствующие названиям карбоновых кислот (приведены в скобках):



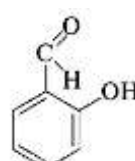
формальдегид
(муравьиный альдегид)



ацетальдегид
(уксусный альдегид)

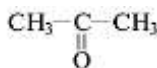


бензальдегид
(бензойный альдегид)



салициловый
альдегид

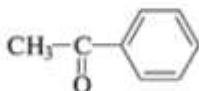
Тривиальное название «ацетон» общепринято для простейшего кетона:



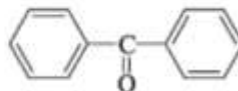
ацетон



метилэтилкетон



метилфенилкетон
(ацетофенон)



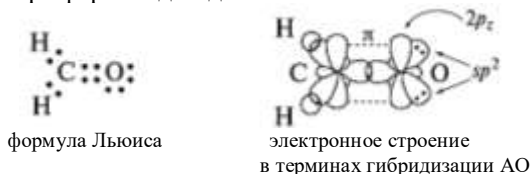
дифенилкетон
(бензофенон)

Физические свойства альдегидов и кетонов. Альдегиды и кетоны имеют более высокие температуры кипения, чем сравнимые с ними по молекулярной массе алкены и другие углеводороды, что обусловлено

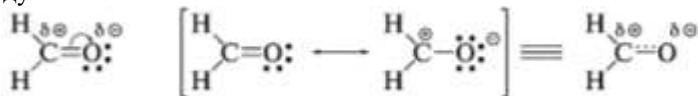
наличием диполь-дипольных взаимодействий. Однако оксосоединения не образуют межмолекулярные водородные связи, вследствие чего температуры их кипения ниже, чем у соответствующих спиртов и карбоновых кислот. Температуры кипения кетонов выше, чем у изомерных им альдегидов. Низшие альдегиды и кетоны хорошо растворимы в воде. Однако растворимость карбонильных соединений резко уменьшается для членов гомологического ряда, начиная с C_5 . Плотность растворов оксосоединений ниже 1 мг/мл.

Строение. Атомы углерода и кислорода в карбонильной группе находятся в состоянии sp^2 -гибридизации. Одна из трех sp^2 -орбиталей кислорода участвует в σ -связи (связь C–O), две другие содержат неподеленные электронные пары.

Молекула простейшего карбонильного соединения – формальдегида – имеет плоское строение. Валентный угол H–C–O равен $121,8^\circ$, а угол H–C–H = $116,5^\circ$. Ниже приведено электронное строение альдегидов и кетонов на примере формальдегида:



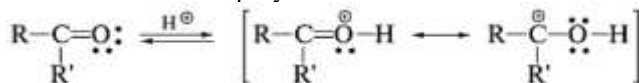
Формальдегид отличается значительной полярностью двойной связи вследствие смещения электронов к более электроотрицательному атому – кислороду:



Химические свойства альдегидов и кетонов

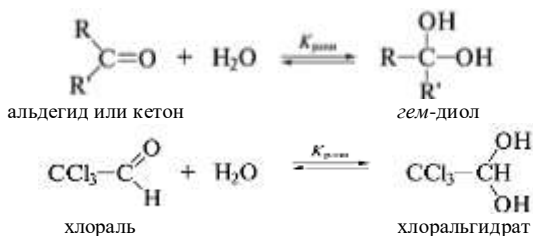
1 Реакции по карбонильной группе

1 Альдегиды и кетоны – очень слабые основания. С сильными протонными кислотами они образуют оксониевые ионы:



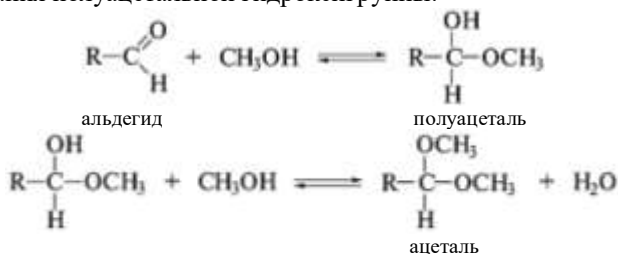
2 Гидратация альдегидов и кетонов

Продуктами гидратации альдегидов и кетонов являются *гем*-диолы:

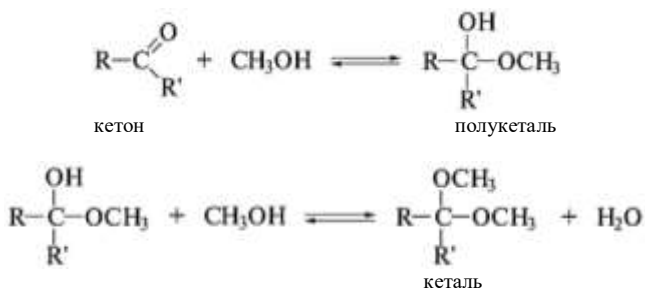


3 Присоединение спиртов. Полуацетали и полукетали

Нижшие первичные спирты (CH_3OH , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$) реагируют с альдегидами и кетонами в две стадии: образование полуацетала – продукта присоединения 1 моль спирта, и образование ацетала – продукта алкилирования полуацетальной гидроксигруппы:

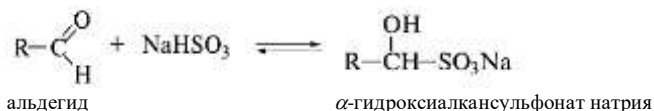


В реакции с кетонами образуются соответственно полукеталь и кеталь:



4 Присоединение гидросульфита натрия

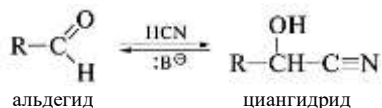
Реакция приводит к образованию гидросульфитных производных – α -гидроксиалкансульфонатов:



В эту реакцию вступают большинство альдегидов и метилкетонов.

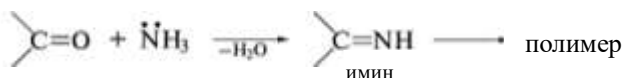
5 Присоединение циановодорода

Циановодород присоединяется к альдегидам и кетонам в присутствии оснований (как катализаторов) с образованием циангидринов (α -гидроксинитрилов):



6 Реакции с аммиаком

Эти реакции приводят к образованию **ИМИНОВ**

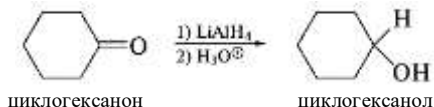
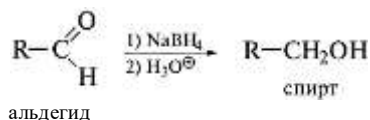


Взаимодействие альдегидов с аммиаком в присутствии водорода и катализаторов гидрирования приводит к получению аминов. Эту реакцию называют реакцией *восстановительного аминирования*:



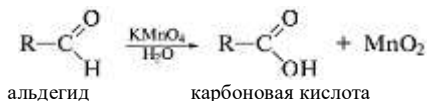
7 Реакции восстановления

Альдегиды восстанавливаются в первичные спирты, кетоны – во вторичные. В качестве восстановителей чаще всего применяют гидриды металлов (например, LiAlH_4 или NaBH_4):



8 Реакции окисления

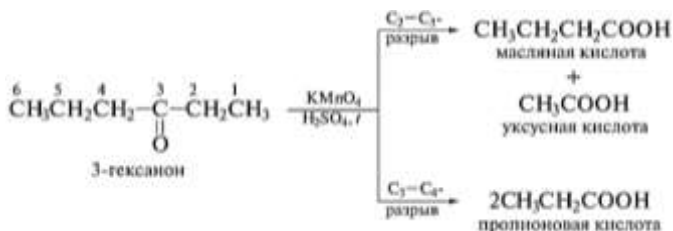
Альдегиды легко окисляются до карбоновых кислот. Окисление можно проводить на холоду разбавленным раствором KMnO_4 , а также растворами CrO_3 в H_2SO_4 , H_2O_2 , Ag_2O и пероксикарбоновыми кислотами:



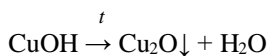
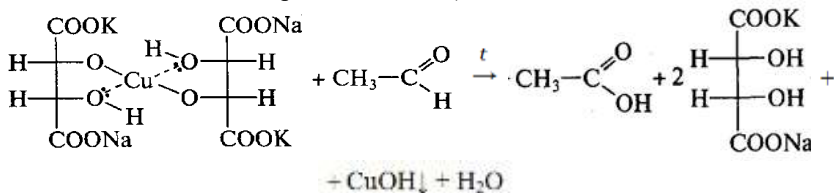
Реакцию «серебряного зеркала» применяют для идентифицирования альдегидов:



Окисление кетонов протекает в более жестких условиях, так как сопровождается разрывом углерод-углеродных связей. Для этого применяют сильные окислители в кислой или щелочной среде. При этом кетон превращается в енол или енолят-ион, который окисляется с разрывом двойных связей и образованием смеси кислот:

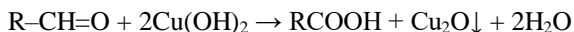


Для альдегидов характерно взаимодействие с реактивом Фелинга, представляющим водно-щелочной раствор комплексной соли, образующейся из гидроксида меди (II) и натрий-калиевой соли винной кислоты. При нагревании альдегидов с данным реактивом происходит его окисление до карбоновой кислоты, а гидроксид меди (II) восстанавливается до гидроксида меди (I):



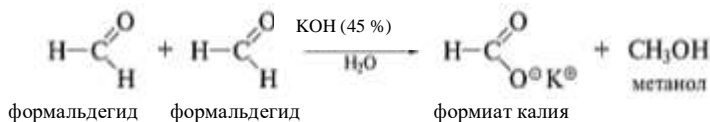
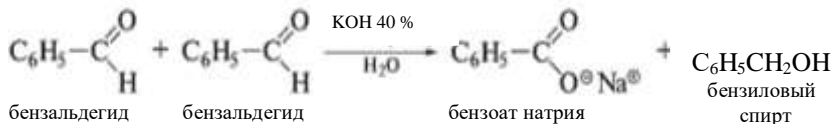
красный

или



9 Реакция Канниццаро

Альдегиды с концентрированными водными растворами щелочей вступают в реакцию диспропорционирования (реакция Канниццаро (1853 г.)). В реакции участвуют две молекулы альдегида: одна из них окисляется, другая – восстанавливается:



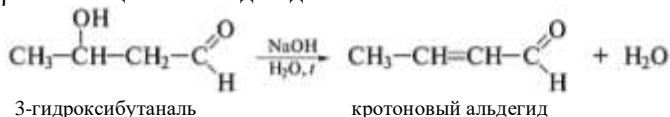
II Реакции енольных формальдегидов и кетонов

Альдольная конденсация (присоединение) и кротоновая конденсация.

Енольные формы альдегидов и кетонов выступают в качестве интермедиатов в реакциях *альдольной конденсации* или *альдольного присоединения*. В присутствии разбавленных растворов (5–10 %) гидроксида натрия альдегиды и кетоны образуют β-гидроксиальдегиды и β-гидроксикетоны:

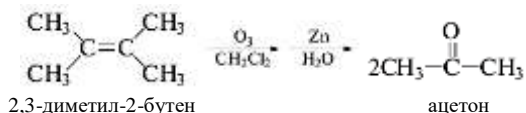
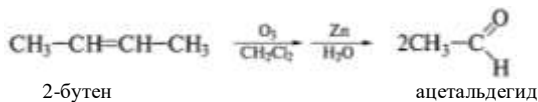


Продукты альдольной конденсации – β-гидроксиальдегиды и β-гидроксикетоны – в присутствии оснований при слабом нагревании легко отщепляют воду. При этом образуются продукты *кротоновой конденсации* – α, β-ненасыщенные альдегиды и кетоны:

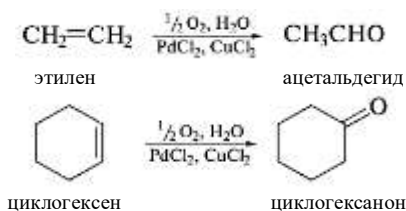


Способы получения альдегидов и кетонов

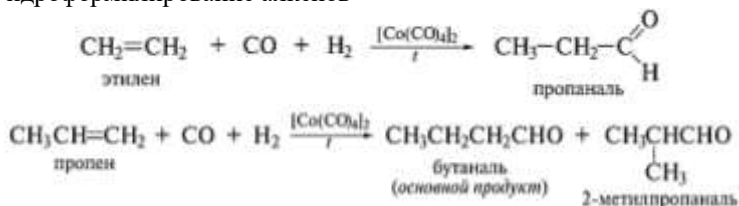
1 Озонолиз алкенов



2 Окисление алкенов в присутствии солей палладия

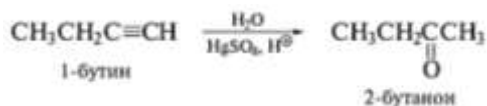
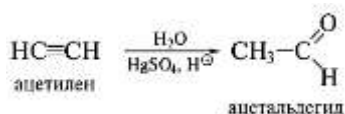


3 Гидроформилирование алкенов



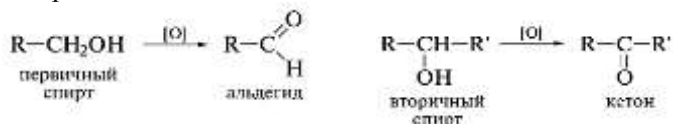
4 Гидратация алкинов (реакция Кучерова)

Гидратация ацетилена – один из первых способов получения ацетальдегида в промышленности:

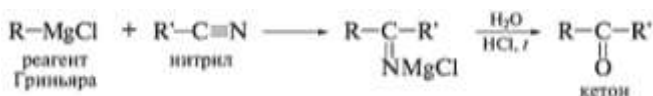


5 Окисление спиртов

Окислением первичных спиртов получают альдегиды, а окислением вторичных спиртов – кетоны:

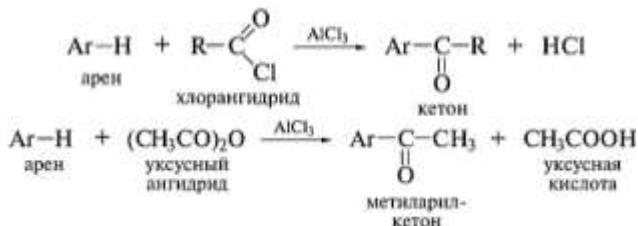


6 Присоединение реагентов Гриньяра к нитрилам



7 Реакция Фриделя-Крафтса

Реакцию применяют для получения ароматических и жирно-ароматических кетонов:



Основные представители альдегидов и кетонов

Муравьиный альдегид (формальдегид, метаналь). Это бесцветный газ с резким специфическим запахом. Формалин – эффективное дезинфицирующее и дезодорирующее средство. Формальдегид широко используют в органическом синтезе, производстве синтетических смол (феноло-формальде-гидных, карбамидных и др.) и пластмасс, красителей.

Ацетальдегид (уксусный альдегид, этаналь). Это бесцветная жидкость с резким удушающим запахом. При разбавлении водой ацетальдегид приобретает запах зеленых яблок. Применяют в производстве ацетатов целлюлозы, уксусной кислоты, уксусного ангидрида, винилацетата.

Ацетон (2-пропанон, диметилкетон). Это летучая бесцветная жидкость с характерным запахом. Хорошо смешивается с водой и многими органическими растворителями (эфирами, метанолом, этанолом и др.). Ацетон – растворитель, широко применяемый в лакокрасочной промышленности, в производстве ацетатного шелка. Ацетон служит сырьем для синтеза кетона, уксусного ангидрида, метилметакрилата, который широко используется при синтезе органического стекла.

Лабораторная работа № 6

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЬДЕГИДОВ И КЕТОНОВ

Цель работы: получить лабораторным способом ацетальдегид. Изучить физические и химические свойства алифатических и ароматических альдегидов, ацетона. Изучить характерные реакции на альдегиды и кетоны.

Реактивы и материалы: этиловый спирт; медная спираль; уксусный альдегид; ацетон; бензальдегид; насыщенный раствор гидросульфита натрия; раствор гидроксида натрия (2 н); раствор соляной кислоты (2 н), аммиачный раствор оксида серебра (1 %), сульфат меди (II) (5 %), раствор йода в KI (1 %).

Оборудование: штатив с пробирками, пробка с газоотводной трубкой, спиртовка, стакан, держатель для пробирок, микроскоп, предметное стекло, водяная баня, стеклянная палочка.

Опыт 1. Получение уксусного альдегида

Порядок выполнения опыта

1 Налейте в пробирку 2 мл этилового спирта и добавьте 2 мл воды.

2 Медную спираль, укрепленную в теплоизолирующем материале (корковая пробка), накалите докрасна в пламени спиртовки.

3 Раскаленную спираль быстро (чтобы не успела остыть) опустите в пробирку со спиртом.

4 Операции 2 и 3 повторите два раза. Обратите внимание на запах образующегося альдегида. Полученный раствор альдегида сохраните для следующих опытов.

Вопросы и задания

1 Напишите уравнение реакции, приводящее к получению уксусного альдегида.

2 Отметьте характерный запах ацетальдегида.

3 Сделайте вывод.

Опыт 2. Взаимодействие альдегидов и метилкетонов с гидросульфитом натрия

Порядок выполнения опыта

1 В сухую пробирку налейте 1 мл раствора гидросульфита натрия и добавьте 0,5–1 мл ацетона.

2 Встряхните пробирку и погрузите ее в стакан со льдом (или холодной водой).

3 Рассмотрите образующиеся через некоторое время кристаллы под микроскопом. Повторите опыт с уксусным альдегидом и бензальдегидом.

Вопросы и задания

1 Запишите уравнения реакции взаимодействия альдегида, бензальдегида и ацетона с гидросульфитом натрия.

2 Зарисуйте наблюдаемые под микроскопом кристаллы гидросульфита ацетона.

3 К какому типу относится данная реакция? Является ли данная реакция качественной на карбонильную группу?

4 Сделайте вывод.

Опыт 3. Окисление альдегидов аммиачным раствором оксида серебра (качественная реакция на альдегиды, «реакция серебряного зеркала»)

Порядок выполнения опыта

1 Налейте в две пробирки по 1 мл аммиачного раствора оксида серебра и добавьте в каждую из них по 1 мл альдегида.

2 В одну из пробирок добавьте 1–2 капли щелочи (NaOH).

3 Встряхните обе пробирки и нагрейте их на водяной бане (60–70 °С).

Вопросы и задания

1 Какое комплексное соединение серебра образуется при взаимодействии нитрата серебра с избытком аммиака.

2 Отметьте изменения, происходящие в пробирках. Напишите уравнения соответствующих реакций.

3 Сделайте вывод.

Опыт 4. Восстановление альдегидами соединений двухвалентной меди (качественная реакция на алифатические альдегиды)

Порядок выполнения опыта

1 Налейте в пробирку 0,5–1,0 мл раствора уксусного (или муравьиного) альдегида, добавьте 0,5–1,0 мл раствора щелочи (NaOH).

2 Добавьте в пробирку по каплям раствор сульфата меди (II) до образования осадка.

3 После выпадения осадка содержимое пробирки перемешайте встряхиванием и нагрейте на водяной бане. Отметьте изменение цвета осадка.

Вопросы и задания

1 Опишите наблюдаемые процессы и составьте соответствующие уравнения реакций.

2 Сделайте вывод.

Опыт 5. Действие щелочи на бензальдегид (реакция Капиццаро-Тищенко)

Порядок выполнения опыта

1 Налейте в пробирку 1 мл бензальдегида и добавьте 5 мл спиртового раствора щелочи.

2 Закройте пробирку пробкой и интенсивно перемешайте встряхиванием.

Вопросы и задания

1 Опишите наблюдаемые процессы. Составьте соответствующее уравнение реакции.

2 Экзо- или эндотермической является эта реакция?

3 Сделайте вывод.

Опыт 6. Йодоформная проба на ацетон (качественная реакция на метилкетоны)

Порядок выполнения опыта

1 В пробирку поместите 3 капли раствора йода в йодиде калия и прибавьте по каплям раствор NaOH до исчезновения бурой окраски йода.

2 К обесцвеченному раствору добавьте 1–3 капли ацетона, встряхните.

Вопросы и задания

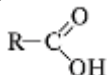
1 Отметьте появление обильного осадка. Зафиксируйте необходимое для этого время. Обратите внимание на цвет и запах осадка.

2 Напишите уравнения соответствующих реакций.

3 Сделайте вывод.

7 КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ

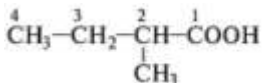
Карбоновыми кислотами называются производные углеводородов, молекулы которых содержат одну или несколько карбоксильных групп:



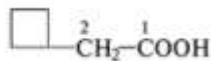
Номенклатура

Предельные одноосновные кислоты содержат одну группу –COOH. Они образуют гомологический ряд с общей формулой: $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{COOH}$.

При составлении названия карбоновой кислоты алифатического ряда по номенклатуре ИЮПАК за основу берут наиболее длинную углеродную цепь, включающую карбоксильную группу. Нумерацию цепи начинают с атома углерода карбоксильной группы. К названию углеводорода по числу атомов углерода в главной цепи прибавляют суффикс **-ов, -овая кислота**.

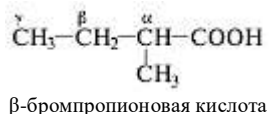
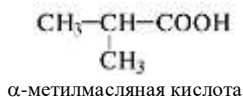
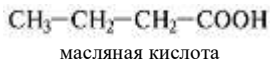
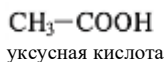


2-метилбутановая кислота

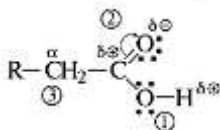


циклобутиэтановая кислота

Для многих наиболее известных карбоновых кислот часто используют тривиальные названия. В частности, их применяют для замещенных карбоновых кислот, обозначая положение заместителей буквами α , β , γ и т. д.:



Карбоновая кислота имеет три реакционных центра:



1 – связь O–H, разрыв связи наблюдается при кислотной диссоциации;

2 – карбонильная группа C=O, способна присоединять нуклеофильные реагенты;

3 – C–H-связи при α-углеродном атоме, связи подвержены ионизации с образованием енолятов.

Физические свойства карбоновых кислот. Низшие представители класса алифатических кислот – легкоподвижные жидкости; далее, начиная с валериановой кислоты ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$), идут кислоты, представляющие маслянистые жидкости; высшие кислоты являются твердыми веществами.

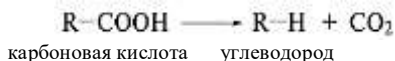
Простейшие кислоты смешиваются с водой в любых соотношениях. Кислоты, начиная с валериановой, растворяются в воде. Высшие представители кислот в воде не растворяются. В спирте и в эфире все кислоты хорошо растворимы.

Химические свойства карбоновых кислот

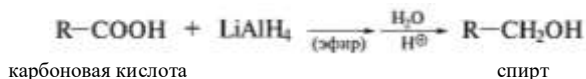
1 Реакции карбоксилат-ионов



2 Декарбосилирование

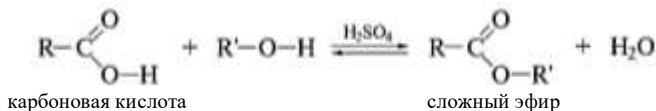


3 Восстановление карбоновых кислот с применением литий алюминий гидрида:



4 Реакция этерификации

Реакция карбоновой кислоты со спиртом, катализируемая сильными кислотами (известна как реакция Фишера-Шпайера, 1895 г.).



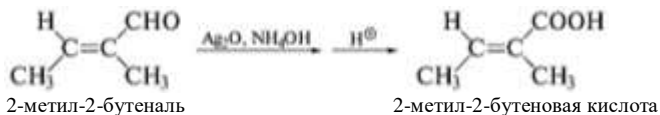
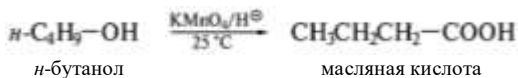
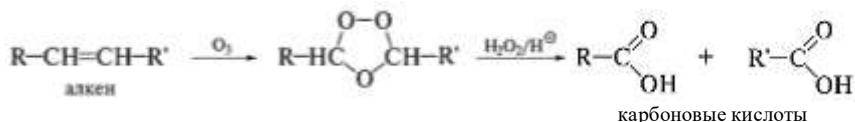
5 Реакции с галогенидами фосфора и серы

При взаимодействии карбоновых кислот с неорганическими галогенидами, например, PCl_5 , PCl_3 , SOCl_2 , PBr_3 получают галогенангидриды карбоновых кислот:

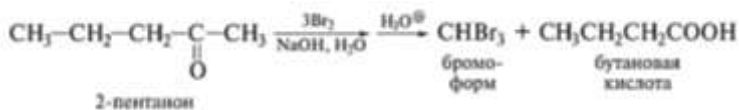


Получение карбоновых кислот

1 Окисление углеводов, спиртов, альдегидов и кетонов

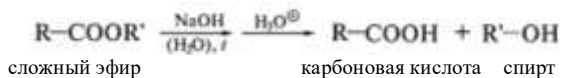


2 Окисление метилкетонов



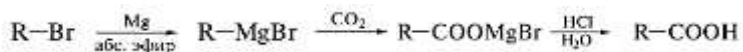
3 Гидролиз сложных эфиров

Реакция протекает в разбавленных щелочах при нагревании:



4 Карбоксилирование металлоорганических реагентов

Один из универсальных способов получения карбоновых кислот:



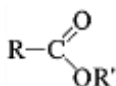
Наиболее важные представители

Уксусная кислота (этановая кислота) (CH_3COOH). Получают окислением ацetalдгида, бутана, пентана, гексана, а также карбонилированием метанола. Пищевую уксусную кислоту получают уксуснокислым брожением спиртовых жидкостей. Бесцветная жидкость, хорошо смешивается с водой, этанолом, диэтиловым эфиром, бензолом. Применяют в производстве эфиров (ацетатов), красителей.

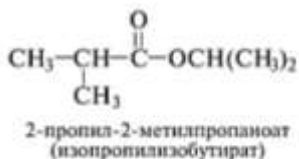
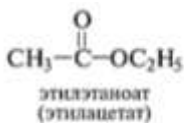
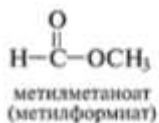
Муравьиная кислота (метановая кислота) (HCOOH). Получают как побочный продукт в производстве уксусной кислоты, ацetalдгида и формальдегида окислением углеводов. Бесцветная жидкость, растворима в воде, этаноле, диэтиловом эфире. Применяют в качестве протравы при крашении, отделке текстиля, бумаги.

7.1 Эфиры карбоновых кислот

Продукты замещения гидроксигруппы на алкоксигруппу RO' называют сложными **эфирами карбоновых кислот**:

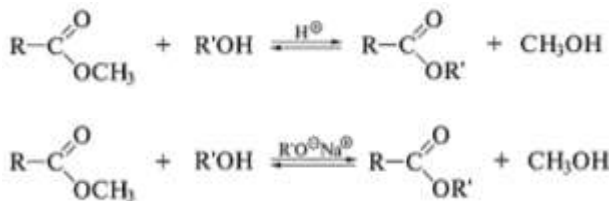


В названии сложного эфира сначала указывают алкильную группу, связанную с кислородом, затем кислоту, заменяя постфикс в названии кислоты **-овая кислота** на **-оат**:



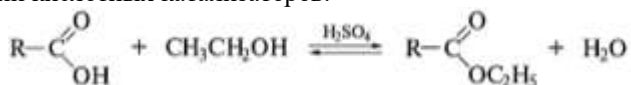
Перэтерификация

Получение одного сложного эфира из другого под действием спирта в присутствии катализатора (кислоты, основания) называют переэтерификацией:



Способы получения эфиров карбоновых кислот.

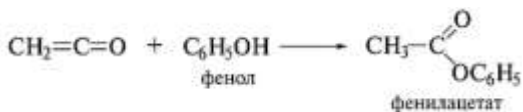
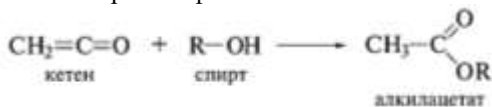
1 Этерификация карбоновых кислот спиртами (первичными) в присутствии кислотных катализаторов:



2 Ацилирование спиртов и фенолов хлорангидридами карбоновых кислот:



3 Присоединение спиртов и фенолов к кетенам:



Важнейший представитель

Ацетоуксусный эфир $(\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_2\text{COOC}_2\text{H}_5)$ получают взаимодействием этоксида натрия с этилацетатом. Бесцветная жидкость; растворим в воде, этаноле, диэтиловом эфире. Применяют в синтезе азокрасителей, кислот и кетонов. Раздражает кожу.

Лабораторная работа № 7 ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И ИХ ПРОИЗВОДНЫХ

Цель работы: изучить физические и химические свойства карбоновых кислот и их функциональных производных.

Реактивы и материалы: органические кислоты: муравьиная, уксусная, стеариновая, бензойная, щавелевая, янтарная, молочная, винная, fumarовая; универсальная индикаторная бумага, метилоранж, лакмус, спиртовой раствор фенолфталеина, металлический магний и цинк, оксид меди (II), карбонат натрия, гидроксид натрия (10 %), хлорид железа (1 %), безводный ацетат натрия, серная кислота (конц.), этанол, раствор мыла в воде, серная кислота (разб.), раствор хлорида кальция.

Оборудование: штатив с пробирками, спиртовка, стакан (100 мл), держатель для пробирок, водяная баня, стеклянная палочка.

Опыт 1. Растворимость карбоновых кислот в воде

Порядок выполнения опыта

1 Налейте в пробирку 3–4 мл дистиллированной воды и добавьте в нее 0,5 мл жидкой или 0,5 г твердой карбоновой кислоты.

2 Перемешайте содержимое пробирки. Оцените растворимость кислоты в воде. Если кислота плохо растворяется при комнатной температуре, проверьте ее растворимость при нагревании пробирки на спиртовке. Повторите указанные операции для каждой из анализируемых кислот.

Вопросы и задания

1 Сделайте вывод о влиянии на растворимость кислот в воде наличия в их молекулах полярных групп и длины углеводородного радикала.

Опыт 2. Химические свойства уксусной кислоты

Изменение окраски индикаторов

Порядок выполнения опыта

В три пробирки налейте по 5–6 капель 10%-го раствора уксусной кислоты. В первую пробирку добавьте 1–2 капли метилоранжа, во вторую – 1–2 капли раствора лакмуса, в третью – 1–2 капли спиртового раствора фенолфталеина.

Вопросы и задания

1 Как изменяется окраска индикаторов в растворе уксусной кислоты?

2 Напишите уравнение диссоциации уксусной кислоты.

3 Сделайте вывод.

Взаимодействие уксусной кислоты с металлами

Порядок выполнения опыта

1 В две пробирки налейте по 2–3 мл уксусной кислоты.

2 В первую пробирку поместите в немного металлического цинка, во вторую – магния.

Вопросы и задания

1 Что наблюдается? Напишите уравнения реакций.

2 Сделайте вывод.

Взаимодействие уксусной кислоты с оксидом меди (II)

Порядок выполнения опыта

К 0,2 г оксида меди (II), помещенного в пробирку, прилейте 2–3 мл уксусной кислоты, затем осторожно нагрейте пробирку. Обратите внимание на цвет раствора.

Вопросы и задания

1 В какой цвет окрашивается раствор? Напишите уравнение реакции взаимодействия уксусной кислоты с оксидом меди (II).

2 Сделайте вывод.

Взаимодействие уксусной кислоты с карбонатом натрия

Порядок выполнения опыта

В пробирку налейте 1–2 мл раствора уксусной кислоты и добавьте несколько крупинок карбоната натрия. К отверстию пробирки поднесите горящую лучинку.

Вопросы и задания

1 Что наблюдается? Напишите уравнение реакции взаимодействия уксусной кислоты с карбонатом натрия.

2 Сделайте вывод.

Опыт 3. Качественная реакция на уксусную кислоту и ее соли

Порядок выполнения опыта

1 В пробирку налейте 3 капли уксусной кислоты и 3 капли воды.

2 К полученному раствору добавьте 2–3 капли 10%-го раствора гидроксида натрия до полной нейтрализации кислоты, используя для контроля лакмус.

3 Добавьте в пробирку 2–3 капли 1%-го раствора хлорида железа.

4 Нагрейте раствор до кипения. Отметьте изменение цвета раствора и цвет выпадающего осадка.

Вопросы и задания

1 Что наблюдается при добавлении в пробирку хлорида железа. В какой цвет окрашивается раствор?

2 Отметьте изменение цвета раствора и осадка после нагревания.

3 Напишите уравнение реакции образования ацетата железа (III) и реакцию гидролиза ацетата железа (III).

4 Сделайте вывод.

Опыт 4. Получение этилацетата (уксусноэтилового эфира)

Порядок выполнения опыта (работа в вытяжном шкафу)

1 В сухую пробирку поместите порошок безводного ацетата натрия (высота столбика вещества около 2 мм) и 3 капли этанола.

2 Добавьте 2 капли серной кислоты (конц.) и осторожно нагрейте над пламенем спиртовки. Через несколько секунд появляется приятный освежающий запах.

Вопросы и задания

1 Напишите уравнение реакции. Как называется данная реакция?

- 2 Назовите продукты реакции по систематической номенклатуре.
- 3 В качестве чего используется кислота в этих реакциях?
- 4 Сделайте вывод.

Опыт 5. Выделение жирных кислот из мыла и получение кальциевых солей

Порядок выполнения опыта

1 В пробирку с 2 мл раствора мыла добавьте 2 мл разбавленной серной кислоты. Происходит обменная реакция и выделяется жирная кислота, которая в воде не растворяется. Поэтому раствор становится мутным.

Нагрейте полученную смесь, а затем охладите. При нагревании жирные кислоты всплывают наверх, а при охлаждении они затвердевают.

2 В пробирку с раствором мыла добавьте 2 мл раствора хлорида кальция. Взболтайте. Образуется осадок кальциевых солей высших жирных кислот.

Вопросы и задания

1 Что происходит при взаимодействии мыла с серной кислотой? Напишите уравнение реакции.

2 Что образуется при добавлении хлорида кальция к раствору мыла? Напишите уравнение образования нерастворимых солей высших жирных кислот. Растворяется ли полученный осадок в воде?

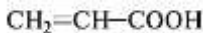
3 Сделайте вывод.

7.2 Непредельные, ароматические и дикарбоновые кислоты

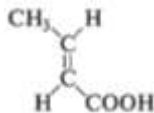
7.2.1 Непредельные одноосновные кислоты

Непредельные карбоновые кислоты являются производными непредельных углеводородов.

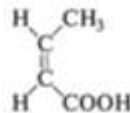
Номенклатура. В молекулах непредельных кислот в радикале, связанном с карбоксильной группой, присутствуют кратные связи. Ненасыщенные кислоты с одной двойной связью в молекуле имеют общую формулу $C_nH_{2n-1}COOH$. Ниже приведены примеры названий непредельных карбоновых кислот по номенклатуре ИЮПАК (тривиальные названия даны в скобках).



пропеновая кислота (акриловая кислота)



транс-2-бутеновая кислота
(кроотоновая кислота)



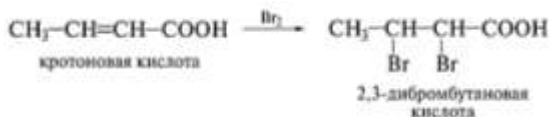
цис-2-бутеновая кислота
(изокроотоновая кислота)

транс-изомеры более устойчивы, чем *цис*-изомеры.

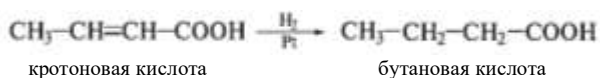
Химические свойства непредельных карбоновых кислот

1 Реакции присоединения

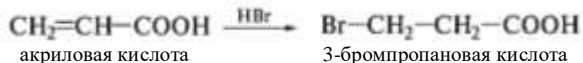
Присоединение галогенов (Br_2 и Cl_2) протекает по $\text{C}=\text{C}$ -связи:



Двойная $\text{C}=\text{C}$ -связь ненасыщенных кислот гидрируется водородом в условиях гетерогенного катализа (Ni , Pt , Pd):



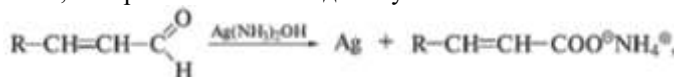
Реакции присоединения к α , β -ненасыщенным кислотам HCl , HBr , а также воды в присутствии сильных минеральных кислот протекают по типу сопряженного присоединения с последующим превращением енольной формы в более устойчивую кето-форму:



Способы получения непредельных кислот

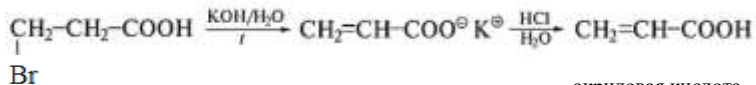
1 Окисление α , β -ненасыщенных альдегидов

Окисление α , β -ненасыщенных альдегидов проводят мягкими окислителями, которые не окисляют двойную $\text{C}=\text{C}$ -связь:



2 Отщепление галогеноводородов от α - и β -галогенкарбоновых кислот

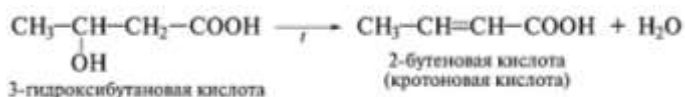
Галогеноводород легко отщепляется от β -галогенкарбоновых кислот, иногда при слабом нагревании:



3-бромпропановая кислота

3 Дегидратация β -гидроксикарбоновых кислот

β -гидроксикарбоновые кислоты легко дегидратируются при нагревании:



4 Гидролиз нитрилов

Гидролиз нитрильной группы в соответствующих нитрилах приводит к α , β -ненасыщенным карбоновым кислотам:



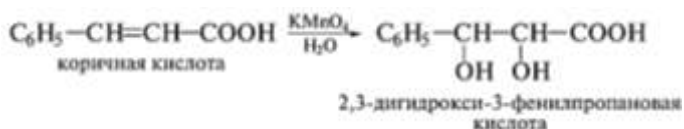
7.2.2 Ароматические карбоновые кислоты

Ароматические карбоновые (аренкарбоновые) кислоты содержат карбоксильную группу в ароматическом кольце или боковой цепи. Карбоксильная группа в молекуле кислоты может находиться в бензольном ядре и в боковой цепи ароматического углеводорода. Примеры номенклатуры аренкарбоновых кислот и их замещенных приведены в таблице 7.1.

Ароматические кислоты представляют собой твердые кристаллические вещества хорошо растворимые в спирте и эфире.

Химические свойства ароматических карбоновых кислот

1 Окисление раствором KMnO_4 на холоду протекает по типу 1,2-присоединения и ведет к образованию α , β -дигидроксиареновой кислоты:



2 Реакции замещения в ароматическом кольце

Аренкарбоновые кислоты вступают в реакции с электрофилами с образованием продуктов электрофильного замещения (нитрования, сульфирования, галогенирования) в бензольном кольце:

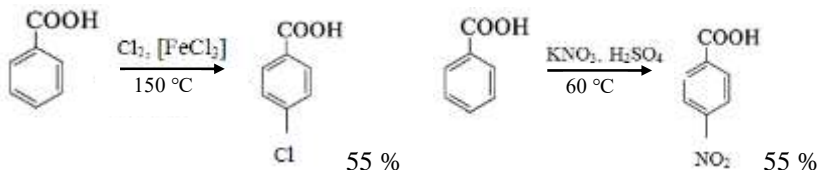
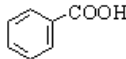
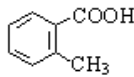
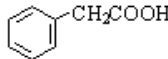
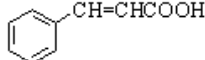


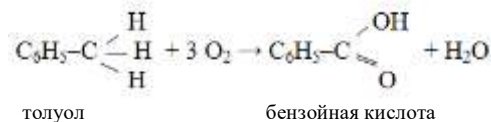
Таблица 7.1 – Номенклатура ароматических карбоновых кислот

Формула	Тривиальное название	Систематическое название
---------	----------------------	--------------------------

	Бензойная	Бензолкарбоновая
	о-толуиловая	2-метилбензойная
	Фенилуксусная	Фенилэтановая
	Коричная	3-фенилпропеновая

Способы получения ароматических кислот

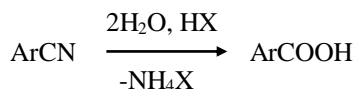
1 Ароматические кислоты легко получают окислением боковых цепей ароматических углеводородов:



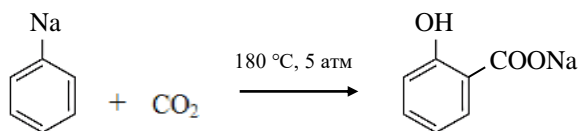
В качестве окислителей используют KMnO_4 , $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, кислород в присутствии солей Co и Mn .

2 Реакции гидролиза

Наиболее широко используют гидролиз нитрилов, которые могут быть получены из галогенаренов или солей арилдиазония:



3 Карбоксилирование фенолятов (реакция Кольбе-Шмидта)



Важнейший представитель

Бензойная кислота – бесцветное кристаллическое вещество, легко возгоняется. В промышленности получают окислением толуола кислородом

в присутствии бензоатов Co и Mn. Обладает всеми свойствами монокарбоновых кислот. Используется как исходное вещество в синтезе красителей, душистых веществ. Обладает бактерицидными свойствами. Консервант.

Бензолсульфокислота ($C_6H_5-SO_3H$) кристаллический продукт. Применяется в качестве отвердителя при получении полимеров. При введении в сырьевую смесь для бетонных изделий улучшает физико-химические свойства.

7.2.3 Дикарбоновые кислоты

Двухосновные карбоновые кислоты содержат в молекуле две карбоксильные группы, и поэтому их называют также **дикарбоновыми** кислотами. По номенклатуре ИЮПАК названия алифатических дикарбоновых кислот образуют прибавлением постфикса **-диовая кислота** к названию соответствующего углеводорода. Для простейших кислот применяют тривиальные названия (ниже в примерах эти названия указаны в скобках):



этандиовая
(щавелевая кислота)



пропандиовая кислота
(малоновая кислота)

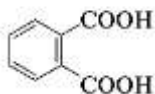


бутандиовая кислота
(янтарная кислота)

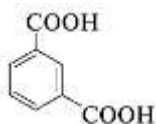


пентандиовая кислота
(глутаровая кислота)

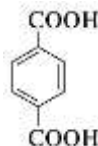
Ароматические дикарбоновые кислоты бензольного ряда называют фталевыми кислотами:



фталевая кислота
(*орто*-изомер)



изофталевая кислота
(*мета*-изомер)



тетрафталевая кислота
(*пара*-изомер)

Физические свойства дикарбоновых кислот. Дикарбоновые кислоты – твердые вещества. Низшие кислоты хорошо растворяются в воде, но плохо растворимы в органических растворителях.

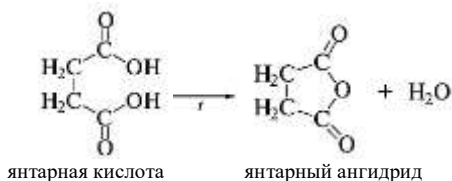
Химические свойства дикарбоновых кислот

1 Термические реакции

Щавелевая и малоновая кислоты при нагревании отщепляют диоксид углерода с образованием муравьиной и уксусной кислот соответственно:

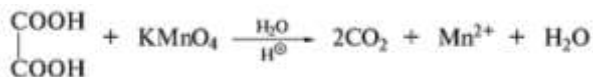


Янтарная, глутаровая и фталевая кислоты при нагревании отщепляют воду. При этом образуются циклические ангидриды:

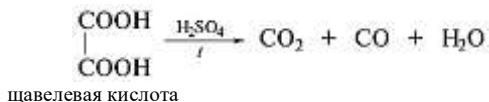


2 Особые свойства щавелевой кислоты

В отличие от других ди- и монокарбоновых кислот (кроме муравьиной) щавелевая кислота обладает восстановительными свойствами. Она количественно окисляется перманганатом калия в кислом растворе:

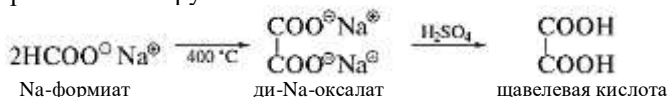


При нагревании в присутствии серной кислоты разложение щавелевой кислоты не останавливается на стадии декарбосилирования:

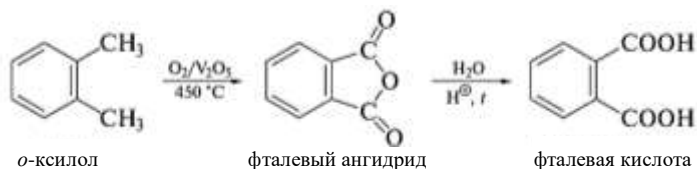


Способы получения дикарбоновых кислот

Для получения дикарбоновых кислот применимы обычные способы введения карбоксильной группы:



Фталевую кислоту получают при парофазном окислении *o*-ксилола или нафталина с последующим гидролизом фталевого ангидрида:



Важнейшие представители дикарбоновых кислот

Щавелевая кислота (этандиовая кислота) (HOOC-COOH). Получают быстрым нагреванием формиата натрия. Бесцветные кристаллы. Растворима в воде, этаноле, диэтиловом эфире. Применяют как восстановитель для аналитических целей и как средство для удаления ржавчины.

Терефталевая кислота (п-фталевая кислота) (C₆H₄(COOH)₂). Получают окислением *n*-ксилола кислородом воздуха. Бесцветные кристаллы. Крупнотоннажный промышленный продукт, применяется в производстве синтетического полиэфирного волокна (лавсана (терилена)).

Янтарная кислота (1,4-бутандиовая кислота) (HOOC(CH₂)₂COOH). Получают гидрированием малеинового ангидрида с последующей гидратацией. Бесцветные кристаллы. Применяют в органическом синтезе, в производстве полимерных материалов, красителей.

Лабораторная работа № 8

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НЕПРЕДЕЛЬНЫХ, АРОМАТИЧЕСКИХ И ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

Цель работы: изучить физические и химические свойства непредельных, ароматических и дикарбоновых кислот.

Реактивы и материалы: бензойная кислота, гидроксид натрия (2 н), раствор соляной кислоты (2 н), щавелевая кислота, хлорид кальция (5 %), соляная кислота (10 %), серная кислота (2 н), раствор перманганата калия.

Оборудование: штатив с пробирками, стеклянная палочка, предметное стекло, микроскоп, спиртовка, держатель для пробирок.

Опыт 1. Получение бензоата натрия, бензойной кислоты

Порядок выполнения опыта

1 В пробирку налейте 1–2 мл воды и поместите несколько кристаллов бензойной кислоты. Отметьте плохую растворимость кислоты в воде. Добавьте в пробирку 1–2 мл раствора гидроксида натрия. Кристаллы бензойной кислоты растворяются.

2 К полученному прозрачному раствору бензоата натрия (бензойнокислого натрия) добавьте несколько капель раствора соляной кислоты. Снова выпадает осадок бензойной кислоты.

Вопросы и задания

1 Напишите уравнение реакции взаимодействия бензойной кислоты с гидроксидом натрия. Отметьте плохую растворимость бензойной кислоты в воде.

2 Запишите уравнение реакции образования осадка бензойной кислоты из бензоата натрия.

3 Сделайте вывод.

Опыт 2. Получение оксалата кальция из щавелевой кислоты

Порядок выполнения опыта

1 Поместите в пробирку 1 стеклянную лопаточку щавелевой кислоты и добавьте 4–5 капель воды до полного растворения.

2 Пипеткой отберите 1 каплю раствора и нанесите на предметное стекло.

3 К капле на предметном стекле добавьте 1 каплю 5%-го раствора хлорида кальция. Понаблюдайте за выпадением осадка оксалата кальция.

4 К остатку раствора в пробирке добавляйте по каплям 5%-й раствор хлорида кальция до появления осадка оксалата кальция.

5 Разделите выпавший осадок на 2 пробирки. В первую прилейте 5–10 капель соляной кислоты, во вторую – 5–10 капель уксусной кислоты.

Вопросы и задания

1 Рассмотрите под микроскопом кристаллы выпавшего осадка оксалата кальция и зарисуйте их форму.

2 Отметьте, в какой из пробирок осадок растворился. Объясните, почему не растворился осадок в другой пробирке.

3 Напишите уравнение реакции получения оксалата кальция и его растворения.

4 Сделайте вывод.

Опыт 3. Окисление щавелевой кислоты

Порядок выполнения опыта

В пробирку поместите несколько кристаллов щавелевой кислоты, добавьте 0,5 мл разбавленного раствора серной кислоты и 0,5 мл раствора KMnO_4 . Осторожно нагрейте смесь до начала кипения.

Вопросы и задания

1 Что наблюдается при нагревании смеси?

2 Напишите уравнение реакции окисления щавелевой кислоты.

3 Сделайте вывод.

8 ЛИПИДЫ. ЖИРЫ. МАСЛА

Липиды (от греч. *lipos* – «жир») – группа природных органических соединений, включающая жиры и жироподобные вещества. Молекулы простых липидов состоят из спирта и жирных кислот, сложных – из спирта, высокомолекулярных жирных кислот и других компонентов. Содержатся во всех живых клетках.

Жиры – сложные эфиры глицерина (глицериды) и органических кислот (прежде всего высших жирных кислот, т.е. алифатических кислот с числом углеродных атомов более 15). Образование жира происходит в результате реакции, которая носит название *реакции этерификации*:



В жирах, встречающихся в природе, одна и та же молекула глицерина, как правило, этерифицирована двумя-тремя различными жирными кислотами.

В образовании всех природных жиров принимают участие всего лишь несколько жирных кислот. Природные жиры – всегда являются смесями.

Жиры представляют твердые продукты, если содержащиеся в них жирные кислоты насыщенные, например, стеариновая ($\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$), пальмитиновая ($\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$) и другие кислоты. Чем больше в них содержится ненасыщенных кислот, таких как олеиновая ($\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$), линолевая ($\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{COOH}$) и, прежде всего, линоленовая ($\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{COOH}$), тем ниже их температура плавления. Жиры, содержащие, главным образом, ненасыщенные жирные кислоты называют **маслами**. Эти ненасыщенные жирные кислоты содержат двойные связи между атомами углерода, легче вступают в реакции и поэтому быстрее портятся. Некоторые из углеводов называются «маслами», хотя в химическом отношении они ими не являются.

Синтетическим способом можно получить чистый триглицерид стеариновой кислоты. Температура плавления такого синтетического жира выше $+40\text{ }^\circ\text{C}$, а триглицерида олеиновой кислоты равна $-6\text{ }^\circ\text{C}$.

Природные жиры можно разложить на жирные кислоты и глицерин путем реакции *омыления*. *Основно-катализируемый гидролиз сложных*

эфиров имеет практическое применение, поскольку эта реакция лежит в основе мыловаренного производства:



Далее, из смеси жирных кислот можно отделить друг от друга разные кислоты и получить чистое сырье для синтеза новых жиров, восков.

Высшие жирные кислоты применяют в строительстве. Остатки от разделения жирных кислот на фракции, содержащие высшие жирные кислоты с C_{20} и выше используют в качестве гидрофобизирующих веществ для обработки строительных материалов. Например, мел, обработанный кислотами фракции C_{17} – C_{20} не размокает под действием влаги и обладает высокими теплоизоляционными свойствами. Гидрофобный мел используют для гидротеплоизоляции теплотрасс, улучшения качества силикатного кирпича.

Высшие жирные кислоты и мыла можно вводить в строительные растворы и бетоны для повышения водостойкости. Являются хорошими воздухоовлекающими добавками, используют при изготовлении морозостойкого бетона.

Лабораторная работа № 9

ЛИПИДЫ. ЖИРЫ. МАСЛА

Цель работы: изучить физические и химические свойства липидов, жиров, масел.

Реактивы и материалы: подсолнечное масло, твердый животный жир, этиловый спирт, бензол, бензин, ацетон, ледяная уксусная кислота (или четыреххлористый углерод); раствор брома в ледяной уксусной кислоте (1 %), аммиачный раствор оксида серебра, фильтровальная бумага; растворы карбоната натрия, перманганата калия, гидроксида натрия (30 %), хлорида натрия (насыщенный), гидросульфата калия.

Оборудование: штатив с пробирками, стеклянная палочка, спиртовка, держатель пробирок, установка для титрования, водяная баня, стакан (100 мл).

Опыт 1. Растворимость жиров и масел в растворителях

Порядок выполнения опыта

1 В пять пробирок поместите по 2 капли подсолнечного масла и добавьте по 1 мл растворителей: в первую – дистиллированной воды, вторую – этилового спирта, третью – бензола, четвертую – бензина, пятую – ацетона.

2 Взболтайте содержимое пробирок. Оцените растворимость жира в растворителях. Слегка подогрейте пробирки на спиртовке. Наблюдайте, изменения. Укажите, какие из веществ являются хорошими растворителями жиров. Повторите опыт с твердым животным жиром.

Вопросы и задания

1 Укажите, какие из взятых веществ являются хорошими растворителями жиров. Растворимость каких жиров выше – твердых или жидких?

2 Сделайте вывод.

Опыт 2. Оценка степени неопределенности жиров

Порядок выполнения опыта

1 В сухие пробирки внесите: в первую – 1–2 капли подсолнечного масла, во вторую – такое же количество расплавленного твердого животного жира.

2 В обе пробирки прилейте по 1 мл ледяной уксусной кислоты (или четыреххлористого углерода). Перемешайте содержимое пробирок.

3 Добавьте по каплям из бюретки раствор брома в каждую пробирку до появления устойчивой желтой окраски.

Вопросы и задания

1 Отметьте, сколько миллилитров раствора брома израсходовано на бромирование жидкого и твердого жира.

2 Запишите уравнение реакции взаимодействия с раствором брома.

3 Сделайте вывод о степени неопределенности жиров.

Опыт 3. Окисление растительного масла перманганатом калия

Порядок выполнения опыта

1 В пробирку налейте 3 капли растительного масла, 2 капли раствора карбоната натрия и 2 капли раствора перманганата калия.

2 Встряхните содержимое пробирки. Малиновая окраска перманганата калия исчезает.

Вопросы и задания

1 Объясните, почему исчезает малиновая окраска.

2 Напишите уравнение реакции взаимодействия растительного масла с перманганатом калия.

3 Сделайте вывод.

Опыт 4. Омыление жиров щелочью

Порядок выполнения опыта

1 Поместите в пробирку 2–3 г жира, 3 мл этилового спирта и 3 мл раствора гидроксида натрия.

2 Перемешайте смесь в пробирке и нагрейте ее на водяной бане до начала кипения. Обратите внимание на запах.

3 После начала кипения периодически встряхивайте содержимое пробирки, оставляя ее на водяной бане пока смесь в пробирке не станет однородной (3–5 мин).

4 После достижения однородности смеси начинайте периодически проверять полноту омыления путем отбора в пробирки нескольких капель смеси и добавления к ним 3–4 мл дистиллированной воды. Если смесь полностью растворяется в воде, омыление считается законченным, если нет – нагрев продолжить.

Вопросы и задания

1 Какие продукты образуются при гидролизе сложных эфиров под действием щелочи?

2 Запишите уравнение реакции омыления жира в спиртово-щелочном растворе.

3 Сделайте вывод.

Опыт 5. Акролеиновая проба

Порядок выполнения опыта

1 В сухую пробирку поместите 0,2–0,4 г гидросульфата калия и кусочек твердого жира.

2 Встряхните пробирку и нагрейте ее, вначале слегка, а потом сильнее. Что происходит? Обратите внимание на запах.

3 На фильтровальную бумагу нанесите каплю аммиачного раствора серебра.

4 Внесите в пробирку обработанный серебром кусочек фильтровальной бумаги. Что при этом наблюдается? Объясните наблюдаемое явление.

Вопросы и задания

1 Опишите происходящие процессы.

2 Запишите уравнение реакции образования акролеина.

3 Как можно обнаружить акролеин?

4 Сделайте вывод.

9 АМИНЫ. АЗО- И ДИАЗСОЕДИНЕНИЯ

Производные аммиака, в которых атомы водорода замещены углеводородными группами, называют **аминами**. Атом азота в аминах может быть связан с одним, двумя или тремя углеводородными заместителями. В зависимости от числа углеводородных групп различают:

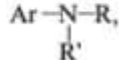
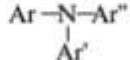
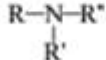
первичные амины



вторичные амины



третичные амины

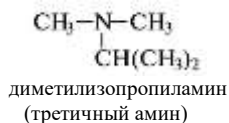
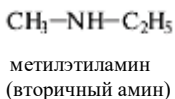
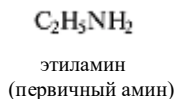


где R, R' и R'' – алкильные группы, а Ar, Ar' и Ar'' – арильные группы.

В соответствии с этим группу NH₂ называют аминогруппой, группу NHR – алкиламиногруппой, а группу NR₂ – диалкиламиногруппой и т. д.

Часто амины называют по радикало-функциональной номенклатуре.

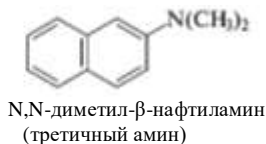
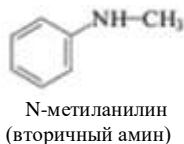
Алифатические амины:



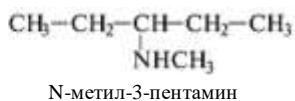
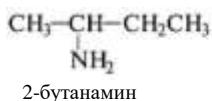
Ароматические амины:



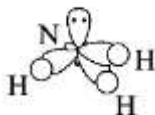
Алкилароматические амины:



По номенклатуре ИЮПАК названия алифатических аминов образуют от названий соответствующих углеводородов прибавлением постфикса –амин:



Физические свойства и строение аминов. Как и в аммиаке, атом азота в аминах находится в состоянии sp^3 -гибридизации и образует четыре sp^3 -гибридные орбитали. В соответствии с принципом наименьшего отталкивания электронных пар три связывающие и одна неподеленная электронные пары в молекуле аммиака имеют тетраэдрическую ориентацию, а три связи N–H образуют трехгранную пирамиду:



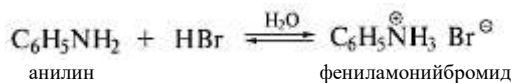
Вследствие полярности связи N–H амины образуют водородные связи. Эти связи, однако, менее прочны, чем у воды или спиртов, из-за меньшей (чем у атома кислорода) электроотрицательности атома азота. Поэтому амины кипят при более низкой температуре, чем спирты.

Низшие амины растворимы в воде, с молекулами которой образуют водородные связи. Запах низших аминов сходен с запахом аммиака, средние амины обладают неприятным запахом рыбы.

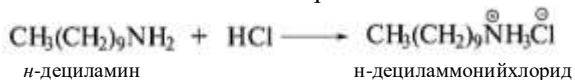
Ароматические амины – бесцветные жидкости или белые кристаллы, мало растворимые в воде. На воздухе немного разлагаются и окрашиваются в коричневый цвет.

Химические свойства аминов

1 Амины сравнительно легко образуют соли с кислотами:

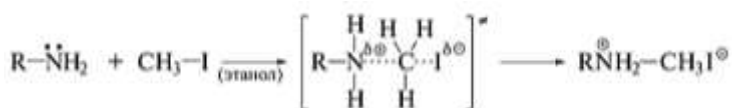


Соли аминов имеют ионное строение. Соответствующие галогениды, сульфаты и нитраты хорошо растворяются в воде. Образование водорастворимых солей – качественная проба на амины.

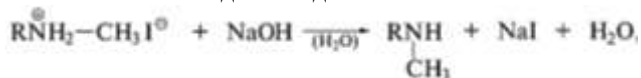


2 Алкилирование

Первичные, вторичные и третичные амины реагируют с галогеналканами:

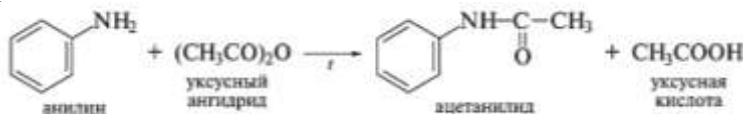


Обработкой соли водным раствором NaOH получают продукт алкилирования амина в свободном виде:



3 Ацилирование

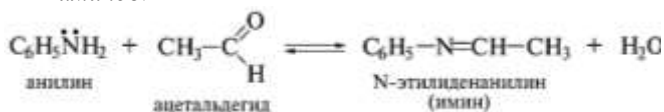
Первичные и вторичные амины реагируют с галогенангидридами и ангидридами кислот:



Третичные амины в реакции ацилирования не вступают.

4 Реакции с альдегидами и кетонами

Первичные амины взаимодействуют с кетонами и альдегидами с образованием *иминов*:

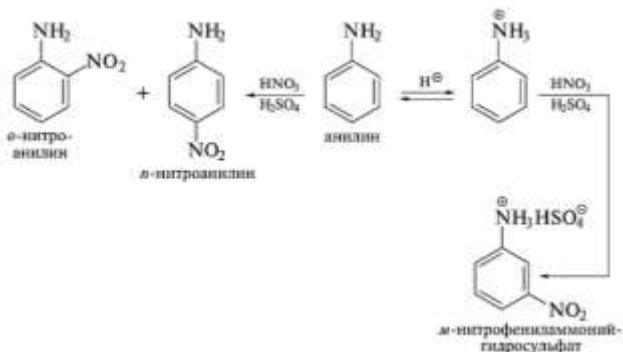


5 Галогенирование



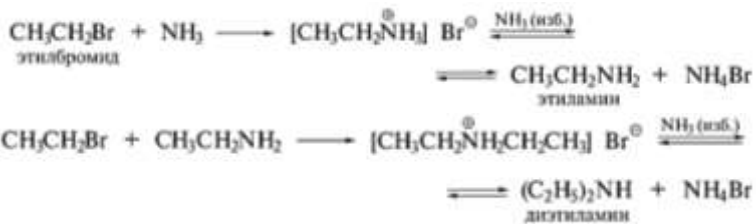
6 Нитрование

При действии на анилин нитрующей смеси образуется сложная смесь *o*-, *n*- и *m*-нитроанилинов:



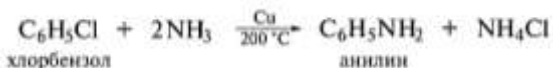
Способы получения аминов

1 Реакция между галогеналканом и аммиаком или амином:



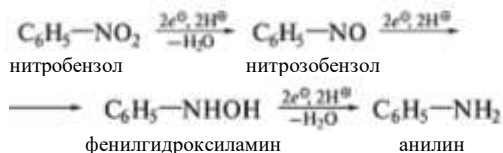
2 Аммонолиз хлорбензола

Для получения анилина аммиак арилируют, нагревая с хлорбензолом:



3 Восстановление нитросоединений

Процесс восстановления нитросоединений начинается с переноса электрона от восстановителя к молекуле нитросоединения. Например, восстановление нитробензола железными стружками в нейтральной среде происходит по схеме:

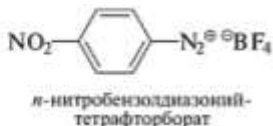
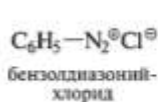


Наиболее важные представители

Метиламин (CH_3NH_2) получают реакцией метанола и диметилового эфира с NH_3 . Бесцветный газ, растворяется в воде и органических растворителях. Применяют в производстве ускорителей вулканизации, ПАВ, красителей.

Триэтиламин ($(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$) получают взаимодействием этанола с аммиаком. Бесцветная жидкость, растворяется в воде и этаноле. Применяют в производстве ускорителей вулканизации, ингибиторов коррозии, в качестве растворителя.

Диазосоединения. К диазосоединениям относят вещества, содержащие группировки $\text{—N}_2\text{X}$ или $=\text{N}_2$, которые связаны с одним атомом углерода углеводородного заместителя. Примеры ароматических солей диазония:



Физические свойства

Соли диазония применяют в виде водных растворов, так как в сухом виде они взрывоопасны. Водные растворы солей диазония нейтральны, поскольку являются солями сильных оснований и сильных кислот.

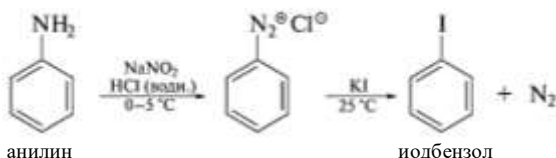
Химические свойства диазосоединений

I Реакция ароматических солей диазония с выделением азота

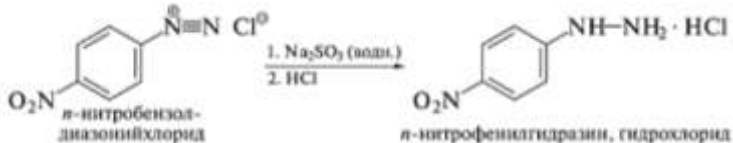
1 Замена диазогруппы на гидроксигруппу:



2 Замещение диазогруппы на иод:



II Реакция ароматических солей диазония без выделения азота



Способы получения диазосоединений

Реакция диазотирования – взаимодействие первичных ароматических аминов с натриевой солью азотистой кислоты в присутствии минеральной кислоты:



Наиболее важный представитель диазосоединений

Анилин ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$) получают каталитическим восстановлением нитробензола водородом. Бесцветная жидкость; растворим в воде и в органических растворителях. Применяют в производстве N,N -диметиланилина, дифениламина, ускорителей вулканизации.

2,2-Азо-бис-изобутиронитрил (динитрил азо-бис-изомасляной кислоты) используют в качестве органического парообразователя для производства

газонаполненных пластмасс, в строительстве в качестве тепло- и звукоизоляционных материалов.

Лабораторная работа № 10

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АМИНОВ, АЗО- И ДИАЗОСОЕДИНЕНИЙ

Цель работы: изучить физические и химические свойства алифатических и ароматических аминов. Отметить их характерные свойства.

Реактивы и материалы: анилин ($C_6H_5NH_2$), дифениламин ($(C_6H_5)_2NH$); растворы соляной кислоты (2 н), серной кислоты (2 н), дихромат калия; этиловый спирт, красная лакмусовая бумага, метиламин (CH_3NH_2), бромная вода, формальдегид.

Оборудование: штатив с пробирками, стеклянная палочка, спиртовка, держатель для пробирок.

Опыт 1. Образование и разложение солей ароматических аминов

а) анилина

Порядок выполнения опыта

1 В пробирку к 3–4 каплям анилина добавьте 8 капель дистиллированной воды. Полученную эмульсию анилина разделите на две части.

2 В одну пробирку добавьте 3–4 капли раствора соляной кислоты, при этом наблюдайте, что эмульсия превращается в однородную жидкость.

3 Ко второй части эмульсии прибавьте 3–4 капли раствора серной кислоты. При встряхивании выпадает кристаллический осадок труднорастворимой в воде соли анилина.

б) дифениламина

Порядок выполнения опыта

1 В пробирку поместите 1–2 микрошпателя дифениламина и добавьте 5–7 капель этилового спирта.

2 К спиртовому раствору дифениламина прибавьте по каплям дистиллированную воду до появления белой мути от выделившегося осадка дифениламина.

3 При добавлении 4–5 капель раствора соляной кислоты осадок растворяется.

Вопросы и задания

1 Сделайте вывод об отношении аминов к минеральным кислотам.

2 Запишите уравнения соответствующих реакций.

3 Какой продукт образуется, если к раствору солянокислого анилина добавить достаточное количество щелочи?

4 Сделайте вывод о растворимости аминов и их солей в воде.

Опыт 2. Сравнение основных свойств метиламина и анилина

Порядок выполнения опыта

Одну полоску красной лакмусовой бумаги смочите водным раствором метиламина, другую – водным раствором анилина.

Вопросы и задания

1 Как изменяется цвет лакмусовой бумаги. Отметьте, что наблюдается?

2 Напишите уравнения диссоциации компонентов.

3 Сделайте вывод о свойствах метиламина и анилина.

Опыт 3. Бромирование анилина

Порядок выполнения опыта

В пробирку налейте 3 мл воды и добавьте 4–5 г анилина, встряхните, добавьте по каплям бромную воду.

Вопросы и задания

1 Что наблюдается? Напишите уравнение реакции.

2 Сделайте вывод.

Опыт 4. Конденсация анилина формальдегидом

Порядок выполнения опыта

1 В пробирку налейте 2–3 капли анилина и добавьте 10 капель дистиллированной воды.

2 При встряхивании прилейте к эмульсии 5–6 капель формалина и наблюдайте образование белого осадка.

Вопросы и задания

1 Запишите уравнение реакции конденсация анилина формальдегидом.

2 Сделайте вывод.

Опыт 5. Окисление анилина

Порядок выполнения опыта

1 В пробирку с 3 каплями анилина добавьте 4–5 капель дистиллированной воды.

2 К полученной эмульсии добавьте 4–5 капель раствора дихромата калия и 3–4 капли серной кислоты (2 н).

3 Смесь нагрейте. Наблюдайте образование продукта окисления анилина (красителя сложного строения – «черный анилин»), который используют для окрашивания тканей и получения красящего слоя копировальной бумаги.

Вопросы и задания

1 Опишите наблюдаемые явления. Составьте уравнение реакции.

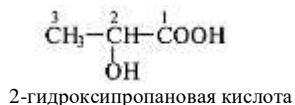
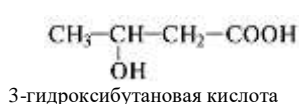
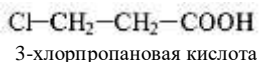
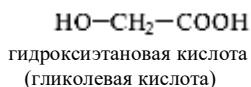
2 Сделайте вывод.

10 ГИДРОКСИ-, ОКСО- И АМИНОКИСЛОТЫ. БЕЛКИ

10.1 Гидрокси- и оксокарбоновые кислоты

Гидроксикарбоновые кислоты – органические соединения, молекулы которых содержат одновременно карбоксильную и гидроксильную группы.

Номенклатура. Названия замещенных карбоновых кислот образуют по правилам номенклатуры ИЮПАК. Примеры этих названий даны ниже. В скобках приведены тривиальные названия.



Химические свойства гидроксикарбоновых кислот. Замещение атома водорода в молекуле карбоновой кислоты на галоген или гидроксигруппу у α -углеродного атома повышает кислотные свойства соединения, так как электронно-акцепторное действие указанных заместителей стабилизирует образующийся карбоксилат-ион:

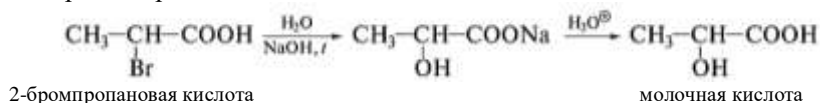
Кислота	CH_3COOH уксусная	$\text{HO}-\text{CH}_2\text{COOH}$ гликолевая	$\text{Cl}-\text{CH}_2\text{COOH}$ хлоруксусная
pK_a	4,76	3,83	2,87

Замещенные карбоновые кислоты вступают во все реакции, характерные для имеющих в молекуле функциональных групп. Ряд их свойств обусловлен взаимным расположением функциональных групп в их молекулах.

Способы получения гидроксикарбоновых кислот

1 Гидролиз α -галогензамещенных кислот

Гидролиз α -галогенкарбоновых кислот ведет к получению α -гидроксикарбоновых кислот:

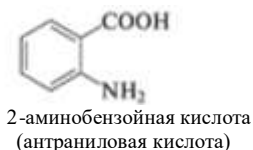
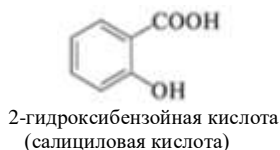


2 Реакция Реформатского. Из карбонильных соединений по реакции Реформатского (1887 г.) получают β -гидроксизамещенные кислоты:



На промежуточной стадии образуется цинкорганическое соединение, являющееся сильным нуклеофилом, присоединяется по карбонильной группе кетона.

Гидроксикарбоновые кислоты бензольного ряда. Наиболее распространенными представителями являются салициловая и антралиловая кислоты:

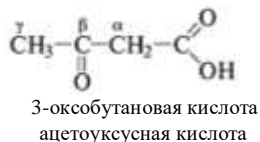
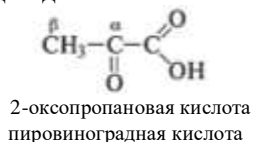
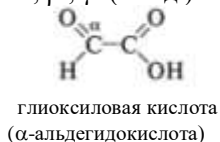


Основным способом получения салициловой кислоты является карбоксилирование феноксида натрия диоксидом углерода при 120–130 °С:



Оксикарбоновые кислоты. Карбоновые кислоты, в которых наряду с карбоксильной группой содержатся альдегидная или кето(оксо)группа, называют соответственно *альдегидо-* и *кетокислотами*. И те, и другие часто называют *оксокислотами*.

Номенклатура. В зависимости от взаимного расположения карбоксильной и карбонильной групп оксокислоты можно рассматривать как α-, β-, γ- (и т. д.) альдегидо- и кетокислоты:



(α -кетокислота)

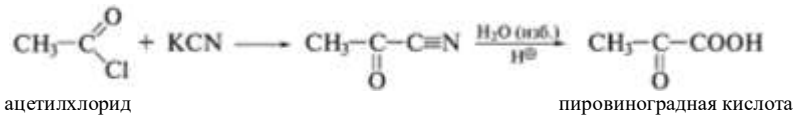
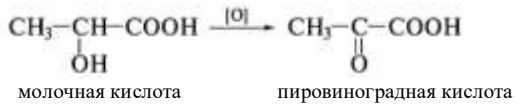
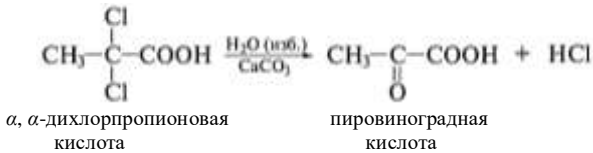
(β -кетокислота)

Химические свойства оксокислот. Альдегидо- и кетокислоты обладают свойствами, присущими соединениям, содержащим эти функциональные группы в отдельности. α -альдегидо- и α -кетокислоты являются более сильными кислотами, чем уксусная и пропионовая кислоты.

Значения pK_a альдегидо- и кетокислот приведены ниже:

Кислота	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-C-COOH} \\ \\ \text{O} \end{array}$ пировиноградная	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{-C-CH}_2\text{-COOH} \\ \\ \text{O} \end{array}$ ацетоуксусная	HOOC-COOH глиоксильная	CH ₃ CH ₂ COOH пропионовая
pK_a	2,51	3,58	3,33	4,86

Способы получения оксикарбоновых кислот. α -кетокислоты получают гидролизом α , α -дигалогенкарбоновых кислот, окислением α -гидроксикислот или гидролизом нитрилов α -кетокислот:



Некоторые гидроксикислоты могут замедлять схватывание бетона и улучшать его удобоукладываемость.

Лабораторная работа № 11

ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИ- И ОКСОКИСЛОТ

Цель работы: изучить физические и химические свойства окси- и оксокислот. Отметить их характерные свойства.

Реактивы и материалы: 2%-е растворы молочной, уксусной, лимонной, стеариновой, трихлоруксусной, щавелевой, салициловой кислот; растворы винной кислоты (5 %), хлорида железа (III) (0,1 н), фенола (5 %), гидроксида калия (0,1 н), сульфата меди (5 %), гидроксида натрия (2 н); индикаторная бумага, кислая молочная сыворотка или капустный рассол, бромная вода.

Оборудование: штатив с пробирками, стеклянная палочка, спиртовка, держатель для пробирок, пробка с газоотводной трубкой.

Опыт 1. Качественная реакция на α -оксикислоты

Порядок выполнения опыта

1 Налейте в пробирку 1,5 мл раствора хлорида железа и добавьте 5–6 капель раствора фенола. Отметьте цвет полученного раствора.

2 Полученный раствор разлейте в три пробирки.

3 В одну из пробирок добавьте 0,5–1,0 мл раствора молочной кислоты, в другую – столько же уксусной кислоты, в третью – столько же лимонной кислоты.

4 Отметьте цвет раствора в пробирках.

Вопросы и задания

1 В какой из пробирок появляется лимонно-желтое окрашивание, характерное для α -оксикислот?

2 Напишите уравнение реакции образования лактата железа.

3 Попробуйте с помощью этой реакции обнаружить молочную кислоту в капустном рассоле и молочной сыворотке.

4 Сделайте вывод.

Опыт 2. Свойства винной кислоты

Порядок выполнения опыта

1 Налейте в пробирку 1 мл раствора винной кислоты и по каплям добавляйте раствор гидроксида калия до образования осадка кислой соли. Встряхивайте пробирку после добавления каждой капли щелочи. Если осадок не выпадает, потрите стеклянной палочкой по стенке пробирки.

2 После выпадения осадка добавьте избыток гидроксида натрия. Отметьте, что при этом происходит. Дайте объяснение наблюдаемому явлению.

3 В две пробирки поместите по 2 капли раствора сульфата меди (II) и по 2 капли раствора NaOH. В 1-ю пробирку добавьте раствор тартрата калия-натрия, полученный в пункте 2.

4 Пробкой закройте пробирку и взболтайте содержимое. Отметьте, что осадок гидроксида меди (II) растворяется и образует интенсивно окрашенный раствор василькового цвета. Он носит название *реактива Фелинга* и используется для качественного и количественного анализа сахаров и обнаружения альдегидов.

5 Жидкости в обеих пробирках нагрейте до кипения. В 1-й пробирке окраска не изменится, во 2-й – голубой осадок гидроксида меди (II) превращается в оксид меди (II) черного цвета.

Вопросы и задания

1 Напишите уравнение реакции взаимодействия винной кислоты с гидроксидом калия. Назовите продукт. Отметьте цвет образующегося осадка.

2 Запишите уравнение реакции получения калиево-натриевой соли винной кислоты – тартрата калия-натрия (сегнетова соль).

3 Наличие какого структурного фрагмента обуславливает взаимодействие тартрата калия-натрия с гидроксидом меди (II)? Напишите схему реакции.

5 Сделайте вывод.

Опыт 3. Растворимость в воде карбоновых кислот и их солей

Порядок выполнения опыта

1 Несколько капель или кристаллов (~0,1 г) каждой из исследуемых кислот: уксусной, стеариновой, трихлоруксусной, щавелевой, молочной, винной, лимонной взболтайте с 1–2 мл воды в отдельных пробирках. Если кислота не растворяется в воде при комнатной температуре, смесь нагрейте. Для всех параллельных опытов возьмите одинаковые количества кислоты и воды.

2 Охладите нагретые смеси и отметьте, выделяются ли снова кристаллы кислоты, растворившейся при нагревании. Полученные водные растворы кислот используйте для следующего опыта.

Вопросы и задания

1 Какая кислота плохо растворима и почему?

2 Сделайте вывод.

Опыт 4. Сравнение степени ионизации кислот

Порядок выполнения опыта

Испытайте действие на индикаторную бумагу водных растворов разных кислот, полученных в предыдущем опыте (растворы должны быть примерно одинаковой концентрации). Для этого проведите по сухой индикаторной бумаге черту чистой стеклянной палочкой, смоченной каждым раствором. Получаются полоски разного цвета и интенсивности окраски.

Вопросы и задания

1 Напишите уравнения диссоциации исследуемых кислот.

2 Расположите исследуемые кислоты в ряд по возрастающей степени кислотности (сверьте ваши результаты со справочными данными pK_a).

3 Сделайте вывод.

Опыт 5. Свойства салициловой кислоты

Порядок выполнения опыта

1 В пробирку налейте 2 мл воды и добавьте несколько кристаллов салициловой кислоты.

2 К полученному раствору прилейте 2–3 капли 1%-го раствора хлорида железа (FeCl_3).

3 В сухую пробирку поместите 2 лопатки салициловой кислоты. Закройте пробирку пробкой с газоотводной трубкой, конец которой опустите в другую пробирку, содержащую 1 мл насыщенного раствора гидроксида калия.

4 Нагрейте первую пробирку. Через некоторое время во второй пробирке наблюдайте за помутнением.

5 В пробирку поместите 1 лопатку салициловой кислоты и 1 мл воды. К полученному раствору по каплям прибавьте бромную воду. После первой капли наблюдайте за выпадением белого осадка малорастворимой и неокрашенной 3,5-дибромсалициловой кислоты.

6 После добавления 12–13 капель бромной воды окраска осадка становится светло-желтой, что связано с образованием трибромфенола.

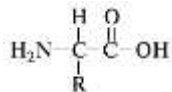
Вопросы и задания

1 Напишите уравнения соответствующих реакций.

2 Сделайте вывод.

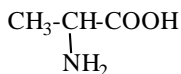
10.2 Аминокислоты и белки

Аминокислоты – класс органических соединений, содержащих одновременно две функциональные группы: аминогруппу $-\text{NH}_2$ и карбоксильную группу $-\text{COOH}$. Все α -аминокислоты имеют следующую общую формулу:

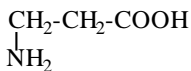


Известно несколько сотен аминокислот. Важнейшими являются 20 аминокислот, входящих в состав белков.

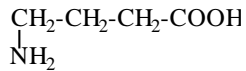
В основе классификации лежат свойства боковой группы – заместителя R. Этот заместитель может иметь нейтральную, основную или кислотную природу. Нумерация в молекулах аминокислот идет от карбоксильной группы:



2-аминопропановая
кислота, α -аланин



3-аминопропановая
кислота, β -аланин



4-аминобутановая кислота,
 γ -аминомасляная кислота

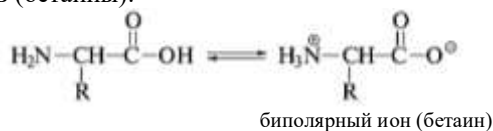
Пространственная изомерия и оптическая активность α -аминокислот. Все α -аминокислоты, кроме глицина, содержат асимметрический атом углерода:



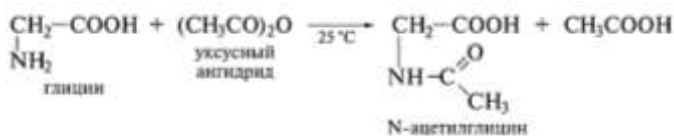
Химические свойства аминокислот

1 Кислотно-основные свойства

α -аминокислоты содержат кислотную и основную группы, поэтому обладают амфотерными свойствами и существуют в растворах в виде биполярных ионов (бетаины):

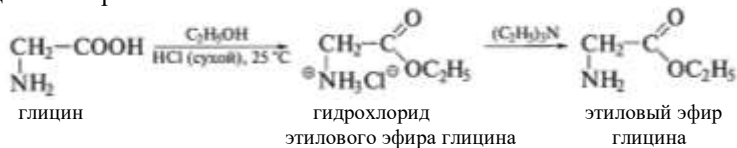


2 Ацилирование. Ацилирование аминогруппы протекает достаточно легко под действием различных ацилирующих агентов:



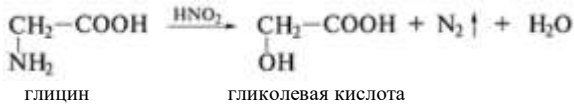
3 Реакция этерификации

Реакцию осуществляют действием сухого хлороводорода на смесь безводного спирта и аминокислоты:



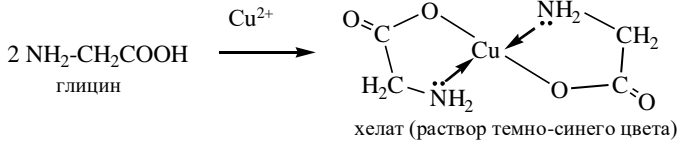
4 Реакции дезаминирования

Свободные аминокислоты, как и первичные алифатические амины, реагируют с азотистой кислотой с выделением азота:



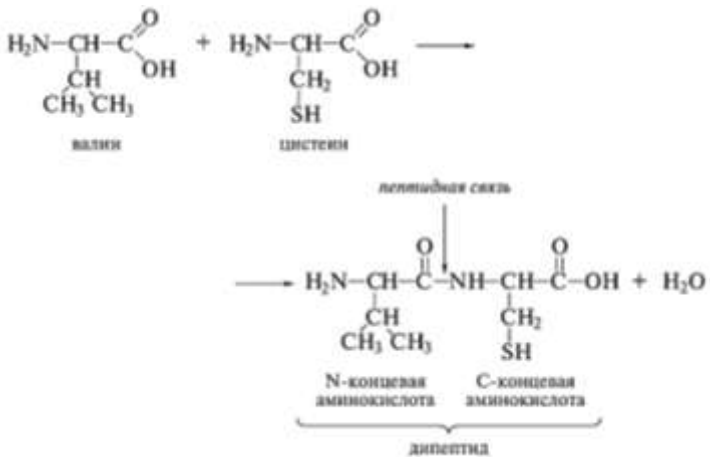
Измерение количества выделившегося азота используется для количественного определения аминокислоты.

5 Образование хелатов с ионами тяжелых металлов



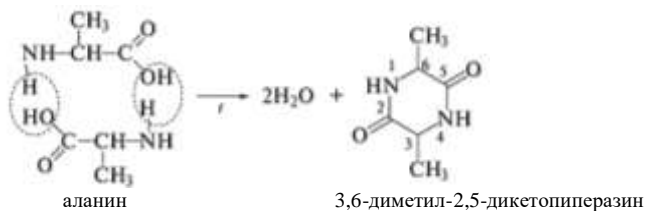
6 Пептидный синтез

Аминокислоты в пептидах и белках связаны пептидной связью. Пептидной связью называют амидную связь, связывающую фрагменты двух аминокислот:



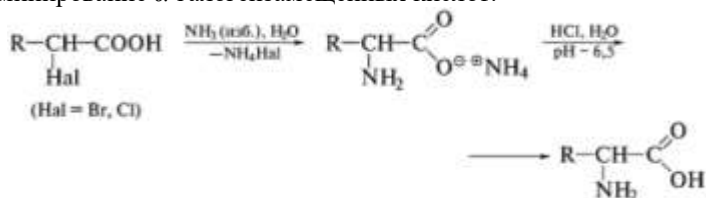
7 Отношение к нагреванию

При нагревании α -аминокислоты превращаются в циклические амиды, называемые дикетопиперазинами:



Способы получения аминокислот

1 Аминирование α -галогензамещенных кислот:



2 Получение по методу Штреккера-Зелинского:



Белки являются полимерами, в которых фрагменты α -аминокислот соединены амидными (пептидными) связями. Белков содержат от 50 до 8000 молекул аминокислот, молекулярная масса достигает до 1 млн.

Лабораторная работа № 12 ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АМИНОКИСЛОТ И БЕЛКОВ

Цель работы: познакомиться с основными химическими свойствами аминокислот. Изучить качественные реакции на белок.

Реактивы и материалы: яичный или растительный белок, мочевины, концентрированный раствор аммиака или 30%-й раствор гидроксида натрия, азотная кислота (конц.), растворы: гидроксида натрия (10 %), сульфата меди (II) (1 %), глицин (0,1 %), хлорида железа (III), ацетата свинца, ацетон.

Оборудование: штатив с пробирками, стеклянная палочка, спиртовка, держатель для пробирок.

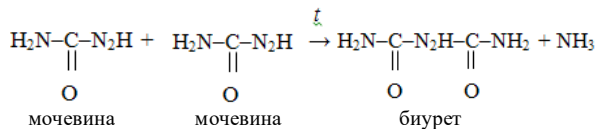
Опыт 1. Биуретовая реакция (реакция Пиотровского)

Порядок выполнения опыта

1 В одну пробирку налейте 1 мл раствора яичного или растительного белка, в другую насыпьте 20–30 мг мочевины. Нагрейте на спиртовке до исчезновения запаха аммиака и охладите.

2 В обе пробирки добавьте по 10 капель 10%-го раствора гидроксида натрия и по 2 капли 1%-го раствора сульфата меди (II). В обеих пробирках появляется сине-фиолетовое или красно-фиолетовое окрашивание.

В щелочной среде белки и полипептиды дают фиолетовое или красно-фиолетовое окрашивание с сульфатом меди. Реакция обусловлена присутствием пептидных связей. Интенсивность окраски зависит от количества пептидных связей в молекуле и количества медной соли. Название реакция получила от производного мочевины – биурета, который дает эту реакцию. Биурет образуется при нагревания мочевины с отщеплением от нее аммиака:



Вопросы и задания

- 1 В чем заключается принцип биуретовой реакции?
- 2 Запишите уравнение реакции образования комплекса биурета с медью (медно-натриевый комплекс).
- 3 Сделайте вывод.

Опыт 2. Ксантопротеиновая реакция (реакция Мульдера)

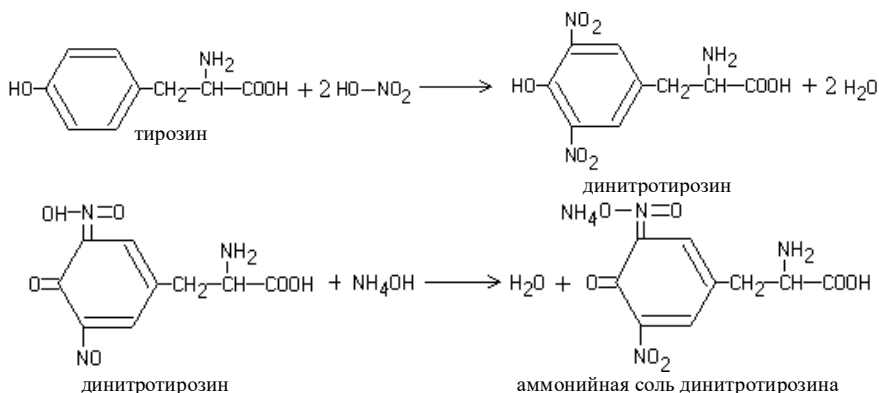
Порядок выполнения опыта

1 В пробирку налейте 1 мл яичного или растительного белка, добавьте 3–5 капель концентрированной азотной кислоты и нагрейте.

2 После охлаждения к смеси добавьте избыток концентрированного раствора аммиака или 30%-го раствора гидроксида натрия.

Реакция носит название – желтый (*Xanthos*, греч). При нагревании растворов большинства белков с концентрированной азотной кислотой образуется желтое окрашивание, переходящее в щелочном растворе в оранжевое.

Ксантопротеиновая реакция обусловлена присутствием циклических аминокислот, которые при взаимодействии с азотной кислотой образуют нитропроизводные желтого цвета, например:



Продукты нитрования циклических аминокислот, реагируя гидроксидом натрия или аммония, образуют соли с оранжевой окраской.

Вопросы и задания

- 1 Отметьте наблюдения.
- 2 Чем обусловлена ксантопротеиновая реакция?
- 3 Сделайте выводы.

Опыт 3. Реакция аминокислот с хлоридом железа (III)

Порядок выполнения опыта

К 1 мл раствора глицина добавьте 2 капли раствора хлорида железа (III).

Вопросы и задания

- 1 Что наблюдается? Дайте объяснение. Что доказывает данная реакция?
- 2 Напишите уравнение реакции.
- 3 Сделайте выводы.

Опыт 4. Денатурация белка

Свертывание белков при нагревании

Порядок выполнения опыта

В пробирку налейте 1 мл раствора белка и нагрейте в пламени горелки до кипения.

Осаждение белков солями тяжелых металлов

Порядок выполнения опыта

В две пробирки налейте по 1 мл раствора белка. В одну пробирку добавьте 1 мл раствора сульфата меди (II), в другую – 1 мл ацетата свинца.

Осаждение белков дегидратирующими агентами

Порядок выполнения опыта

В пробирку налейте 1 мл раствора яичного белка, добавьте 0,5 мл ацетона.

Вопросы и задания

- 1 Что наблюдается? Поясните причину денатурации.
- 2 Сделайте выводы.

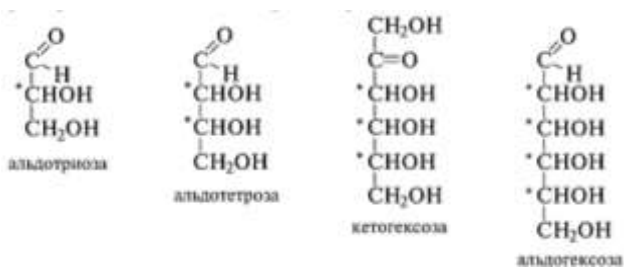
11 УГЛЕВОДЫ: МОНОСАХАРИДЫ, ДИСАХАРИДЫ, ПОЛИСАХАРИДЫ

Органические соединения, имеющие общую молекулярную формулу $C_x(H_2O)_y$, называют *углеводами* или «*карбогидратами*».

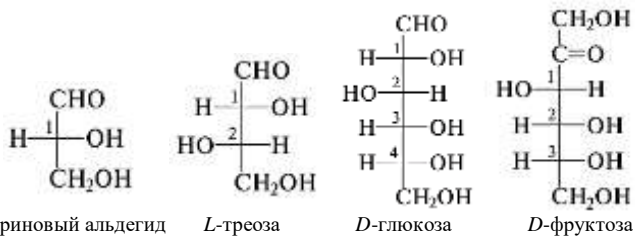
Простейшие представители углеводов – *сахара* или *сахариды*, среди них – *глюкоза*. Глюкоза является примером *моносахарида*. Это означает, что она не может быть гидролизована в меньшие фрагменты. **Дисахариды, трисахариды и олигосахариды** отличаются тем, что дают при гидролизе соответственно две, три или до восьми молекул моносахаридов. **Полисахариды** являются полимерами с числом мономерных звеньев более восьми.

11.1 Моносахариды

Классификация. Моносахариды различаются числом атомов углерода в цепи и типом карбонильной группы (альдегидная или кетонная). Например, по такой классификации глюкозу следует рассматривать как *гексозу* (она имеет шесть атомов углерода в цепи) и *альдозу* (*карбонильная группа находится в альдегидной функции*). Поэтому обобщенный термин для глюкозы – *альдогексоза*. Примеры названий моносахаридов:

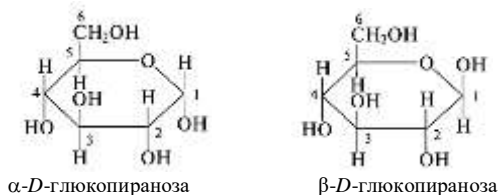


Ниже приведены проекционные формулы Фишера ряда моносахаридов с обозначением их конфигурации по старшему хиральному центру:

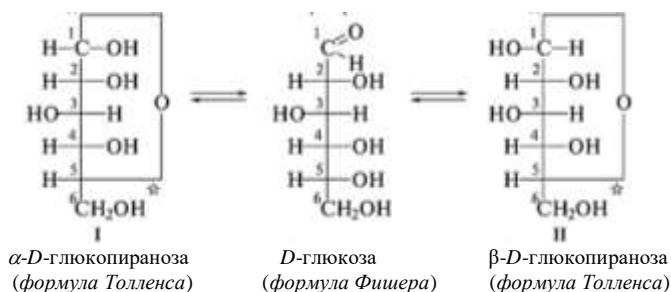


Строение

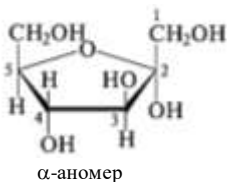
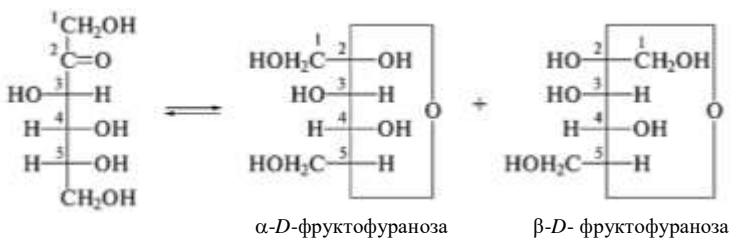
Для обозначения циклических форм в химии углеводов применяют формулы Хеуорса:



Шестичленные циклические формы моносахаридов называют **пиранозами**. Ниже приведены структурные формулы представителей пираноз:



Фруктоза содержит оксогруппу, поэтому ее циклическая форма представляет **полукеталь**. Фруктоза образует пятичленную циклическую форму. Такой циклический моносахарид называют **фуранозой**:

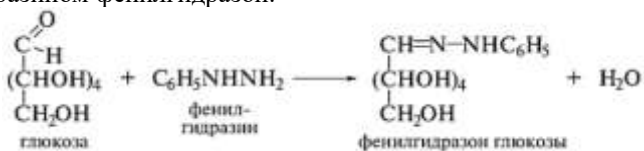


В кристаллическом состоянии углеводы существуют в циклической форме, в растворах имеют место взаимные превращения открытой и циклической форм.

Химические реакции моносахаридов

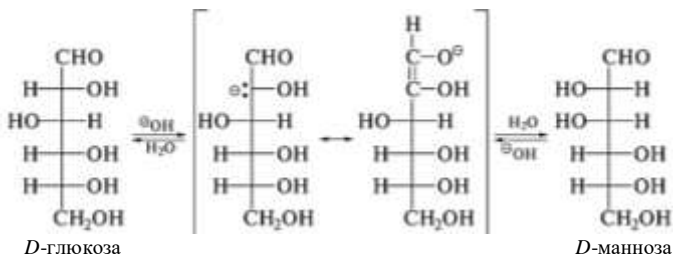
1 Реакция моносахаридов с фенилгидразином. Фенилозаны

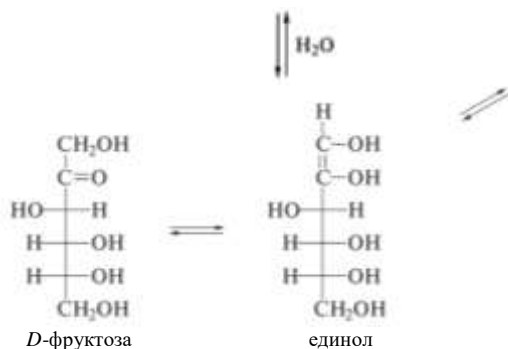
Альдегидная группа альдоз реагирует с гидросиламином NH_2OH и фенилгидразином $\text{C}_6\text{H}_5\text{NHNH}_2$. В мягких условиях глюкоза образует с фенилгидразином фенилгидразон:



2 Изомеризация глюкозы

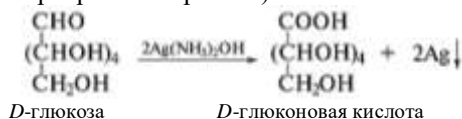
D-глюкоза в водном растворе $\text{Ca}(\text{OH})_2$ быстро изомеризуется с образованием нескольких изомеров, включая D-фруктозу и D-маннозу:



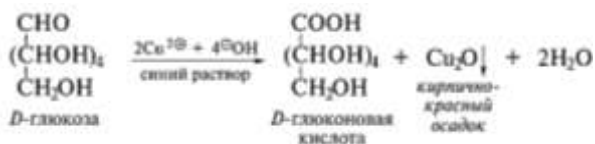


3 Окисление глюкозы реагентами Толленса и Бенедикта-Фелинга

Реагент Толленса $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2\text{OH}$ окисляет глюкозу до глюконовой кислоты, на стенках колбы при этом образуется осадок металлического серебра (реакция «серебряного зеркала»):

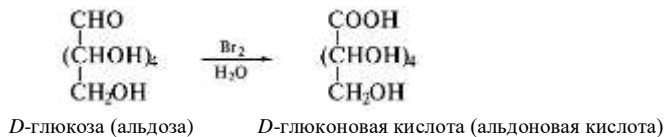


При окислении глюкозы реагентом Бенедикта-Фелинга появление кирпично-красного осадка свидетельствует о наличии в структуре моносахарида легко окисляемой альдегидной группы:



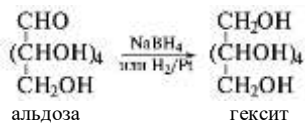
4 Окисление бромной водой

Бромная вода окисляет альдегидную группу до карбоксильной. Продуктами являются соответствующие альдоновые кислоты:



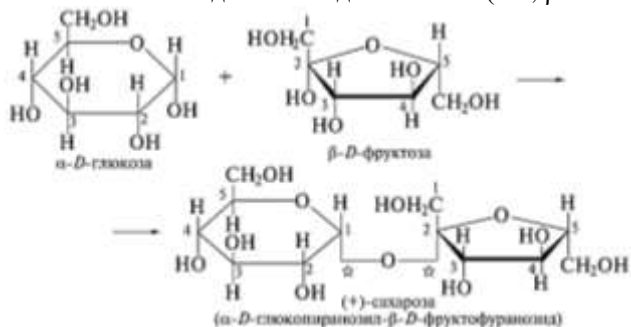
5 Восстановление моносахаридов

При действии натрийборгидрида на альдозу образуется многоатомный спирт – *гексит*:



11.2 Дисахариды

Сахароза представляет дисахарид. Состоит из остатков D-глюкозы и D-фруктозы, связанных гликозидо-гликозидной связью (α -1, β -2-связь).



Мальтоза – продукт гидролиза крахмала. Ниже представлена структурная формула мальтозы:



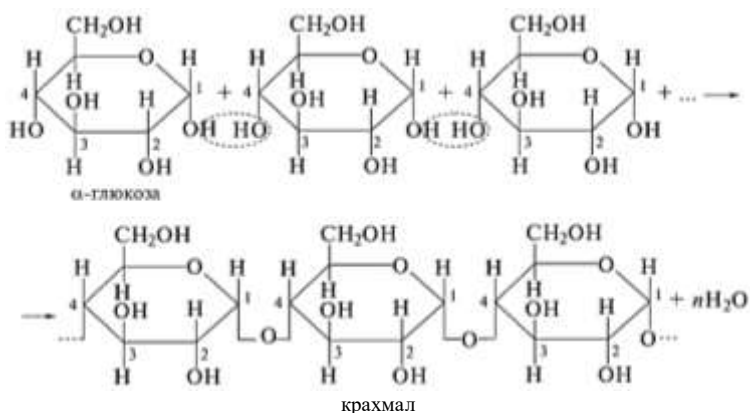
В приведенном дисахариде остатки моносахаридов связаны гликозидо-гликозной связью (α -1,4-связь).

11.3 Полисахариды

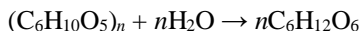
Полисахариды – высокомолекулярные углеводы, представляющие продукты поликонденсации моносахаридов или их производных.

Полисахариды по строению делятся на линейные и разветвленные, а по составу – на *гетерополисахариды*, которые состоят из различных моносахаридов, и *гомополисахариды*, которые состоят из фрагментов одного и того же моносахарида. В случае глюкозы такие гомополисахариды называют *глюканами*: крахмал, гликоген, целлюлоза.

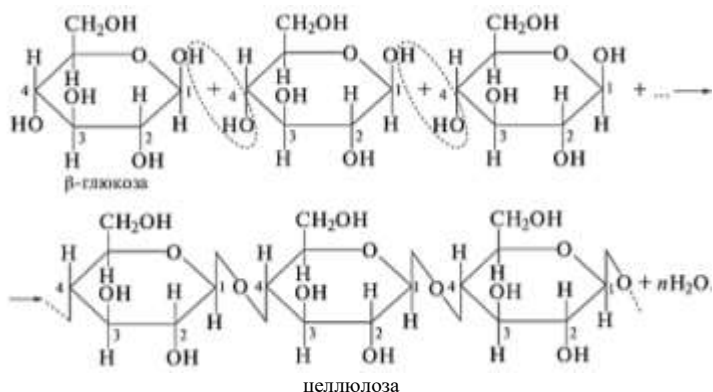
Крахмал – основная питательная часть растений, источник питания человека и животных. Процесс образования макромолекулы крахмала, состоящий из остатков α -глюкозы, можно представить следующим образом:



Конечным продуктом гидролиза является α -глюкоза, что можно записать в краткой форме:



Целлюлоза. Строение целлюлозы сходно со строением крахмала, но в отличие от крахмала целлюлоза состоит из остатков β -глюкозы. Процесс соединения их между собой можно представить следующим образом:



Крахмал и целлюлоза состоят из разных циклических форм глюкозы, что объясняет различные свойства этих двух полисахаридов.

Метилцеллюлоза применяется в строительстве в качестве клея для малярных работ, шпатлевки стен и клейстера для наклейки обоев. Жидкий метилцеллюлозный клей – более стойкий связующий материал по сравнению с известью и цементом для неярких красок, используемых при покраске стен.

Лабораторная работа № 13

СВОЙСТВА УГЛЕВОДОВ. МОНОСАХАРИДЫ. ДИСАХАРИДЫ. ПОЛИСАХАРИДЫ

Цель работы: доказать строение альдоз и кетоз – провести качественные реакции. Изучить кислотный гидролиз ди- и полисахаридов.

Реактивы и материалы: 2%-е водные растворы глюкозы, фруктозы, мальтозы, сахарозы; раствор Ф-1: сульфат меди в водном растворе; раствор Ф-2: виннокислый калий-натрий в водно-щелочном растворе; растворы: сульфата меди (5 %), гидроксида натрия (2 н), серной кислоты (10 %), йода, этилового спирта, аммиачный раствор оксида серебра (свежеприготовленный), сульфат кобальта, сульфат никеля, универсальная индикаторная бумага, крахмальный клейстер.

Оборудование: штатив с пробирками, стеклянная палочка, спиртовка, держатель для пробирок, водяная баня, электроплитка.

Опыт 1. Взаимодействие углеводов с медно-винным комплексом (фелинговым раствором)

Порядок выполнения опыта

1 В пробирке смешайте равные объемы растворов Ф-1 и Ф-2.

2 В полученное комплексное соединение меди добавьте 0,5 мл раствора глюкозы. Пробирку опустите на 2–5 мин в нагретую водяную баню.

3 Извлеките пробирку из водяной бани.

Вопросы и задания

1 Отметьте изменения. Дайте объяснение наблюдаемым явлениям.

2 Напишите уравнение реакции.

3 Сделайте выводы.

Опыт 2. Взаимодействие сахаров с солями меди (II) в щелочном растворе (реакция Троммера – доказательство наличия гидроксильных групп в углеводах)

Порядок выполнения опыта

1 В пробирки внесите по 2 мл 2%-го раствора углевода: в одну – глюкозы, другую – фруктозы, третью – мальтозы (или лактозы), четвертую – сахарозы.

2 В четыре пробирки добавьте по 1 мл 2 н раствора NaOH и по 2 капли 5%-го раствора CuSO₄. Отметьте изменение цвета растворов.

3 Медленно нагрейте на спиртовке верхнюю часть каждой пробирки до начала кипения раствора. Если сахар окисляется, то синяя окраска раствора при нагревании переходит в зеленую и затем исчезает. Одновременно появляется желтый, красный или коричневый осадок.

Вопросы и задания

1 Что наблюдается при реакции гидроксида меди (II) с сахарами?

2 Напишите соответствующие уравнения реакции.

3 Какие сахара при нагревании способны восстанавливать соединения двухвалентной меди в щелочном растворе?

4 Сделайте выводы.

Опыт 3. Взаимодействие углеводов с аммиачным раствором оксида серебра (реакция серебряного зеркала)

Порядок выполнения опыта

1 В пробирку поместите 0,5–1,0 мл раствора глюкозы и добавьте 1 мл аммиачного раствора оксида серебра

2 Поместите пробирку в водяную баню, нагретую до 60–80 °С на 2–3 мин.

3 Наблюдайте за изменениями, объясните происходящее.

4 Повторите опыт с раствором фруктозы.

Вопросы и задания

1 У какого углевода отсутствует положительная реакция «серебряного зеркала» и почему?

2 Запишите уравнения превращения глюкозы в глюконовую кислоту.

3 Объясните, почему в щелочной среде реакция «серебряного зеркала» может протекать для кетоз.

4 Напишите уравнение реакции образования аммонийной соли глюконовой кислоты.

5 Сделайте выводы.

Опыт 4. Обнаружение сахарозы (реакция сахарозы с сульфатами кобальта и никеля)

Порядок выполнения опыта

1 К 5–6 каплям раствора сахарозы прибавьте 5–6 капель раствора гидроксида натрия и 1 каплю сульфата кобальта. Кобальт в этих условиях дает с сахарозой комплекс фиолетового цвета.

2 Проведите аналогичный опыт с раствором сульфата никеля.

Вопросы и задания

1 Каков цвет растворов в реакции сахарозы с сульфатами кобальта и никеля?

2 Сделайте вывод.

Опыт 5. Кислотный гидролиз сахарозы

Порядок выполнения опыта

1 Налейте в пробирку 3–4 мл раствора сахарозы и 10–15 капель 10%-й серной кислоты.

2 Смесь нагрейте в пламени спиртовки и прокипятите 3–4 мин.

3 Охладите пробирку и нейтрализуйте содержимое 10%-м раствором щёлочи (рН контролируйте с помощью универсальной индикаторной бумаги).

4 Добавьте в пробирку 1 мл жидкости Фелинга, нагрейте смесь до кипения.

Вопросы и задания

1 Что наблюдается? Напишите уравнения реакции (реакцию гидролиза сахарозы и последующего окисления продуктов реакции).

2 Поясните различия в свойствах сахарозы и «инертного» сахара.

3 Сделайте вывод.

Опыт 6. Качественная реакция на крахмал

Порядок выполнения опыта

К 1–2 мл крахмального клейстера добавьте 1–2 капли раствора йода. Полученную тёмно-синюю жидкость нагрейте, а затем вновь охладите.

В другую пробирку раствора крахмала (1–2 мл) добавьте 1 мл этилового спирта.

Вопросы и задания

1 Что наблюдается? Чем обусловлено изменение окраски?

2 Сделайте вывод.

Опыт 7. Кислотный гидролиз крахмала

Порядок выполнения опыта

1 В фарфоровую чашку налейте 2–3 мл крахмального клейстера, добавьте 2 мл раствора серной кислоты, перемешивая нагрейте на электроплитке.

2 Через каждую минуту отбирайте с помощью пипетки по 2–3 капли данного раствора и прибавляйте к нему одну каплю сильно разбавленного раствора йода. При этом окраска меняется от синей до светло-желтой, т.е. гидролиз крахмала протекает ступенчато.

Вопросы и задания

1 Напишите уравнение реакции гидролиза крахмала, укажите промежуточные и конечные продукты.

2 Сделайте вывод.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1 **Травень, В. Ф.** Органическая химия : учеб. для вузов : в 2 т. / В. Ф. Травень. – М. : ИКЦ «Академкнига», 2008. – Т. 1. – 562 с. Т. 2. – 582 с.

2 **Артеменко, А. И.** Органическая химия : учеб. для строит. спец. вузов / А. И. Артеменко. – 5-е изд., испр. – М. : Высш. шк., 2002. – 558 с.

3 **Артеменко, А. И.** Практикум по органической химии : учеб. пособие для студентов строит. спец. вузов / А. И. Артеменко, И. В. Тикуннова, Е. К. Ануфриев. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Высш. шк., 1991. – 175 с.

4 **Грандберг, И. И.** Практические работы и семинарские занятия по органической химии: учеб. пособие для вузов / И. И. Грандберг. – 4-е изд., перераб. и доп. – М. : Дрофа, 2001. – 348 с.

О Г Л А В Л Е Н И Е

ВВЕДЕНИЕ.....	3
ТЕХНИКА БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ РАБОТЕ В ЛАБОРАТОРИИ ПО ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ.....	3
1 УГЛЕВОДОРОДЫ: ПРЕДЕЛЬНЫЕ, НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ.....	6
1.1 Предельные углеводороды (алканы).....	6
1.2 Непредельные углеводороды (алкены, алкины).....	11
<i>Лабораторная работа № 1. Получение и свойства предельных (алканы) и непредельных (алкены, алкины) углеводородов.....</i>	19
2 АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (АРЕНЫ).....	22
<i>Лабораторная работа № 2. Свойства ароматических углеводородов.....</i>	28
3 ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫЕ УГЛЕВОДОРОДОВ.....	29
3.1 Галогенпроизводные алканов.....	29
3.2 Галогеналкены и галогенарены.....	33

Лабораторная работа № 3. Получение и свойства галогенпроизводных углеводов.....	36
.....	36
4 СПИРТЫ.....	37
Лабораторная работа № 4. Химические свойства спиртов.....	43
5 ФЕНОЛЫ.....	46
Лабораторная работа № 5. Химические свойства фенолов.....	51
6 КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ: НАСЫЩЕННЫЕ И АРОМАТИЧЕСКИЕ АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ.....	53
Лабораторная работа № 6. Химические свойства альдегидов и кетонов.....	61
7 КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ И ИХ ПРОИЗВОДНЫЕ.....	64
7.1 Эфиры карбоновых кислот.....	67
Лабораторная работа № 7. Химические свойства карбоновых кислот и их производных.....	68
7.2 Непредельные, ароматические и дикарбоновые кислоты.....	71
7.2.1 Непредельные одноосновные кислоты.....	71
7.2.2 Ароматические карбоновые кислоты.....	71
7.2.3 Дикарбоновые кислоты.....	72
Лабораторная работа № 8. Химические свойства непредельных, ароматических и дикарбоновых кислот.....	74
.....	77
8 ЛИПИДЫ. ЖИРЫ. МАСЛА.....	78
Лабораторная работа № 9. Липиды. Жиры. Масла.....	80
9 АМИНЫ, АЗО- И ДИАЗОСОЕДИНЕНИЯ.....	82
Лабораторная работа № 10. Химические свойства аминов, азо- и diazosоединений.....	82
.....	87
10 ГИДРОКСИ-, ОКСО- И АМИНОКИСЛОТЫ. БЕЛКИ.....	89
10.1 Гидрокси- и оксокарбоновые кислоты.....	89
Лабораторная работа № 11. Химические свойства окси- и оксокислот.....	92
10.2 Аминокислоты и белки.....	94
Лабораторная работа № 12. Химические свойства аминокислот и белков.....	97
11 УГЛЕВОДЫ: МОНОСАХАРИДЫ, ДИСАХАРИДЫ, ПОЛИСАХАРИДЫ.....	99
11.1 Моносахариды.....	100
11.2 Дисахариды.....	103
11.3 Полисахариды.....	104
Лабораторная работа № 13. Свойства углеводов. Моносахариды. Дисахариды. Полисахариды.....	106
СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ.....	108

Учебное издание

ЛАШКИНА Елена Витальевна
КУДИНА Елена Федоровна

**ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ: ЛАБОРАТОРНЫЙ ПРАКТИКУМ
ДЛЯ ТЕХНИЧЕСКИХ СПЕЦИАЛЬНОСТЕЙ**

Учебно-методическое пособие

Редактор *Т. М. Маруняк*
Технический редактор *В. Н. Кучерова*

Подписано в печать 22.06.2020 г. Формат 60×84 1/16.
Бумага офсетная. Гарнитура Таймс. Печать на ризографе.
Усл. печ. л. 6,51. Уч.-изд. л. 5,98. Тираж 100 экз.
Зак. № 1584. Изд. № 41.

Издатель и полиграфическое исполнение:
Белорусский государственный университет транспорта.
Свидетельство о государственной регистрации издателя,
изготовителя, распространителя печатных изданий
№ 1/361 от 13.06.2014.
№ 2/104 от 01.04.2014.
№ 3/1583 от 14.11.2017.
Ул. Кирова, 34, 246653, Гомель