

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
ЛУГАНСКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ**

**ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
ЛУГАНСКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКИ
«ЛУГАНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПЕДАГОГИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»
(ГОУ ВО ЛНР «ЛГПУ»)**

Т.А. Сараева, А.А. Тихий

Органическая химия

Рабочая тетрадь

для студентов заочной формы обучения
по направлению подготовки 44.03.05 «Педагогическое образование
(с двумя профилями подготовки). Химия. Биология»



**Луганск
2020**

УДК 547 (076)

ББК 24.2я73

С 20

Рецензенты:

Фролов К.А. –

доцент кафедры химии и инновационных химических технологий ГОУ ВО ЛНР «ЛГУ им. В. Даля», кандидат химических наук, доцент;

Дяченко И.В. –

доцент кафедры химии и биохимии Государственного образовательного учреждения высшего образования Луганской Народной Республики «Луганский государственный педагогический университет», кандидат химических наук, доцент;

Полупаненко Е.Г. –

доцент кафедры химии и биохимии Государственного образовательного учреждения высшего образования Луганской Народной Республики «Луганский государственный педагогический университет», кандидат педагогических наук.

Сараева Т.А., Тихий А.А.

С 20

Органическая химия : рабочая тетрадь / Т.А. Сараева, А.А. Тихий; ГОУ ВО ЛНР «ЛГПУ». – Луганск : Книта, 2020. – 84 с.

В рабочей тетради представлены сведения об основных классах органических соединений и их практическом применении.

Учебное издание структурировано в соответствии с разделами учебной программы дисциплины «Органическая химия» и предназначено для выполнения лабораторных и самостоятельных работ студентами заочной формы обучения по направлению подготовки 44.03.05 «Педагогическое образование (с двумя профилями подготовки). Химия. Биология».

Издание может быть полезно учителям химии и биологии, магистрантам, аспирантам и преподавателям вузов.

УДК 547 (076)

ББК 24.2я73

Рекомендовано Учебно-методическим советом Луганского государственного педагогического университета в качестве рабочей тетради для студентов заочной формы обучения по направлению подготовки 44.03.05 «Педагогическое образование (с двумя профилями подготовки). Химия. Биология» (протокол № 4 от 09.12.2020 г.)

© Сараева Т.А., Тихий А.А., 2020

© ГОУ ВО ЛНР «ЛГПУ», 2020

Оглавление

Введение	4
Техника лабораторных работ	6
Тема 1. Общие представления об органической химии	10
Тема 2. Алканы (предельные или насыщенные углеводороды).....	15
Тема 3. Алкены (непредельные, ненасыщенные или этиленовые углеводороды, олефины).....	20
Тема 4. Алкины (ацетиленовые углеводороды).....	24
Тема 5. Ароматические углеводороды (арены).....	29
Тема 6. Алканолаы (одноатомные спирты).....	35
Тема 7. Двух- и трехатомные спирты	43
Тема 8. Фенолы и ароматические спирты	47
Тема 9. Карбонильные соединения (альдегиды и кетоны)	53
Тема 10. Монокарбоновые кислоты	60
Тема 11. Углеводы (моно-, ди- и полисахариды).....	69
Перечень тем рефератов	78
Список рекомендованной литературы	79
Заключение	80

ВВЕДЕНИЕ

Изучение органической химии всегда включает лабораторный практикум. Индивидуально проводя опыты, студенты имеют возможность близко наблюдать явления, делать выводы на основе увиденных фактов – все это дает реальные и крепкие знания о закономерностях органической химии, свойствах и реакциях органических соединений. Практикум выполняют параллельно с лекционным курсом и лабораторные работы непосредственно связаны с основными положениями органической химии, что в значительной мере способствует усвоению программного материала.

Органическая химия имеет некоторую специфичность, которая заключается в том, что все классы органических соединений взаимосвязаны между собой. Поэтому изучение каждого следующего класса нельзя начинать, не выучив предыдущих тем. Таким образом, первым условием успешного усвоения курса является систематическое, строго последовательное изучение материала.

Данная рабочая тетрадь отвечает программным требованиям курса органической химии для направления подготовки 44.03.05 «Педагогическое образование (с двумя профилями подготовки)». Химия. Биология».

Содержание представлено тематическими блоками, каждый из которых включает: 1) указания к теоретической подготовке; 2) методические указания; 3) практическое значение каждого класса органических соединений; 4) методики выполнения экспериментальных работ (лабораторный практикум); 5) задания для самостоятельной работы.

Порядок подготовки и оформления лабораторной работы следующий:

1. Изучить программные вопросы по соответствующей теме для этого использовать рекомендованную литературу.
2. Выполнить упражнения и предоставить письменные ответы на задания для самостоятельной работы.
3. Ознакомиться с заданиями лабораторного практикума. Выполнить опыты, результаты занести в рабочую тетрадь.
4. Сделать выводы.

Необходимую информацию для ответов на вопросы, решения задач и выполнения заданий по написанию схем превращений студенты найдут в литературе, список которой приведен ниже.

Формы контроля по дисциплине «Органическая химия» – групповое собеседование по вопросам теоретической подготовки, индивидуальная защита выполненных экспериментальных работ, письменное представление результатов опытов и заданий для самостоятельной работы, письменные контрольные работы.

Критерии оценивания: оценивается качество подготовки, полнота и правильность выполнения лабораторных, письменных контрольных и самостоятельных работ. Оценке «5» (А) соответствует выполнение более 90% всех видов работ, «4» (В, С) – от 75 до 89%, «3» (D, E) – от 50 до 74%.

ТЕХНИКА ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

Порядок работы в лаборатории

Перед началом лабораторного практикума по органической химии студент должен изучить действующую инструкцию по технике безопасности при работе в лаборатории органической химии и затем расписаться в специальном журнале.

На весь период практикума студенту отводится рабочее место. Работа в лаборатории органической химии только тогда продуктивна, когда она выполняется сознательно с пониманием теоретического ее обоснования. В связи с этим к выполнению каждой лабораторной работы допускаются студенты, предварительно ознакомившиеся с содержанием лабораторной работы, с соответствующими разделами учебника и записями лекций.

Основные правила, которых надо придерживаться при работе в лаборатории органической химии:

1. Не начинать осуществление опыта, пока не станет ясной цель его, пока не проверено наличие оборудования, необходимого для опыта (посуда, приборы, реактивы).

2. При работе точно соблюдать порядок и последовательность операций, указанных в руководстве.

3. Соблюдать все необходимые меры предосторожности, приведенные в данном разделе руководства и в инструкции по технике безопасности.

4. Пользоваться реактивами, приготовленными для данной лабораторной работы. Реактивы общего пользования, а также склянки с концентрированными растворами кислот и щелочей не уносить на рабочее место.

5. Перед использованием реактива внимательно изучить этикетку на склянке с целью установления пригодности реактива для данного опыта.

Этикетки на склянках с растворами должны содержать указания о концентрации раствора.

Если на склянке (банке) с реактивом нет этикетки или надписи, пользоваться им без согласования с преподавателем нельзя.

6. Если нет указаний о дозировке реактивов для данного опыта, то брать их надо в возможно меньшем количестве (экономия материалов и времени, затрачиваемого на операцию).

7. Излишек реактива не высыпать и не выливать обратно в сосуд, из которого он был взят, а помещать его (по указанию преподавателя) в специальные склянки-сборники или мусорницы.

8. После употребления реактива банку или склянку тотчас же закрыть пробкой и поставить на место.

9. Сухие реактивы брать фарфоровыми, металлическими, стеклянными ложечками или лопаточками (шпатели), которые должны быть всегда чистыми и сухими. После употребления их следует тщательно вымыть.

10. Если реактив отбирают пипеткой, то нельзя той же пипеткой, не вымыв ее, брать реактив из другой склянки.

11. Все опыты проводить в рабочем халате.

12. Во время лабораторной работы соблюдать тишину и порядок.

13. Внимательно следить за ходом опыта и замечать все изменения.

14. Запись наблюдений и уравнений реакций делать сразу же после окончания опыта.

15. После окончания лабораторной работы студент обязан вымыть химическую посуду, привести рабочее место в порядок и предъявить его дежурному по лаборатории для проверки его состояния.

Обязательные требования к технике безопасности при работе студентов в лаборатории органической химии

1. При пользовании реактивами необходимо знать их основные свойства: огнеопасность, ядовитость, способность к образованию взрывчатых смесей с другими реактивами.

2. Все работы с сильнопахнущими и ядовитыми веществами, с концентрированными растворами кислот и щелочей проводить в вытяжном шкафу.

3. При работе в вытяжном шкафу дверцу вытяжного шкафа надо поднять на $1/5$ – $1/4$ высоты ее подъема. После завершения работы ее следует плотно закрыть.

4. Новая или повторная постановка опыта с опасными веществами допускается лишь после получения разрешения на это руководителя работы (преподавателя).

5. Запрещается исследовать свойства веществ без разрешения преподавателя, а также пить воду из химической посуды.

6. Запрещается выполнение опытов в грязной посуде.

7. Без указания преподавателя нельзя проводить никаких дополнительных опытов.

8. Не нюхать выделяющиеся газы, близко наклоняясь к сосуду. При определении запаха газа или жидкости осторожно вдыхать воздух, слегка направляя рукой ток его от сосуда к себе.

9. При наливании реактивов не наклоняться над сосудом во избежание попадания брызг или частиц на лицо или одежду.

10. Не наклоняться над сосудом с нагреваемой жидкостью, так как ее может выбросить из сосуда.

11. При нагревании пробирки не держать ее отверстием к себе или в сторону товарищей.

12. При переносе химического стакана с горячей жидкостью необходимо стакан держать обеими руками, подложив под дно стакана полотенце.

13. При разбавлении концентрированных растворов серной кислоты необходимо приливать ее тонкой струйкой в воду, а не наоборот. Желательно работать в резиновых перчатках.

14. Растворять твердые щелочи надо путем постепенного прибавления их к заранее рассчитанному объему воды. Дробить твердые куски гидроксида калия или натрия следует, завернув их в тряпку.

15. При работе с открытым пламенем (газовые и спиртовые горелки) сосуды с огнеопасными жидкостями необходимо отставлять от пламени на расстояние не менее 1 м.

16. Переливать из сосуда в сосуд легко воспламеняющиеся жидкости (ЛВЖ – бензин, спирт, эфир и т.д.) можно на расстоянии не менее 3 м от открытого пламени.

17. Следует помнить, что концентрированная азотная кислота при действии на некоторые органические вещества (скипидар, эфирные масла, промасленную бумагу, ветошь, древесную стружку и т.д.) вызывает их воспламенение.

18. Особую осторожность соблюдать при работе с газовыми горелками. Уходя из лаборатории, проверять, закрыты ли краны газовых горелок.

19. Нельзя остатки огнеопасных и взрывчатых веществ (щелочные металлы, красный и белый фосфор, сероуглерод, горючие легковоспламеняющиеся жидкости и т.п.) выбрасывать в мусорные ящики, выливать в раковину. Все это необходимо тщательно собирать в предназначенные для этой цели сосуды с соответствующими этикетками.

20. Отработанные (загрязненные) растворы кислот и щелочей нельзя сливать в канализацию. В лаборатории должны быть специальные сосуды для слива.

21. В случае воспламенения горючих жидкостей или других веществ быстро погасить горелку, выключить электронагревательные приборы, отставить сосуды с огнеопасными (горючими) веществами и принять следующие меры тушения: горящие жидкости прикрыть асбестовым или обычным одеялом или засыпать песком.

22. В случае загорания одежды следует гасить пламя обертыванием в одеяло или пальто и др. Ни в коем случае не бежать.

23. Если загорятся электрические провода, надо немедленно выключить рубильник и тушить пожар имеющимися средствами (песок, вода, асбестовое одеяло).

Правила оказания первой медицинской помощи

1. В случае ожога (пламенем горелки или нагретыми предметами) обожженное место смочить концентрированным раствором перманганата калия или же приложить ватку, смоченную жидкостью от ожогов (из аптечки). При сильных ожогах немедленно обращаться к врачу.

2. При отравлении сероводородом, хлором, парами брома, оксидами азота, угарным газом немедленно вывести пострадавшего на свежий воздух и срочно вызвать врача.

3. Если на лицо или руки попадут брызги кислоты, надо тотчас же смыть их водой, после чего промыть пораженное место разбавленным раствором соды. Щелочь смывают водой до тех пор, пока пострадавший участок кожи не перестанет быть скользким. Затем промыть его 2%-ным раствором уксусной кислоты.

ТЕМА 1. ОБЩИЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ ОБ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Теоретическая подготовка

Предмет органической химии. Короткое историческое развитие органической химии. Связь органической химии с другими науками. Методы изучения органических веществ.

Основные положения структурной теории химического строения органических соединений. Зависимость свойств веществ от их качественного и количественного состава, от структуры молекулы. Объяснение понятия изомерия. Взаимное влияние атомов в молекуле. Важнейшие школы химиков-органиков XIX и XX столетий и их вклад в развитие органической химии. Классификация органических соединений.

Методические указания

Органическая химия – наука, которая изучает соединения углерода с другими элементами и законы, по которым происходит превращение этих веществ. Органические соединения играют большую роль в жизнедеятельности растительных и животных организмов. Следует обратить внимание на своеобразность свойств органических соединений как на одну из основных причин выделения органической химии в самостоятельную науку, а также на огромную роль органических соединений в жизни человека.

При изучении вопроса о типах химической связи в молекулах органических соединений необходимо обратить внимание на то, что основным типом связи, который встречается в органических веществах, является ковалентный, связать это с местом углерода в периодической системе Д.И. Менделеева и строением его атома. Чтобы облегчить изучения курса, необходимо с самого начала усвоить классификацию органических соединений и понятие о функциональных группах. При изучении электронных взглядов необходимо обратить внимание на то, что эффект сопряжения (или мезомерный эффект) всегда больший (по модулю) в сравнении с индуктивным. Он проявляется в момент реакции (динамический эффект).

Практическое значение органической химии

Огромные достижения органической химии широко внедряются в другие области науки и в народное хозяйство. Органическая химия тесно связана с рядом смежных дисциплин – биохимией, агрохимией, медициной и др.

Для иллюстрации значения органической химии приведены несколько примеров.

Производство синтетического каучука является одной из важнейших областей органического синтеза.

Анилинокрасочная промышленность производит большое количество красителей, которые используются в текстильной, кожаной, лакокрасочной, бумажной, пищевой промышленности.

Без новых синтетических материалов невозможно решить сложные современные проблемы атомной и реактивной техники и многих других областей промышленности.

В сельском хозяйстве органические соединения применяются как средства борьбы с вредителями растений, с насекомыми, сорняками и др.

Исключительно большая роль органической химии в медицине и биохимии. Органическая химия способствовала изучению основных биохимических процессов живого организма, что дало возможность разработать рациональные пути лечения многих болезней.

Обмен органических веществ, который лежит в основе жизненных процессов, есть не что другое как преобразование органических соединений. Органические препараты приобрели большое распространение в медицине как лечебные и профилактические средства.

Теперь нет ни одной области человеческой деятельности, где бы в той или другой форме не использовалась продукция органического синтеза.

Лабораторный практикум

1. Обнаружение углерода пробой на обугливание.

а) на белом листе бумаги делают надпись 1%-ым раствором серной кислоты. При высушении раствора надписи не видно. При осторожном нагревании бумаги над пламенем горелки или над

электрической плиткой участки листа, смоченного кислотой, обугливаются – надпись проявляется. Напишите уравнения реакций.

Химизм процесса:

Вывод:

б) в фарфоровую чашку наливают 2 мл бензола и поджигают его. Бензол горит сильно коптящим пламенем, частично углерод выделяется в виде сажи. Напишите уравнения реакций.

Химизм процесса:

Вывод:

2. *Обнаружение углерода и водорода окислением вещества CuO .*

В сухую пробирку с газоотводной трубкой помещают 0,2 г сахарозы и 1 г порошка CuO . Содержимое пробирки тщательно перемешивают. В верхнюю часть пробирки (под пробку) помещают маленький комочек ваты, на которую насыпают CuSO_4 (безводный). Пробирку закрывают пробкой с газоотводной трубкой и закрепляют ее в лапке штатива с небольшим наклоном. Свободный конец газоотводной трубки опускают в пробирку с известковой водой так, чтобы трубка находилась возле поверхности жидкости. Сначала прогревают всю пробирку, а потом сильно ту ее часть, где находится реакционная смесь. Что происходит с известковой водой? Почему изменяется цвет CuSO_4 ? Сделайте вывод. Напишите уравнения реакций.

Химизм процесса:

Вывод:

3. Проба Бельштейна на галогены.

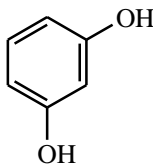
Медную проволоку держат за пробку и прокаливают второй его конец (петлю) в пламени горелки до прекращения окрашивания пламени и образования на поверхности черного налета CuO . Остывшую петлю смачивают хлороформом, налитым в пробирку и снова вводят в пламя горелки. Наблюдают, как сначала пламя становится светлым (сгорает углерод), а потом появляется интенсивная зеленая окраска вследствие образования летучего соединения меди с хлором. Сделайте вывод. Напишите уравнения реакций.

Химизм процесса:

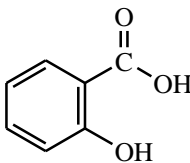
Вывод:

Задания для самостоятельной работы

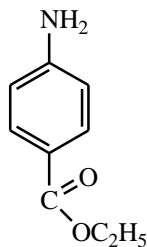
1. Покажите электронные смещения в таких соединениях: $\text{C}_2\text{H}_5-\text{OH}$; $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Cl}$; $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$; $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{OH}$
2. Приведите примеры соединений, в молекулах которых наблюдается σ, π ; ρ, π ; $\pi-\pi$ -сопряжение.
3. Что такое положительный и отрицательный мезомерные эффекты? Покажите действие этих эффектов в молекулах таких лекарственных препаратов:



резорцин

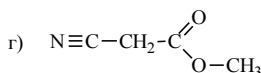
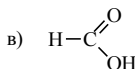
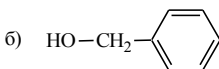


салициловая кислота



анестезин

4. Назовите вид гибридизации атомов углерода в таких веществах:



ТЕМА 2. АЛКАНЫ (ПРЕДЕЛЬНЫЕ ИЛИ НАСЫЩЕННЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ)

Теоретическая подготовка

Химический состав алканов, гомологический ряд. Изомерия. Номенклатура: историческая, рациональная и по правилам ИЮПАК. Конформация. Электронное строение. Теория гибридизации (sp^3 -гибридизация атома углерода). Природа С-С и С-Н связей. Методы синтеза алканов: восстановление алкилгалогенидов, гидрирование ненасыщенных углеводородов, реакция Вюрца, реакция Кольбе, декарбоксилирование солей карбоновых кислот – синтез Дюма. Промышленные методы получения и выделение алканов.

Химические свойства алканов. Классификация органических реакций по направлению их протекания: присоединение (*A*-реакции), отщепление (*E*-реакции), замещение (*S*-реакции), перегруппировка. Понятие о свободных радикалах, карбокатионы и карбoанионы. Механизм реакций S_R . Галогенирование, сульфохлорирование, нитрование, окисление алканов. Сравнение устойчивости первичных, вторичных, третичных алкильных радикалов. Реакции отщепления. Реакции расщепления: крекинг, пиролиз и их значение.

Методические указания

Приступая к изучению темы «Алканы» необходимо упомянуть о типах разрыва связей в молекулах органических веществ – гомолитический и гетеролитический.

Насыщенные углеводороды имеют малую реакционную способность. Это можно объяснить тем, что все σ -связи С-С и С-Н в их молекулах довольно сильные. В реакции присоединения алканы не вступают, поскольку все связи в их молекулах насыщенные. С большинством химических реагентов они или совсем не реагируют, или реагируют чрезвычайно медленно. Однако алканы вступают в реакции замещения при взаимодействии с хлором и бромом, а также с другими реагентами (действие дымящей серной и азотной кислот, окисление кислородом).

Место введения заместителя в молекулу определяется в первую очередь вероятностью образования и стабильностью образующегося радикала. Радикалы со свободным электроном у третичного атома углерода более стабильны благодаря сверхсопряжению и потому легко образуются. В соответствии с этим, реакции замещения в большинстве случаев проходят избирательно, наиболее легко у третичного атома углерода.

Практическое значение алканов

Насыщенные углеводороды применяются как горючее для двигателей. Как исходное сырье для многих органических продуктов широко используют метан, этан, пропан, бутан и пентан.

Метановые углеводороды C_6-C_{10} являются хорошими растворителями. Углеводороды $C_{10}-C_{20}$ являются исходным сырьем для получения синтетических каучуков, масел, эмульгаторов, моющих средств. Углеводороды $C_{18}-C_{44}$ – парафины – используют в бумажной, пищевой, текстильной, полиграфической, кожаной промышленности, в электротехнике. Парафин является хорошим химическим сырьем для получения спиртов, высших кислот, моющих средств.

Насыщенные углеводороды благодаря открытию М.И. Коноваловым реакции окисления их азотной кислотой широко применяются в органическом синтезе, а благодаря работам школы

М.Д. Зелинского их непосредственно превращают в ароматические углеводороды – бензол, толуол и др.

Лабораторный практикум

1. Получение и горение метана.

В сухую пробирку насыпают смесь для получения метана (безводный CH_3COONa и прокаленная натронная известь – 1:2) с высотой слоя около 4 см. Закрывают пробирку пробкой с газоотводной трубкой и закрепляют ее в штативе с небольшим наклоном. В штатив необходимо поставить 2 пробирки для опыта: одну с 3 мл разбавленного раствора KMnO_4 , другую с 3 мл бромной воды.

Нагревают сначала всю пробирку, потом сильно нагревают ту ее часть, где находится смесь. После вытеснения воздуха выделяется метан. Его поджигают в конце газоотводной трубки. Каким пламенем горит метан? Вносят в огонь метана фарфоровую крышку от тигля. Почему на крышке не образуется черного пятна сажи? Дать объяснение.

Химизм процесса:

Вывод:

2. *Отношение метана к бромной воде и водному раствору $KMnO_4$.*

Вводят газоотводную трубку в пробирку с бромной водой и пропускают на протяжении 1 минуты метан. Исчезает ли окраска бромной воды?

Потом пропускают метан через раствор $KMnO_4$. Что наблюдается? Сделайте выводы.

Вывод:

3. *Отношение жидких алканов к водному раствору $KMnO_4$.*

В пробирку наливают 1 мл *n*-гексана или другого жидкого алкана и по каплям при встряхивании прибавляют раствор $KMnO_4$. Изменяется ли фиолетовая окраска $KMnO_4$?

Сделайте вывод об отношении алканов к водному раствору $KMnO_4$.

Вывод:

4. *Отношение алканов к концентрированной H_2SO_4 .*

В сухую пробирку наливают 1 мл насыщенных углеводородов и 1 мл конц. H_2SO_4 . Содержимое пробирки встряхивают на протяжении 2–3 минут.

Происходят ли какие-либо изменения?

Вывод:

5. *Отношение алканов к концентрированной HNO₃.*

К 1 мл насыщенных углеводородов (в сухой пробирке) добавляют 1 мл конц. HNO₃, смесь встряхивают на протяжении 2 минут.

Что наблюдаете?

Вывод:

6. *Горение жидких алканов.*

В фарфоровую чашку наливают 1 мл жидких алканов и поджигают их. Объясните, почему в отличие от метана жидкие алканы горят коптящим пламенем.

Напишите уравнения реакций горения пентана, гексана и октана.

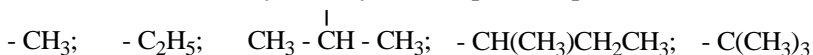
Химизм процесса:

Вывод:

Задания для самостоятельной работы

1. Напишите структурные формулы следующих соединений: 2,2,3,3-тетраметилпентана, 2,3-диметилбутана, 2,4-этилгептана.

2. Назовите следующие углеводородные радикалы:



3. Предложите комбинации реакции Вюрца, по которой можно получить гексан, изобутан, неопентан.

4. Напишите структурные формулы всех продуктов, которые образуются во время монохлорирования таких соединений: изопентана; *n*-гексана; 2,2-диметилпентана.

ТЕМА 3. АЛКЕНЫ (НЕПРЕДЕЛЬНЫЕ, НЕНАСЫЩЕННЫЕ ИЛИ ЭТИЛЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ, ОЛЕФИНЫ)

Теоретическая подготовка

Общая формула. Гомологический ряд. Номенклатура. Изомерия. Методы получения: реакции отщепления (дегидрирование, дегидрогалогенирование, дегидратация, дегалогенирование); гидрирование ацетиленовых углеводородов; каталитический крекинг.

Электронное строение алкенов – *sp*²-гибридизация атома углерода. Химические свойства. Реакции присоединения – гидрирование, галогенирование, гидрогалогенирование, гидратация. Механизм реакции электрофильного присоединения к алкенам. Правило Марковникова. Правило Караша. Реакции полимеризации: радикальная, катионная, анионная. Реакции окисления: реакция Вагнера, получение эпоксисоединений, озонирование, окисление сильными окислителями. Качественные реакции на двойную связь. Реакции замещения.

Методические указания

Рассматривая реакционную способность сложных органических соединений, можно выявить общий принцип: в большинстве реакций принимает участие не «инертный» углеводородный радикал, а имеющиеся функции или ближайшее окружение. Это закономерно поскольку большинство связей менее крепкие, чем σ -связи С-С и С-Н, кроме того, связи в функциональной группе и вокруг нее наиболее поляризованные.

Главным структурным элементом, обуславливающим реакционную способность олефинов, является двойная связь, которая представляет собой комбинацию σ - и π -связей (sp^2 -гибридизация). При сравнении структурных и энергетических параметров молекул алканов и алкенов видно, что двойная связь значительно короче и прочнее одинарной связи.

Но энергия двойной связи меньше, чем энергия двух одинарных на 92,1 кДж/моль. Поэтому двойная связь легко переходит в две одинарные σ -связи путем присоединения двух атомов или атомных групп. Скорость такого присоединения определяется характером присоединяемой молекулы и характером заместителей у двойной связи.

Таким образом, для олефинов наиболее типичные реакции присоединения. Но нужно иметь в виду, что олефины способны и к реакциям замещения, причем некоторые из них идут значительно легче, чем у парафинов. Наиболее легко замещается водород при α -углеродном атоме по отношению к двойной связи благодаря σ, π -сопряжению. В реакциях присоединения двойная связь обычно выступает как донор электронов, поэтому для олефинов характерна реакция электрофильного присоединения (A_E).

Практическое значение алкенов

Алкены вместе с алканами, ацетиленом и ароматическими углеводородами являются основным источником сырья промышленности тяжёлого (многоотнажного) органического синтеза. В больших количествах этилен используют для получения полиэтилена, этилового спирта и этиленгликоля. Этилен применяется в теплицах для ускорения созревания плодов. Из пропилена получают полипропилен, ацетон и изопропиловый спирт.

Лабораторный практикум

1. Получение этилена и отношение его к бромной воде.

В сухую пробирку наливают 5 мл смеси для получения этилена (этиловый спирт и конц. серная кислота в объемном соотношении 1:2). При этом образуется этилсерная кислота – кислый сложный эфир. В реакционную смесь помещают несколько кипяtilьников (кусочков битого фарфора) для равномерного кипения, закрывают пробирку пробкой с газоотводной трубкой и закрепляют в штативе. В середину газоотводной трубки необходимо поместить хлоркальциевую трубку с натронной известью (в виде кусочков).

В штатив ставят пробирку с 2 мл бромной воды. Пробирку со смесью для получения этилена осторожно нагревают, смотря за тем, чтобы жидкость не перебросило в хлоркальциевую трубку. Выделяющийся этилен пропускают через бромную воду, которая быстро обесцвечивается.

Химизм процессов:

Вывод:

2. Реакция этилена с водным раствором $KMnO_4$.

В пробирку наливают 1 мл 1%-го раствора $KMnO_4$ и через него пропускают этилен. Наблюдают, как фиолетовая окраска перманганата калия исчезает.

Химизм процесса:

Вывод:

3. Горение этилена.

Поджигают этилен на конце газоотводной трубки. Он горит светящимся пламенем. Вносят в пламя этилена крышку от тигля.

Объясните, почему на крышке образуется черное пятно.

Химизм процесса:

Вывод:

Задания для самостоятельной работы

1. В двух пронумерованных пробирках содержатся: октан и 3-метил-бутен-1. С помощью качественных реакций определите, в какой пробирке содержится насыщенный углеводород, а в какой – ненасыщенный. Ответ подтвердите соответствующими уравнениями реакций, назовите их продукты.

2. Напишите структурные формулы таких соединений: изо-пропилэтилен; тетраэтилэтилен; 3-метилпентен-2.

3. Во время дегидратации двух изомерных спиртов ($C_8H_{18}O$) образуется один и тот же этиленовый углеводород. Во время энергичного окисления последнего получается смесь ацетона и пента-новой кислоты. Какие структурные формулы спиртов?

4. Какие продукты получают во время взаимодействия пропена и 2-метилпропена с хлороводородом? Напишите механизм реакций (A_E) для этих алкенов.

ТЕМА 4. АЛКИНЫ (АЦЕТИЛЕНОВЫЕ УГЛЕВОДОРОДЫ)

Теоретическая подготовка

Общая формула, изомерия, номенклатура. Методы получения. Электронное строение: диагональная *sp*-гибридизация атома углерода, схема σ - и π -связей. Электроотрицательность углерода в *sp*-гибридном состоянии. Химические свойства: реакции присоединения (гидрирование, гидрогалогенирование, галогенирование, гидратация – реакция М.Г. Кучерова; присоединение спиртов, карбоновых кислот, синильной кислоты). Кислотные свойства алкинов: получение ацетиленидов. Конденсация с карбонильными соединениями. Полимеризация ацетиленов.

Методические указания

При изучении химических свойств ацетиленовых углеводородов необходимо учесть свойства тройной связи. По сравнению с алкенами алкины менее активны в реакциях электрофильного присоединения и более активны в реакциях с нуклеофилами. Эти особенности ацетиленовой группы объясняются её строением. Оба углеродных атома в ацетилене находятся в *sp*-гибризованном состоянии. Вместе с тем, чем больше часть σ -орбитали в гибри-

ном состоянии, тем ближе электроны к ядру и, значит, тем тяжелее эти электроны привлекаются к химическим преобразованиям при участии электрофилов. С другой стороны, ядра атомов углерода в ацетилене более доступные для нуклеофильных реагентов благодаря его линейному строению.

Этими свойствами ацетиленовой группы объясняются и значительная кислотность ацетиленов с конечной ацетиленовой связью. Ацетилен на 18 порядков более сильная кислота, чем этилен, и только на 6 порядков его кислотные свойства слабее воды.

Причиной кислотных свойств ацетилена является сильная поляризация связи С-Н благодаря тому, что в *sp*-гибридной форме углеродный атом значительно сильнее удерживает электроны, чем в *sp*²- и *sp*³-гибридных формах. Итак, электронная пара связи С-Н в молекуле ацетилена ближе к ядру углерода, чем в случае этилена, и атом водорода способен относительно легко отрываться в виде протона.

Практическое значение алкинов

Благодаря работам О.Е. Фаворского, М.Д. Зелинского, В. Репке, О.М. Несмеянова, И.М. Назарова и многих других ученых химия ацетилена становится широкой областью органической химии и технологии, приобретая все большего значения в хозяйстве.

Смеси ацетилена с воздухом или кислородом, которые содержат от 2,5 до 80% ацетилена, взрываются от искры. На воздухе ацетилен горит сильнокоптящим пламенем (из-за неполного сгорания углерода). В смеси с кислородом он горит ярким некоптящим пламенем, развивая высокую температуру (3200°С). Используют его в технике для автогенного сваривания и разрезания металлов, для освещения (в маяках и буйях), как исходное сырье для получения ряда важных органических соединений. С помощью реакции Кучерова из ацетилена получают уксусный альдегид, гидрохлорированием ацетилена получают хлористый винил, который дальше полимеризуют в поливинилхлорид; на основе ацетилена и синильной кислоты получают акрилонитрил. Ацетилен является также ценным сырьем для синтеза ароматических углеводов, пластмасс, каучуков, этилового спирта.

Лабораторный практикум

1. Получение ацетилена и его горение.

В пробирку помещают кусочек CaC_2 , приливают 1 мл H_2O и сразу же закрывают ее пробкой с газоотводной трубкой, имеющей оттянутый конец. Поджигают ацетилен на конце газоотводной трубки и наблюдают за характером пламени. Вносят в пламя крышку от тигля, на ней образуется черное пятно сажи. Имеет ли ацетилен запах?

Химизм процесса:

Вывод:

2. Реакция ацетилена с бромной водой.

В пробирку вносят 1 мл бромной воды и через нее пропускают ацетилен. Наблюдают за обесцвечиванием бромной воды.

Химизм процесса:

Вывод:

3. Окисление ацетилена перманганатом калия.

В пробирку вносят 1 мл 1%-го раствора перманганата калия и через него пропускают ацетилен. Что наблюдается? Сделайте вывод.

Химизм процесса:

Вывод:

4. Получение ацетиленидов меди и серебра.

Во время работы с ацетиленидами меди и серебра нужно придерживаться правил техники безопасности. В сухом виде в процессе слабого нагревания или в случае удара они взрываются с большой силой. Поэтому нельзя получать их в большом количестве и полностью их высушивать.

а) получение ацетиленида меди.

В пробирку наливают 2 мл аммиачного раствора хлорида меди (I) и пропускают через него ацетилен. Раствор окрашивается в красно-бурый цвет, а потом из него выпадает красно-бурый осадок ацетиленида меди (I).

Химизм процесса:

Вывод:

б) получение ацетиленида серебра.

В пробирку вносят 1 мл 1%-го раствора нитрата серебра и по каплям к нему добавляют 5%-ый раствор аммиака до полного растворения образующегося осадка оксида серебра. Через полученный бесцветный раствор аммиаката гидроксида серебра пропускают ацетилен. Выпадает желтовато-серый осадок ацетиленида серебра.

Какие свойства проявляет ацетилен в процессе образования ацетиленидов?

Химизм процесса:

Вывод:

Задания для самостоятельной работы

1. В трёх пронумерованных пробирках содержатся растворы гексана, пентена-2 и ацетилена. С помощью качественных реакций определить, в какой пробирке содержится каждое из названных веществ. Ответ подтвердить соответствующими уравнениями реакций и названиями их продуктов. Объясните, одинаковая ли активность ацетилена и этилена в реакциях присоединения. Почему ацетилен вступает в реакцию с аммиакатами гидроксида меди, гидроксида серебра, а этилен в такие реакции не вступает?

2. Напишите схемы реакции Кучерова для таких соединений:

а) метилацетилен; б) диметилацетилен; в) метилизопропил-ацетилен. Назовите исходные соединения и продукты реакции по номенклатуре ИЮПАК.

3. Как из бутана получить бутин-2?

4. Напишите структурные формулы всех возможных изомерных алкинов состава C_5H_8 и назовите их.

ТЕМА 5. АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ (АРЕНЫ)

Теоретическая подготовка

Бензол. Молекулярная формула. Электронное строение бензола, схемы σ - и π -связей. Данные рентгеноструктурного анализа. Понятие об ароматических свойствах бензола и других органических веществ. Правило ароматичности Хюккеля. Естественные источники получения ароматических углеводородов.

Химические свойства бензола. Ароматические свойства бензола: устойчивость к действию окислителей, особенные условия для протекания реакций присоединения, замещения. Реакции присоединения: гидрирование, хлорирование на свету.

Реакции электрофильного замещения: галогенирование, нитрование, сульфирование, алкилирование, ацилирование бензола. Механизм электрофильного замещения в молекуле бензола в общем виде (S_E2). Присоединение электрофильного реагента, образование π -комплекса, σ -комплекса, отщепление протона и восстановление ароматической системы. Стадия, которая определяет скорость всего процесса. Изменение потенциальной энергии в процессе реакции S_E2 с учетом образования σ -комплекса. Предельные структуры, мезо-формула, вид единой σ -молекулярной орбитали σ -комплекса.

Реакции, которые сопровождаются деструкцией бензольного ядра: горение, окисление озонем, каталитическое окисление в maleиновый ангидрид.

Гомологи бензола. Изомерия моно-, ди- и тризамещённых гомологов бензола с одинаковыми и разными радикалами. Номенклатура моно-, ди- и тризамещённых гомологов бензола.

Методы получения гомологов бензола: реакцией Вюрца-Фиттига, алкилирование бензола по реакции Фриделя-Крафтса. Получение этилбензола и изопропилбензола. Ароматизация нефти.

Химические свойства гомологов бензола. Толуол: электронное строение ($+I$, $+M$ -эффекты). Влияние метильной группы на реакционную способность бензольного ядра и влияние бензольного ядра на реакционную способность метильной группы.

Правила ориентации для реакций электрофильного замещения в бензольном ядре. Нарушение симметрии электронного облака бензольного ядра при введении в него заместителя. Заместители первого рода, их классификация. Заместители второго рода. Сравнение силы $-I$ и $+M$ -эффектов заместителей первого рода, $-I$ и $-M$ -эффектов заместителей второго рода.

Статический подход: электронодефицитный реагент атакует места с повышенной электронной плотностью. Электронное строение монозамещённых бензола с заместителями, имеющими свободную электронную пару (*орто*-, *пара*-ориентанты). Особенность атомов галогена как заместителя первого рода. Электронное строение монозамещённых бензола с заместителями второго рода (*мета*-ориентанты).

Динамический подход: место последующего электрофильного замещения определяется стойкостью σ -комплекса, который образуется на промежуточной стадии, т.е. степени делокализации его положительного заряда. Ориентация заместителей первого рода: *орто*-, *пара*-замещение благоприятное, *мета*-замещение при этом неблагоприятное. Ориентация заместителей второго рода: *мета*-замещение благоприятное, *орто*-, *пара*-замещение при этом неблагоприятное.

Ориентация в дизамещённых бензола, определяется местом преобладающего последующего вхождения электрофильного реагента. Согласованная и несогласованная ориентация.

Методические указания

Ароматические соединения – многочисленная группа карбоциклических соединений, которые содержат в своих молекулах особую циклическую группировку из шести атомов углерода – бензольное ядро. Эта группировка атомов придает веществам данной группы так называемого «ароматического» характера, т.е. ряда свойств, которыми ароматические соединения значительно отличаются от насыщенных и ненасыщенных алициклических соединений, а также и от алифатических соединений. В 1931 г. Э. Хюккель сформулировал правило, по которому плоское циклическое соединение проявляет ароматические свойства, если в его молекуле есть $4n+2$ *p*-электронов (где *n* может приобретать значения 0, 1, 2, 3 и др. целые числа), которые представляют π -электронную систему. Согласно этому правилу системы, которые содержат 2, 6, 10, 14 и больше *p*-электронов – ароматические. Примерами таких углеводородов могут быть бензол ($n = 1$), нафталин ($n = 2$), антрацен ($n = 3$) и др.

Бензол и его гомологи по своим химическим свойствам отличаются от насыщенных и ненасыщенных углеводородов. Реакции присоединения к двойной связи, типичные для ненасыщенных углеводородов, у ароматических углеводородов проходят очень вяло. Характерными реакциями ароматических углеводородов являются реакции замещения водорода бензольного кольца нитрогруппой, сульфогруппой и галогенами, кроме того, для них характерны реакции боковых групп.

Каждый заместитель в бензольном ядре имеет определенное направленное действие. На основе экспериментальных данных заместители в бензольном ядре по их направляющему действию делят на заместители первого рода, которые ориентируют новый заместитель в *орто*- и *пара*-положение (OH, NH₂, SH, SR, OR, NR₂, CH₃, Cl, Br, I, F) и заместители второго рода, которые ориентируют новый заместитель в *мета*-положение (NO₂, COOH, SO₃H, CN, CHO, CCl₃, COOR).

Практическое значение

Бензол является важным сырьем для производства красителей, взрывчатых веществ, лаков, ароматных веществ. В большом количестве применяют как растворитель и горючее для двигателей внутреннего сгорания.

Ксилолы применяют как исходные материалы при получении нитропродуктов и других производных. Ортоксилол применяют для получения фталевого ангидрида, параксилол – искусственного волокна лавсан и терефталевой кислоты.

Этилбензол служит исходным веществом для получения стирола, а также используется как добавка к горючему для двигателей.

Среди ароматических углеводородов с ненасыщенной боковой цепью наибольшее значение имеют ароматические углеводороды, которые содержат в боковой цепи двойную связь. Например, стирол пригодный для изготовления пластмасс, пленок, некоторых видов синтетического каучука.

Полистирол имеет важное значение как электроизоляционный материал, особенно для высокочастотных приборов. Пластмассы на основе полистирола применяют для изготовления кислотоупорных труб, кранов, аккумуляторных банок.

При совместной полимеризации стирола с метилметакрилатом получают сополимеры с повышенной текучестью в размягченном состоянии, которое облегчает формирование изделий сложной конфигурации.

Лабораторный практикум

1. Получение бензола из бензоата натрия.

В сухую пробирку поместите бензоат натрия и натронную известь. Пробирку закройте пробкой с газоотводной трубкой. Пробирку нагрейте на пламени горелки и опустите конец газоотводной трубки в пробирку с водой. Через некоторое время в пробирке с водой появится маслянистое пятно бензола.

Химизм процесса:

Вывод:

2. Действие бромной воды на бензол.

В пробирку поместите 2 мл бромной воды и 1 мл бензола. Взболтайте содержимое пробирки и дайте ей отстояться.

Вывод:

3. Окисление боковых цепей гомологов бензола.

В пробирку с 5 каплями воды поместите 1 каплю 0,1 н. KMnO_4 и 1 каплю 2 н. H_2SO_4 . Добавьте 1 каплю толуола. Какие изменения наблюдаются во время нагревания?

Химизм процесса:

Вывод:

4. Нитрование толуола.

В пробирку налейте 3 мл конц. H_2SO_4 , и 2 мл конц. HNO_3 . Потом добавьте 2 мл толуола. Нагрейте пробирку на пламени. Затем содержимое пробирки вылейте в другую пробирку с 8–10 мл воды для разбавления кислоты. Взболтайте содержимое пробирки и определите наличие нитротолуола по запаху, который напоминает запах горького миндаля, характерный для ароматических мононитросоединений.

Химизм процесса:

Вывод:

Задания для самостоятельной работы

1. Какие свойства бензола отличают его от алкенов и алканов? Объясните почему. Приведите примеры реакций.
2. Во время бромирования этилбензола замещение может быть в ароматическом ядре и в боковой цепи. Опишите бромирование этилбензола по каждому из этих направлений и назовите продукты реакций. Укажите механизмы этих реакций.
3. Из ацетиленов получите хлористый бензил. Напишите механизм реакции галогенирования.
4. Получите бензол и толуол по схеме: алкан \rightarrow циклоалкан \rightarrow ароматический углеводород. Напишите уравнения реакций.

ТЕМА 6. АЛКАНОЛЫ (ОДНОАТОМНЫЕ СПИРТЫ)

Теоретическая подготовка

Функциональная группа спиртов, их атомность. Гомологический ряд, номенклатура, изомерия. Методы получения: окисление алканов, гидролиз галогеналканов, гидратация алкенов, восстановление карбонильных соединений, из альдегидов и кетонов и магнийорганических соединений, из аминов, брожение сахаристых веществ. Межмолекулярная водородная связь в спиртах. Электронное строение. Схема σ -связей и полярность молекул. Химические свойства. Кислотно-основные свойства спиртов: замещение атома водорода гидроксильной группы спирта на металл, взаимодействие с магнийорганическими соединениями. Реакции нуклеофильного замещения OH-группы спиртов: взаимодействие с галогенводородными кислотами (механизм S_N1 и S_N2); замена OH-группы на галоген действием галогенпроизводных фосфора и серы. Взаимодействие спиртов с минеральными и карбоновыми кислотами. Алкили-

рование спиртов. Внутримолекулярная дегидратация спиртов. Окисление спиртов: действие окислителей на первичные, вторичные и третичные спирты.

Простые эфиры. Изомерия, номенклатура. Электронное строение и их химические свойства: взаимодействие с галогеноводородными кислотами, с серной кислотой. Соли оксония. Циклические простые эфиры (диоксан). Пероксидные соединения простых эфиров. Применение диэтилового эфира.

Методические указания

Характерные реакции спиртов определяются наличием в молекуле гидроксильной группы -ОН, которая и обуславливает их реакционную способность. Разный характер радикала (первичного, вторичного или третичного), определяет свойства спиртов. Реакционная способность первичных, вторичных и третичных спиртов изменяется закономерно с увеличением пространственных препятствий (уменьшается кислотность, усложняется окисление).

Химические преобразования спиртов связанные с замещением водорода в функциональной группе ОН; заменой гидроксильной группы (S_N – реакции); дегидратацией до алкенов, при этом протонирование гидроксильной группы усиливает способность к отрыву гидроксильной группы; образованием простых и сложных эфиров.

При изучении химических свойств простых эфиров нужно помнить, что они малореакционноспособные вещества, поскольку разорвать связь углерод-водород в их молекулах тяжело. Они на холоде устойчивы против действия щелочи, разбавленной кислоты, натрия, пентахлорида фосфора. Простые эфиры проявляют слабые основные свойства и при действии сильных кислот, например HCl, растворяются в них с выделением тепла, превращаясь в неустойчивые оксониевые соли.

Практическое значение

Спирты и простые эфиры применяют в разных областях промышленности. Так, метанол в больших количествах применяют для получения формальдегида. Он является полупродуктом для производства метилацетата, метиламинов, метил- и диметиланилина, многих красителей, фармацевтических препаратов; как хороший

растворитель широко применяется в лакокрасочной, а также нефтеперерабатывающей промышленности.

Этиловый спирт применяется для получения дивинила, из которого изготавливают синтетические каучуки; хлороформ; этиловый эфир; этилен; этилацетат и разные растворители. Как хороший растворитель этанол применяют при изготовлении лекарства, духов, красителей и т.п.

Бутанолы используют как растворители в лакокрасочной промышленности и в производстве пластических масс, как полупродукты для синтеза сложных эфиров, пластификаторов – дибутилфталата, бутилксантата.

За последние годы большое значение приобрели высшие спирты с количеством углеродных атомов в молекуле от 10 до 20. Эти спирты используют как сырье для производства высокоэффективных моющих средств, для наполнения пеногасителей, веществ для флотации пластификаторов.

Простые эфиры используют в органическом синтезе как инертные растворители, поэтому они широко применяются в лабораториях для изъятия и кристаллизации органических соединений. Как растворитель, этиловый эфир используется в производстве пороха, киноплёнки. В смеси со спиртом он употребляется как болеутоляющее средство.

Лабораторный практикум

1. Растворимость спиртов в воде.

В 4 пробирки наливают по 0,5 мл спиртов: этилового, пропилового, бутилового и амилового (или изоамилового). Определяют запах спиртов. Амиловый (изоамиловый) спирт вызывает кашель, поэтому его нюхать нужно осторожно. В каждую пробирку прибавляют по 1 мл воды и содержимое пробирок встряхивают. Сделать вывод о растворимости спиртов в воде.

Вывод:

2. Отношение водных растворов спиртов к индикаторам.

Для исследования используют водные растворы спиртов, полученные в предыдущем опыте.

Из каждой пробирки берут по одной капле раствора и наносят его на синнюю и красную лакмусовую бумагу. После этого в каждую пробирку добавляют по одной капле 1%-го спиртового раствора фенолфталеина. Изменяется ли окраска индикаторов?

Вывод:

3. Горение спиртов. Растворимость галогенов в спиртах.

В фарфоровые чашки наливают по 2 мл спиртов, разместив их в порядке увеличения молекулярной массы (метиловый, этиловый, бутиловый, амиловый). Поджигают спирты лучиной и сравнивают характер пламени.

Объясните опыт. Рассчитать процентное содержание углерода в спиртах, использованных для опытов.

Химизм процесса:

а)

б)

в)

г)

Вывод:

В пробирки со спиртами прибавляют по 0,5 мл раствора йода в KI и встряхивают их. Что наблюдается?

4. Получение абсолютного спирта.

В маленькую фарфоровую чашку помещают 1 г кристаллического сульфата меди (II) и прокалывают его в пламени горелки до исчезновения голубого цвета. В сухую пробирку наливают 2–3 мл этилового спирта – ректификата и вносят в него полученный CuSO_4 белого цвета. Нагревают пробирку на водяной бане, перемешивают ее содержимое (почему изменяется цвет сульфата меди?). Полу-

ченный абсолютный этиловый спирт переливают в сухую пробирку. Его используют для получения алкоголята натрия.

Сколько процентов воды содержит этиловый спирт – ректификат? Почему воду невозможно отделить перегонкой?

5. Образование и гидролиз алкоголята натрия.

В три сухие пробирки наливают по 2 мл спиртов: в первую – абсолютный этиловый, во вторую – пропиловый, в третью – амиловый. В каждую пробирку вносят по кусочку (как горошина) очищенного от оксидного слоя металлического натрия. Пробирки закрывают пробками с газоотводными трубками, имеющими оттянутый конец. Наблюдайте, в какой пробирке реакция проходит наиболее интенсивно. Через 1–2 минуты после начала реакции поджигают выделяющийся газ.

Химизм процесса:

После завершения реакции этанола с натрием на дне пробирки образуется белый твердый этилат натрия (кусочков натрия не должно быть). Прибавляют в пробирку 1–2 мл воды (осадок растворяется) и 1 каплю фенолфталеина. Изменяется ли окраска индикатора?

Химизм процесса:

Вывод:

6. Окисление спиртов хромовой смесью.

В две пробирки наливают по 2–3 мл хромовой смеси и по каплям при встряхивании прибавляют в одну пробирку 0,5 мл этилового спирта (осторожно, смесь сильно разогревается), а во вторую – 0,5 мл *n*-амилового спирта. Окраска растворов изменяется из оранжевой в зеленую, в пробирке с этиловым спиртом ощущается запах яблок (нюхать осторожно!), а в пробирке с *n*-амиловым спиртом специфический запах *n*-валерьянового альдегида.

Химизм процесса:

Вывод:

7. Окисление этанола перманганатом калия.

Пипеткой аккуратно, не смачивая стенок, вносят в сухую пробирку, закрепленную в штативе 5 мл конц. H_2SO_4 . Потом по стенке другой пипеткой осторожно приливают 5 мл этанола так, чтобы образовалось два слоя. Далее осторожно, небольшими порциями прибавляют мелкодисперсный перманганат калия. На границе двух слоев появляются яркие вспышки, ощущается запах уксусного альдегида.

Химизм процесса:

Вывод:

Задания для самостоятельной работы

1. Напишите структурные формулы следующих соединений:
а) 2,3-диметил-3-пентанол; б) 2-метил-2-бутанол; в) 3-бутен-2-ол;
г) изопентилловый спирт; д) третбутиловый спирт.

2. Синтезируйте магнийорганическим синтезом такие спирты: а) 2,3,3-триметилгексанол-5; б) пропанол-2; в) метилтретбутилкарбинол.

3. На примере изопропилового спирта охарактеризуйте кислотно-основные свойства спиртов.

4. Сравните отношение к окислителям *n*-бутилового, вторбутилового и трет-бутилового спиртов. Напишите уравнения реакций и назовите продукты.

ТЕМА 7. ДВУХ- И ТРЕХАТОМНЫЕ СПИРТЫ

Теоретическая подготовка

Гликоли. Гомологический ряд, изомерия, номенклатура. Получение α -гликолей: реакцией Вагнера, реакцией Прилежаева, гидролизом диалогензамещённых. Химические свойства гликолей: кислотно-основные свойства; два ряда простых и сложных эфиров. Дегидратация и окисления этиленгликоля.

Глицерин. Получение омылением жиров. Кислотно-основные свойства. Три ряда простых и сложных эфиров. Тринитрат глицерина: получение, применение. Окисление глицерина. Дегидратация глицерина.

Ненасыщенные спирты. Виниловый спирт. Важнейшие простые и сложные эфиры винилового спирта: винилбутиловый эфир, винилацетат; их получение, применение. Аллиловый спирт: получение, свойства.

Методические указания

Двухатомные спирты иначе называют гликолями из-за сладкого вкуса многих представителей этого класса («гликос» по-гречески – сладкий).

Химические свойства гликолей отличаются от свойств одноатомных спиртов лишь тем, что в реакции вступают две гидроксильные группы, а не одна. Поэтому для гликолей известны два ряда производных.

Многоатомные спирты вступают в те же самые реакции, что и одноатомные: образование алкоголятов под действием металлов,

образование простых и сложных эфиров, замена гидроксила на галоген, окисление.

Вместе с тем, накопление гидроксильных групп в молекулах многоатомных спиртов усиливает подвижность водородных атомов в этих гидроксилах. У многоатомных спиртов атом водорода в гидроксиле замещается металлом не только под действием щелочных и щелочноземельных металлов, а и при взаимодействии спиртов с гидратами окисей тяжелых металлов.

Практическое значение

Глицерин имеет широкое применение в химической, пищевой, текстильной, полиграфической и других областях промышленности для получения нитроглицерина, глифталиевых и других синтетических смол, туалетных мыл, лекарственных и косметических препаратов, как средство для смягчения кожи, подслащения вин, ликеров, лимонадов и других напитков, в изготовлении незамерзающих смесей для автомобильных радиаторов и авиационных двигателей, как смазка, рабочая жидкость в гидравлических насосах.

Чистый нитроглицерин – бесцветная маслянистая жидкость. Пары его чрезвычайно отравляющие. Нитроглицерин легко взрывается от удара и саморазложения. Из нитроглицерина получают динамит и нитроглицериновые порохи.

Спиртовой 1%-ый раствор нитроглицерина применяется в медицине как сосудорасширяющее средство при стенокардии.

Этиленгликоль используют для изготовления антифризов, в производстве пластмасс, в парфюмерной, текстильной и других областях промышленности.

Лабораторный практикум

1. Получение глицерата и гликолята меди.

В пробирку наливают 3–4 капли 2%-го раствора CuSO_4 и 3 мл 10%-го раствора NaOH . К полученному осадку голубого цвета приливают несколько капель глицерина и смесь перемешивают. Осадок растворяется, появляется васильковая окраска раствора.

Опыт повторяют, но вместо глицерина вводят в реакцию этиленгликоль. Что наблюдается?

Химизм процесса:

Выводы:

2. Обнаружение двойной связи в аллиловом спирте реакцией Вагнера.

В пробирку наливают 5 мл воды и 1 мл аллилового спирта, затем при встряхивании по каплям (пипеткой) прибавляют 2%-ый раствор KMnO_4 , к которому добавлен 10%-ый раствор Na_2CO_3 . Фиолетовая окраска перманганата калия исчезает.

Химизм процесса:

Вывод:

3. Обнаружение двойной связи в аллиловом спирте реакцией с бромной водой.

В пробирку наливают 0,5 мл аллилового спирта и при встряхивании прибавляют бромную воду. Что наблюдается?

Химизм процесса:

Вывод:

Задания для самостоятельной работы

1. В трех пронумерованных пробирках содержатся водные растворы этилового спирта, аллилового спирта и глицерина. С помощью качественных реакций определите, в какой пробирке содержится раствор каждого из названных спиртов. Напишите соответствующие уравнения реакций.

2. На примере винилового и аллилового спиртов охарактеризуйте устойчивость и реакционную способность ненасыщенных спиртов. Смысл правила Эльтекова. Напишите схемы реакций взаимодействия аллилового спирта с реагентами: а) 2HBr ; б) SOCl_2 ; в) CH_3COOH (H^+); г) H_2O_2 .

3. Из пропилена получите глицерин и напишите для него реакции с уксусной и азотной кислотами. Назовите полученные вещества.

4. Предложите схему синтеза бутандиола-2,3 из бутена-1. Охарактеризуйте химические свойства этих соединений.

ТЕМА 8. ФЕНОЛЫ И АРОМАТИЧЕСКИЕ СПИРТЫ

Теоретическая подготовка

Фенолы – гидроксопроизводные ароматических углеводов, отличие в строении фенолов и ароматических спиртов. Атомность фенолов.

Одноатомные фенолы: общая формула, гомологический ряд, изомерия, номенклатура, физические свойства. Получение фенолов: из каменноугольной смолы, окислением изопропилбензола, щелочным сплавлением сульфокислот, гидролизом арилгалогенидов и гидролизом солей арилдазония.

Химические свойства одноатомных фенолов. Электронное строение фенола с учетом $-I$ и $+M$ -эффектов. Сравнение дипольных моментов и длин связей С-ОН в молекулах фенола и этилового спирта. Реакции, обусловленные наличием группы $-\text{OH}$. Влияние бензольного ядра на кислотно-основные свойства фенола.

Кислотные свойства фенола. Фенолятный анион и его строение. Влияние заместителей первого и второго рода в *орто*-, *мета*- и *пара*-положениях бензольного ядра на кислотные свойства фенола. Электронное строение *n*-нитрофенола, пикриновой кислоты и их кислотные свойства. Реакция фенолов с хлоридом железа (III). Алкилирование, ацилирование фенолов, нуклеофильное замещение HO -группы в фенолах.

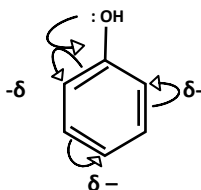
Реакции с участием бензольного ядра. Влияние гидроксильной группы на химическую активность бензольного ядра фенола. Ориентирующее действие HO -группы. Реакции электрофильного

замещения в бензольном ядре фенола: галогенирование, сульфирование, нитрование, *S*-алкилирование, азосочетание, карбоксилирование (реакция Кольбе). Взаимодействие фенола с формальдегидом. Фенолформальдегидные смолы, их строение, применение. Реакции присоединения к бензольному ядру фенола. Гидрирование фенола и использование циклогексанола для получения капролактама, адипиновой кислоты, гексаметилендиамина и синтез на их основе химических волокон – капрона и нейлона. Окисление фенола. Использование в промышленности.

Двухатомные и трёхатомные фенолы. Пирокатехин, резорцин, гидрохинон, пирогаллол, флороглюцин. Получение, свойства. Окисление гидрохинона в парахинон. Применение многоатомных фенолов.

Методические указания

Как и спирты, фенолы в своих молекулах содержат гидроксил. Однако в фенолах эта группа под влиянием непосредственно связанного с ней ароматического ядра приобретает свойства, которые отличают фенолы от спиртов. Это можно объяснить тем, что электронная пара атома кислорода в феноле оттянута от ядра (+*M*-эффект), а водородный атом гидроксила протонируется, т.е. становится более подвижным.



+*M*-эффект гидроксильной группы приводит к значительному повышению электронной плотности в *орто*- и *пара*-положениях, которая значительно облегчает реакции электрофильного замещения. Свойства фенола обусловлены наличием *НО*-группы и бензольным ядром. Под влиянием ароматического ядра атом водорода гидроксильной группы становится подвижным и фенолы проявляют кислотные свойства сильнее, чем спирты. Фенолы, как и спирты, образуют простые и сложные эфиры замеще-

нием атома водорода гидроксила на углеводородный радикал или на кислотный остаток.

Практическое значение

Фенол применяют для получения фенолформальдегидных смол, капролактама, бисфенола, в ветеринарии и медицине как сильный антисептик для дезинфекции. Фенол – первый антисептик. В медицинскую практику впервые для дезинфекции его ввел английский хирург Дж. Листер (1867 г.) для борьбы с хирургической инфекцией, что принесло ему мировую славу. Антисептические свойства фенола и его производных обусловлены способностью коагулировать белки, что приводит к гибели микроорганизмов. Водные растворы фенола применяют для дезинфекции хирургических инструментов, животноводческих помещений, сточных ям, колодцев. Жидкий фенол применяют для прижигания при лечении новообразований на коже. Фенол – исходное вещество для синтеза многих медикаментов (салицилата натрия, салол, ацетилсалициловой кислоты – аспирина и т.п.).

Пирокатехин применяют для получения адреналина, как антисептик, как компонент красителя для меха. Резорцин применяется как антисептик, для изготовления пломб в стоматологии, как исходное вещество для синтеза некоторых красок. Гидрохинон – составная часть проявителя в фотографии, применяется как ингибитор полимеризации.

В животноводстве и пищевой промышленности для предотвращения порчи пищевых продуктов применяются антиоксиданты фенольной природы.

Лабораторный практикум

1. Доказательство кислотных свойств фенола.

В пробирку вносят 2 мл 0,02%-го раствора NaOH и несколько капель 1%-го спиртового раствора фенолфталеина. Раствор щелочи окрашивается в малиновый цвет. К полученному окрашенному фенолфталеином раствору щелочи добавляют 5%-ый водный раствор фенола. Наблюдайте, как обесцвечивается реакционная смесь.

Химизм процесса:

Вывод:

2. Разложение фенолята натрия кислотой.

В пробирку поместите раствор фенолята натрия и прибавьте к нему 2 капли 2 н. раствора HCl. Что вы наблюдаете?

Химизм процесса:

Вывод:

3. Реакция фенолов с хлоридом железа (III).

Опыт проводят с 5%-ми растворами фенола, *n*-крезола, *m*-крезола и резорцина.

В пробирку вносят 1 мл раствора соответствующего фенола и добавляют к нему 1 каплю 5%-го раствора FeCl_3 . Наблюдают, как реакционная смесь окрашивается в интенсивный цвет.

Вывод:

4. Бромирование фенола.

В пробирку вносят 3 мл бромной воды и по каплям прибавляют 5%-ый водный раствор фенола. Наблюдают, как обесцвечивается бромная вода и мутнеет реакционная смесь, в которой довольно быстро выпадает осадок белого цвета. После этого в реакционную смесь, содержащую осадок, добавляют еще 1–2 мл бромной воды, и содержимое пробирки хорошо перемешивают. Что происходит?

Химизм процесса:

Вывод:

5. Окисление фенола.

В пробирку вносят 1 мл 5%-го раствора фенола и 2 мл 1%-го раствора KMnO_4 . Реакционную смесь перемешивают. Что происходит?

Химизм процесса:

Вывод:

Задания для самостоятельной работы

1. Получите: а) трибромфенол из хлорбензола; б) резорцин из бензола; в) *m*-нитроанизол из нитробензола.

2. Сравните реакционную способность бензола и фенола в реакциях электрофильного замещения. Приведите примеры реакций с указанием условий их проведения. В чем заключаются особенности механизма S_E в феноле?

3. На примере бензилового спирта охарактеризуйте реакционную способность ароматических спиртов. Напишите реакции взаимодействия бензилового спирта с такими реагентами: а) SOCl_2 ; б) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (конц. H_2SO_4); в) Na ; г) Cl_2 (FeCl_3); д) CH_3Cl (FeCl_3).

4. Почему замещение оксигруппы на бром действием бромоводорода легко происходит у спиртов и практически не происходит у фенолов?

ТЕМА 9. КАРБОНИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ (АЛЬДЕГИДЫ И КЕТОНЫ)

Теоретическая подготовка

Функциональная группа карбонильных соединений. Номенклатура, изомерия. Методы получения: дегидрирование спиртов, гидролиз геминальных галогеналканов, гидратация ацетиленовых углеводородов (реакция Кучерова), пиролиз кальциевых солей карбоновых кислот, окисление спиртов. Электронное строение карбонильной группы. Влияние карбонильной группы на подвижность α -водородных атомов.

Химические свойства: нуклеофильное присоединение и его механизм A_N в общем виде. Примеры реакций присоединения цианистоводородной кислоты, гидросульфита натрия, магнийорганических соединений, спиртов, аммиака и его производных. Реакции с участием α -водородных атомов. Енолизация альдегидов и кетонов. Замещение α -водородных атомов на галоген. Альдольно-кетоновая конденсация. Окислительно-восстановительные реакции (качественные реакции альдегидов). Замещение карбонильного кислорода: взаимодействие с хлоридом фосфора (V). Полимеризация альдегидов. Ненасыщенные альдегиды этиленового ряда.

Методические указания

К альдегидам и кетонам принадлежат органические соединения, которые содержат карбонильную группу. Наличие в карбонильной группе альдегидов и кетонов поляризованной двойной связи является причиной высокой реакционной способности этих соединений. Итак, альдегиды и кетоны – полярные вещества с некоторой повышенной электронной плотностью на атоме кислорода карбонильной группы. А потому все химические реакции оксосоединений и определяются этим исходным распределением электронной плотности в молекуле. Реакционная способность карбонильной группы альдегидов выше (особенно формальдегида), чем у кетонов, и зависит от природы связанных с ней углеводородных радикалов, т.е. величины положительного заряда карбонильного углерода, и чем он больше, тем легче происходит присоединение нуклеофильного реагента.

Значит химические свойства карбонильных соединений определяются присутствием полярной электроноакцепторной группы, способной присоединять нуклеофилы (реакции нуклеофильного присоединения-отщепления), реакции по α -положению, енолизация, реакции электрофильного присоединения (взаимодействие с кислотами).

Необходимо знать, что есть также неспособные енолизироваться карбонильные соединения, так как они не имеют подвижного α -водородного атома.

Особенностью альдегидов и кетонов является способность их к реакциям конденсации, которые идут по механизму нуклеофильного присоединения по карбонильной группе.

Практическое значение

По химическим свойствам муравьиный альдегид отличается от других альдегидов. При действии на формалин аммиака образуется не альдегид-аммиак, а гексаметиленetetрамин (уротропин), который применяется в производстве фенолальдегидных смол и пластмасс, взрывчатых веществ и в медицине.

Сухой газообразный формальдегид при наличии специальных катализаторов образует полиформальдегид. Это крепкий полимер, не растворимый при обычной температуре ни в каком растворителе. Из него изготавливают синтетическое волокно, трубы, листы и т.п. Формальдегид широко используют для производства разных пластмасс, фенолформальдегидных и карбамидных смол, искусственной шерсти и т.п. С казеином молока формальдегид образует твердую массу – галалит, из которой изготавливают пуговицы, гребешки.

Ацетон широко применяется как растворитель в лакокрасочной промышленности, в производстве ацетатного шелка, киноплёнки, бездымного пороха, для получения многих органических веществ – изопрена, хлороформа, йодоформа, сульфанола и др. Ацетон является исходным продуктом для получения органического стекла. Способность ацетона растворять ацетилен широко используется при наполнении стальных баллонов, в которых хранится ацетилен.

Лабораторный практикум

1. *Получение формальдегида окислением метилового спирта оксидом меди (II).*

Смачивают метиловым спиртом стенки сухой пробирки. Нагревают спираль из медной проволоки в пламени горелки до образования на ее поверхности черного налета CuO . Раскаленную до красна спираль опускают в подготовленную пробирку. Эту операцию повторяют несколько раз. Метиловый спирт превращается в формальдегид, который имеет резкий запах. Для обнаружения формальдегида в пробирку наливают 1 мл фуксинсернистой кислоты. Через некоторое время появляется фиолетовая окраска.

При проведении опыта черная пленка CuO мгновенно исчезает и медная спираль становится золотистой. Почему?

Химизм процесса:

Вывод:

2. *Получение уксусного альдегида окислением этанола дихроматом калия.*

В пробирку насыпают 0,5 г $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, приливают 2 мл 10%-го раствора H_2SO_4 и постепенно при встряхивании – 2 мл этанола.

Происходит разогревание смеси и изменение ее окраски. Пробирку закрывают пробкой с газоотводной трубкой, конец которой опущен в пробирку-приемник с 2 мл воды. Приемник находится в стакане с ледяной водой. Осторожно нагревают пробирку с реакционной смесью и отгоняют летучие продукты в течение 2–3 минут.

Полученный водный раствор уксусного альдегида делят на три части. К первой прибавляют 1 мл фуксинсернистой кислоты, ко второй – аммиачный раствор гидроксида серебра, к третьей – гидроксид меди (II). Что происходит?

Химизм процесса:

Вывод:

3. Цветная реакция на формальдегид с резорцином.

В пробирку наливают 3 мл 0,5%-го раствора резорцина и 1 мл 10%-го раствора формальдегида. Пипеткой осторожно по стенке прибавляют 1–2 мл конц. H_2SO_4 . На границе двух жидкостей появляется малиновое кольцо.

Вывод:

4. Реакция альдегидов с фуксинсернистой кислотой.

В пробирку наливают 1 мл раствора фуксинсернистой кислоты и прибавляют несколько капель 10%-го раствора формальдегида. Пробирку ставят в штатив. Во вторую пробирку к фуксинсернистой кислоте прибавляют такое же количество 10%-го раствора ацетальдегида и оставляют ее. Через несколько минут в пробирке с формальдегидом появляется фиолетовая окраска, а в пробирке с уксусным альдегидом – розово-фиолетовая. При добавлении к окрашенным растворам по 0,5 мл HCl (конц.) происходят следующие изменения: окраска в пробирке с формальдегидом переходит в фиолетово-синюю, а в пробирке с ацетальдегидом – через несколько минут исчезает.

Химизм процесса:

Вывод:

5. Открытие ацетона пробой Легалья.

К 10 мл воды прибавляют 5–6 капель свежеприготовленного 10%-го раствора нитропрусида натрия ($\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$), 2–3 капли ацетона и 3–4 капли 10%-го раствора NaOH . Появляется темно-красная окраска, которая переходит в оранжевую. При добавлении по каплям ледяной уксусной кислоты раствор становится вишнево-красным. Пробой Легалья пользуются для клинического обнаружения ацетона в моче при сахарном диабете.

Вывод:

6. Окисление формальдегида аммиачным раствором гидроксида серебра.

Для получения «серебряного зеркала» необходимо предварительно хорошо вымыть пробирку. Для этого в пробирке кипятят (осторожно!) в течение 2 минут 5 мл 10%-го раствора NaOH , а затем споласкивают ее дистиллированной водой. В вымытой пробирке готовят аммиачный раствор гидроксида серебра: к 2–3 мл 1%-го раствора AgNO_3 прибавляют по каплям при встряхивании 5%-ый раствор аммиака до тех пор, пока образующийся сначала осадок полностью не растворится. Избыток аммиака в растворе снижает чувствительность реакции. К полученному бесцветному раствору прибавляют несколько капель 5%-го раствора формальдегида и опускают пробирку на несколько минут в водяную баню с темпе-

ратурой воды 60–70°C. На стенках пробирки постепенно выделяется серебро.

Химизм процесса:

Вывод:

7. Окисление формальдегида гидроксидом меди (II).

В пробирку наливают 2 мл 5%-го раствора формальдегида, 2 мл 10%-го раствора NaOH и при встряхивании прибавляют по каплям 2%-ый раствор CuSO₄ до появления не исчезающей окраски. Верхнюю часть жидкости нагревают до кипения. Голубая окраска меняется на желтую (осадок), а затем на красную (осадок).

Химизм процесса:

Вывод:

Задания для самостоятельной работы

1. В четырех пронумерованных пробирках содержатся водные растворы формальдегида, глицеринового альдегида, акролеина и ацетона. С помощью качественных реакций определите, в какой пробирке содержится раствор каждого из названных веществ. Напишите соответствующие уравнения реакций.

2. Получите такие альдегиды и кетоны: метилэтилкетон, пропионовый альдегид, изомаляный альдегид.

3. Напишите схему взаимодействия ацетона и пропионового альдегида с HCN и NaHSO_3 . Разберите механизмы этих реакций. Объясните, почему присоединение HCN к альдегидам и кетонам нуждается в катализаторе, а присоединение NaHSO_3 происходит легко без него.

4. Приведите три примера реакций нуклеофильного присоединения по карбонильной группе, которые сопровождаются самопроизвольной дегидратацией. На одном из примеров рассмотрите механизм этих реакций.

ТЕМА 10. МОНОКАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Теоретическая подготовка

Гомологический ряд монокарбоновых кислот, их изомерия, номенклатура. Методы получения: окисление насыщенных углеводов, окисление спиртов и альдегидов, карбоксилирование магнийорганических соединений (реактивов Гриньяра), гидролиз нитрилов, карбоксилирование олефинов (синтез Репе), из малонового эфира.

Электронное строение карбоксильной группы. Химические свойства. Кислотные свойства: взаимодействие с металлами, окси-

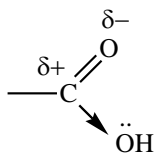
дами и гидроксидами металлов, карбонатами. Реакции нуклеофильного замещения. Свойства карбоновых кислот с участием углеводородного радикала.

Производные карбоновых кислот: соли, галогенангидриды, ангидриды кислот, эфиры, амиды. Сравнение реакционной способности в реакциях нуклеофильного замещения производных карбоновых кислот. Химические свойства производных карбоновых кислот.

Жиры. Химические свойства. Использование жиров. Высыхающие, полувывсыхающие и невысыхающие масла. Олифа. Получение из жиров мыла. Мыла.

Методические указания

Карбоновым кислотам присуща полярная функциональная группа:



Неподеленная пара электронов атома кислорода гидроксильной группы вступает в сопряжение с π -электронами карбонильной группы (p, π -сопряжение, $+M$). Это увеличивает полярность связи O-H, в то же время уменьшает положительный заряд по сравнению с карбонильными соединениями на углеродном атоме. Одновременно с этим проявляется индуктивный эффект ($-I$) атомов кислорода. Итак, в карбонильной группе есть два электрофильных центра: на углеродном и водородном атомах. Два нуклеофильных центра – на двух атомах кислорода. Поэтому для карбоновых кислот характерны многочисленные превращения, которые определяются главным образом реакциями карбоксильной группы: свойства атома водорода карбоксильной группы и свойства гидроксила карбоксильной группы. Известны также реакции замещения у α -углеродного атома. Возможны термические превращения (декарбоксилирование, образование кетонов).

При изучении химических свойств монокарбоновых кислот целесообразно сравнить свойства органических кислот с неоргани-

ческими кислотами (способность к диссоциации, образованию солей).

Практическое значение

Сложные эфиры очень распространены в природе. К ним принадлежат такие важные вещества, как жиры, эфирные масла и воски. Сложные эфиры под названием фруктовых эссенций широко применяются в кондитерской промышленности, в производстве фруктовых вод, парфюмерии. Амилацетат – давно известный и распространенный растворитель нитроцеллюлозы. Уксусноизоамиловый эфир под названием «грушевой эссенции» применяется как ароматическое средство в производстве фруктовых вод, карамели и т.п. В технике его применяют как растворитель.

Муравьиную кислоту применяют как протравку при крашении тканей; для отмывания извести при обработке шкур; как дезинфицирующее средство в производстве консервов, спирта, пива; для изготовления катализаторов, в медицине.

Уксусная кислота – первая известная человеку кислота. Она содержится в уксусе, который образуется при брожении спиртных напитков. Встречается в моче, поту, желчи животных, а также в зеленых листьях многих растений. Уксусную кислоту применяют в разных областях промышленности: при изготовлении красителей, фармацевтических препаратов, искусственного волокна, консервировании пищевых продуктов.

Высшие жирные кислоты распространены в животных и растительных организмах в виде эфиров глицерина (жиры). Наибольшее значение имеют пальмитиновая и стеариновая кислоты. Смесь этих кислот является стеарин, который используют для изготовления свечей, мыла и др.

Лабораторный практикум

1. Растворимость насыщенных карбоновых кислот в воде и органических растворителях.

В пробирку вносят по 0,5 г кислот: муравьиной, уксусной, масляной, стеариновой и прибавляют по 2 мл воды. Содержимое пробирок встряхивают; если кислота не растворяется, пробирку

нагревают. После охлаждения отмечают растворимость в воде взятых для опытов кислот.

Опыт повторяют, но в качестве растворителя используют диэтиловый эфир (или бензол).

Вывод:

2. Окисление муравьиной кислоты перманганатом калия.

В пробирку наливают 0,5 мл муравьиной кислоты или ее соли, 0,5 мл 10%-го раствора H_2SO_4 и 1 мл 5%-го раствора $KMnO_4$. Пробирку закрывают пробкой с газоотводной трубкой, конец которой опускают в другую пробирку с 2 мл известковой воды, и нагревают реакцию смесь. Сначала реакционная масса становится бурой, (почему?) а потом обесцвечивается. Известковая вода становится мутной.

Химизм процесса:

Вывод:

3. Разложение муравьиной кислоты при нагревании.

В сухую пробирку вносят 1 мл муравьиной кислоты или 1 г ее соли и 1 мл конц. H_2SO_4 . Пробирку закрывают пробкой с газоотводной трубкой и осторожно нагревают.

Муравьиная кислота разлагается с образованием _____ и _____. _____ поджигают возле отверстия газоотводной трубки. Обратите внимание на характер пламени.

После окончания работы пробирку с реакционной массой необходимо охладить.

Химизм процесса:

Вывод:

4. Получение уксусной кислоты из ее солей.

В пробирку кладут 1 г ацетата натрия и прибавляют 2–3 мл конц. H_2SO_4 . Пробирку закрывают газоотводной трубкой и осторожно нагревают реакционную смесь. Уксусную кислоту определяют по запаху (осторожно!) и по изменению цвета влажной лакмусовой бумаги, поднесенной к отверстию газоотводной трубки.

Химизм процесса:

Вывод:

5. Взаимодействие уксусной кислоты с Na_2CO_3 .

К 3–4 мл 10%-го раствора Na_2CO_3 приливают 2–3 мл ледяной уксусной кислоты. Что происходит? Что можно сказать о силе кислот: уксусной и угольной?

Химизм процесса:

Вывод:

6. Кислотные свойства высших насыщенных кислот.

В сухой пробирке растворяют 0,5 г стеарина в диэтиловом эфире (без нагревания) и прибавляют 2 капли 1%-го спиртового раствора фенолфталеина, затем по каплям приливают 10%-ый раствор NaOH . Сначала появляется малиновая окраска, исчезающая при встряхивании.

Химизм процесса:

Вывод:

7. Выделение жирных кислот из мыла.

В стакане растворяют 1 г мыльной стружки в 10 мл дистиллированной воды. Полученный раствор наливают в 2 пробирки (вторая для опыта 8).

В первую приливают 2 мл 10%-го раствора H_2SO_4 . При этом происходит помутнение раствора вследствие выделения нерастворимых в воде высших карбоновых кислот. Далее смесь нагревают почти до кипения. Расплавившиеся жирные кислоты всплывают в виде слоя, затвердевающего при охлаждении пробирки.

К охлажденной смеси прибавляют 3 мл диэтилового эфира. Пробирку закрывают пробкой и энергично встряхивают. Водный слой становится прозрачнее, жирные кислоты растворяются в эфире. Эфирный раствор осторожно с помощью пипетки переносят на часовое стекло. После испарения эфира на стекле остается остаток, напоминающий парафин. Соли каких кислот входят в состав твердого мыла?

Химизм процесса:

Вывод:

8. Эмульгирующие свойства мыла.

В 2 пробирки наливают по 2–3 капли масла. В одну из них прибавляют 2 мл дистиллированной воды, а во вторую 2 мл 1%-го раствора мыла. Энергично встряхивают обе пробирки.

В пробирке с мылом образуется довольно устойчивая молочно-белая эмульсия, в пробирке с водой капельки масла выделяются и постепенно всплывают: эмульсия масла в воде неустойчивая.

Чем объясняются моющие свойства мыла?

Вывод:

9. Реакция этерификации.

В сухой пробирке смешивают 2 мл этилового спирта, 2 мл ледяной уксусной кислоты и 1 каплю конц. H_2SO_4 .

Пробирку закрывают пробкой с обратным холодильником. Смесь перемешивают встряхиванием и нагревают 10 мин. на водяной бане при температуре воды 65–70°C (реакционная смесь не должна кипеть!).

Затем пробирку охлаждают, после чего прибавляют к смеси 4 мл насыщенного раствора NaCl (высаливание).

Этилацетат всплывает в виде бесцветной жидкости с приятным запахом.

Химизм процесса:

Вывод:

*10. Получение *и*-амилацетата.*

Повторяют методику аналогично опыта 9, только вместо этанола берут *и*-амиловый спирт. Что при этом образуется?

Химизм процесса:

Вывод:

Задания для самостоятельной работы

1. В трех пронумерованных пробирках содержатся водные растворы карбоновых кислот: муравьиной, уксусной и хлоруксусной. С помощью качественных реакций определите, в какой пробирке содержится раствор каждого из названных веществ. Напишите уравнения соответствующих реакций.

2. Получите всеми возможными способами изопропилацетат. Приведите механизм реакции этерификации.

3. Напишите уравнения реакций получения амида уксусной кислоты из этилацетата, хлорангидрида уксусной кислоты, ангид-

рида уксусной кислоты. Приведите механизм реакций. Какой из ацилирующих реагентов более активный и почему?

4. Приведите схемы реакций, с помощью которых можно получить хлористый ацетил. Напишите взаимодействие хлористого ацетила с такими реагентами: а) NH_3 ; б) $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$; в) $\text{NH}_2\text{-NH}_2$. Назовите полученные соединения.

ТЕМА 11. УГЛЕВОДЫ (МОНО-, ДИ- И ПОЛИСАХАРИДЫ)

Теоретическая подготовка

Определение углеводов, их состав, общая формула, классификация, номенклатура.

Моносахариды. Общая формула, классификация, номенклатура. Изомерия моносахаридов. Изомерия, обусловленная наличием альдегидной или кетонной групп. Изомерия, связанная с наличием асимметрических атомов углерода и расположением гидроксильных групп в пространстве (оптическая изомерия). Количество изомеров для оксоформ. Структурные и проекционные формулы, антиподы, диастереомеры. *D*- и *L*-ряды, связь с конфигурацией глицеринового альдегида. Кольчато-цепная таутомерия (цикло-оксотаутомерия). Мутаротация (схема), α - и β -формы (аномеры). Количество оптических изомеров циклических форм. Изомерия, связанная с наличием пиранозного или фуранозного цикла. Полуацетальный (гликозидный) гидроксил. Формулы Хеурса. Конформационная изомерия. Понятие о конформации пиранозного цикла. Методы получения моносахаридов. Гидролиз дисахаридов и высших полисахаридов. Получение сахаристого вещества О.М. Бутлеровым. Циангидринный синтез.

Химические свойства. Реакции карбонильных форм. Присоединение цианистоводородной кислоты. Окисление: в кислой среде – получение одноосновных (альдоновых) кислот и двухосновных (сахарных) кислот; в щелочной среде – реакция серебряного зеркала, взаимодействие с реактивом Фелинга. Избирательное окисление пероксидом водорода (укорочение углеродной цепи мезоз). Восстановление альдоз и кетоз до многоатомных спиртов. Взаимодействие с фенилгидразином (получение озазона). Действие щелочей: разбавленных (эпимеризация), концентрированных

(осмоление). Реакции циклических форм. Сахараты. Свойства полуацетального гидроксила, отличие его активности от активности других гидроксильных групп (алкилирование метиловым спиртом в присутствии соляной кислоты). Получение и гидролиз гликозидов. Полное алкилирование (диметилсульфатом) и ацилирование моносахаридов. Действие кислот на пентозы (образование фурфурола). Понятие о спиртовом брожении гексоз.

Дисахариды. Общая формула. Два типа дисахаридов (восстанавливающие и невосстанавливающие). Гликозидогликозиды: трегалоза, сахароза; их строение и свойства. Инверсия сахарозы. Проекционные и перспективные формулы молекул трегалозы и сахарозы. Гликозидоглюкозы: мальтоза, целлобиоза; проекционные и перспективные формулы их молекул. Отличие химических свойств восстанавливающих и невосстанавливающих дисахаридов. Мутаротация их растворов. Отношение восстанавливающих дисахаридов к реактиву Фелинга и к аммиаку гидроксида серебра. Распространение дисахаридов в природе и их биологическое значение.

Высшие полисахариды. Общая формула. Крахмал, образование в растениях, строение. Амилаза и амилопектин, строение их молекул. Гидролиз крахмала. Качественная реакция на крахмал. Гликоген, инулин. Целлюлоза. Лигнин. Естественные источники целлюлозы. Отличие строения целлюлозы от строения крахмала. Гидролиз целлюлозы. Применение целлюлозы и ее производных (нитратов, ацетатов). Химические свойства целлюлозы.

Методические указания

Углеводы очень распространены в природе и играют важную роль в жизни растений, животных и человека. Приступая к изучению темы «Углеводы», необходимо знать классификацию и изомерию моносахаридов. Все альдозы и кетозы содержат асимметрические атомы углерода и существуют в виде нескольких оптических изомеров, общее число которых N можно определить по формуле Фишера: $N = 2^n$, где n – число асимметрических атомов углерода. Основными представителями моноз являются глюкоза и фруктоза, которые имеют одинаковый состав $C_6H_{12}O_6$ (изомеры), а потому строение моносахаридов можно рассматривать на примере строения глюкозы и фруктозы. В кристаллическом состоянии молекулы

моноз имеют циклическое строение, а в растворах они таутомерно переходят в открытую форму; устанавливается сложная система динамического равновесия между циклическими и оксикарбонильной формами. Химические свойства моносахаридов определяются наличием в их молекулах карбонильной и гидроксильной групп. Поскольку в водных растворах моносахариды являются смесью открытых и циклических форм, то они могут проявлять свойства альдегидов или кетонов, полуацеталей, многоатомных спиртов. Важно отметить, что в зависимости от того, за счет каких гидроксильных образуются вода и осуществляется связь между остатками монозы, дисахариды делят на восстанавливающие и невосстанавливающие.

Необходимо знать, что полисахариды являются продуктами поликонденсации большого количества молекул моносахаридов. Остатки моносахаридов связаны кислородными мостиками в длинные прямые или разветвленные цепи. При образовании цепей гликозидный гидроксил одной молекулы взаимодействует со спиртовым гидроксильным (чаще всего с четвертым, реже с шестым и очень редко с третьим) другой молекулы. Химические свойства полисахаридов обусловлены строением их молекул. Для образования гликозидных связей большинство моносахаридов использовали свои гликозидные гидроксилы, а свободные альдегидные группы содержатся только на концах молекулы. Поэтому восстановительных свойств полисахариды почти не имеют.

Распространение в природе и значение

Углеводы содержатся во всех живых организмах. На их долю приходится приблизительно 80–90% сухой массы растений и 1–2% – организмов животных. Углеводы – источник химической энергии для живых организмов. При тканевом окислении за счет углеводов выделяется 180 кДж/моль энергии. Углеводы могут откладываться в клетках живых организмов в виде питательных веществ (например, крахмал у растений и гликоген – у животных), выполнять опорные и структурные (клетчатка и гиалуроновая кислота) функции, защищать клетки от вредных действий разных токсинов (гепарин и кератин), их остатки являются структурными

компонентами молекул биологически активных соединений (пентозы – молекул ДНК и РНК, гексозы – гликозидов).

Углеводы – ценные продукты питания человека и животных. В рацион человека в среднем входит до 60% различных углеводов. Они являются сырьем для пищевой (глюкоза, крахмал, пектиновые вещества), текстильной, бумажной и деревоперерабатывающей (клетчатка), микробиологической (синтез спиртов и кислот) и оборонной (получение бездымного пороха) областей промышленности. Углеводы (глюкозу, гепарин, сердечные гликозиды) используют и в лечебной практике.

Лабораторный практикум

1. Доказательство наличия гидроксильных групп в моносахаридах. Взаимодействие моносахаридов с солями двухвалентной меди.

В пробирку поместите 2 мл 1%-го раствора глюкозы и 1 мл 10%-го раствора NaOH. К образовавшемуся раствору прилейте 2 капли 5%-го раствора сульфата меди. Что наблюдается?

Полученный раствор сохраните для следующего опыта.

Химизм процесса:

Вывод:

2. *Восстановление гидроксида меди моносахаридами в присутствии щелочи (проба Троммера).*

К щелочному синему раствору глюконата меди, полученному в предыдущем опыте, добавьте несколько капель воды до полного растворения возможного избытка гидроксида меди. Затем пробирку осторожно нагрейте до кипения, держа под наклоном, на пламени горелки. Нагревайте лишь верхнюю часть жидкости, оставляя нижнюю для контроля. Что вы при этом наблюдаете?

Химизм процесса:

Вывод:

3. *Взаимодействие моносахаридов с медно-виннокислым комплексом (Фелинговым раствором).*

Фелинговая жидкость:

раствор А – сульфат меди в водном растворе;

раствор Б – виннокислый калий-натрий в водно-щелочном растворе.

В пробирку поместите 2 мл раствора А и 2 мл раствора Б. К образовавшейся темно-синей жидкости добавьте 2–3 мл 5%-го раствора глюкозы и нагрейте пробирку до кипения. Что наблюдается?

Вывод:

4. Взаимодействие моносахаридов с аммиачным раствором оксида серебра (проба Толленса).

В пробирку поместите 1 мл 0,2 н. раствора нитрата серебра и 2 мл 2 н. NaOH. К образовавшемуся раствору прилейте (по каплям) 3–4 мл 2 н. раствора гидроксида аммония до полного растворения образующегося гидроксида серебра.

К прозрачному бесцветному аммиачному раствору гидроксида серебра добавьте 1–2 мл 0,5%-го раствора глюкозы и нагревайте содержимое пробирки 5–10 минут на водяной бане при 70–80°C. Что наблюдается?

Химизм процесса:

Вывод:

5. Реакция Селиванова на кетозы.

В две пробирки налейте по 1–2 мл реактива Селиванова (резорцин + конц. H_2SO_4). В одну пробирку добавьте 2 мл 0,5%-го раствора глюкозы, а в другую – 2 мл 0,5%-го раствора фруктозы. Пробирки поместите на 2 минуты в кипящую водяную баню. Что вы при этом наблюдаете?

Вывод:

6. Восстанавливающая способность лактозы.

В пробирку поместите 1 мл 1%-го раствора лактозы и 4 капли 10%-го гидроксида натрия. Добавьте 1 мл 2%-го раствора сульфата меди(II). Голубой осадок гидроксида меди (II) при встряхивании пробирки растворяется, образуя синий раствор комплексной соли меди (II) с лактозой. Добавьте для разбавления несколько капель воды до высоты жидкости 18–20 мм. Осторожно нагрейте пробирку над пламенем горелки так, чтобы нагревалась лишь верхняя часть раствора, а нижняя оставалась для контроля (без нагревания). Нагревайте до кипения. При нагревании цвет верхней части раствора меняется на желто-красный.

Химизм процесса:

Вывод:

7. Отсутствие восстанавливающей способности у сахарозы.

В пробирку поместите 1 мл 1%-го раствора сахарозы и 6 капель 10%-го гидроксида натрия. Добавьте 5–6 капель воды и 1 мл 2%-го раствора сульфата меди (II). Образуется прозрачный синий раствор комплексной соли меди (II) с сахарозой. Осторожно нагрейте пробирку над пламенем горелки так, чтобы нагревалась лишь верхняя часть раствора, а нижняя оставалась без нагревания. Нагревайте до кипения. Изменения окраски раствора не происходит.

Вывод:

8. Качественная реакция на крахмал.

В пробирку поместите 5 мл 0,5%-го крахмального клейстера и 1 мл сильно разбавленного раствора йода. Раствор окрашивается в синий цвет. При нагревании раствор обесцвечивается; при охлаждении окраска появляется вновь.

Вывод:

Задания для самостоятельной работы

1. Напишите структурные формулы Хеурса таких соединений: α -*D*-глюкопираноза; β -*D*-глюкофураноза; β -*D*-галактопираноза; этил- α -*D*-глюкопиранозид.

2. Напишите реакции окисления *D*-глюкозы в разных условиях. Какие продукты при этом образуются? Назовите их.

3. Приведите химические реакции, которые доказывают наличие у молекулы глюкозы: а) нормальной цепи углеродных атомов; б) альдегидной группы; в) гидроксильных групп; г) гликозидного гидроксила.

4. С помощью каких реакций можно отличить мальтозу от сахарозы?

ПЕРЕЧЕНЬ ТЕМ РЕФЕРАТОВ

1. Алканы – природные источники энергии.
2. Алкены – полупродукты в синтезе лекарств.
3. Алкены – полупродукты производства полимеров.
4. Функционализация углеводов как метод повышения их реакционной способности.
5. Производные спиртов на «службе» медицины и сельского хозяйства.
6. Роль фенольных соединений в многообразии красок растений.
7. Изменение и введение функций в молекулы ароматических соединений.
8. Биологическая роль карбоновых кислот.
9. Углеводы – быстрая энергия для организмов.
10. Неорганические катализаторы в органических реакциях.
11. Природные и синтетические органические катализаторы химических реакций.
12. Реакции окисления в органической химии и их использование для получения практически важных веществ.
13. Таутомерия в органической химии.
14. Поверхностно-активные вещества (ПАВ) – синтез и применение.
15. Природные источники красителей.

СПИСОК РЕКОМЕНДОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Агрономов А.Е. Избранные главы органической химии : учеб. пособие для вузов / А.Е. Агрономов. – 2-е изд. перераб. и доп. – М. : Химия, 1990. – 560 с.

2. Березин Б.Д. Курс современной органической химии : учеб. пособие для вузов / Б.Д. Березин, Д.Б. Березин. – М. : Высш. шк., 1999. – 768 с.

3. Боровлев И.В. Органическая химия : термины и основные реакции / И.В. Боровлев. – М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2012. – 359 с.

4. Нейланд О.Я. Органическая химия : учеб. для хим. спец. вузов / О.Я. Нейланд. – М. : Высш. шк., 1990. – 751 с.

5. Перекалин В.В. Органическая химия : учеб. пособие для студентов пед. ин-тов по хим. и биол. спец. / В.В. Перекалин, С.А. Зонис. – 4-е изд. перераб. – М. : Просвещение, 1982. – 560 с.

6. Петров А.А. Органическая химии : учеб. для вузов / А.А. Петров, Х.В. Бальян, А.Т. Трощенко ; под ред. А.А. Петрова. – 4-е изд. перераб. и доп. – М. : Высш. школа, 1981. – 592 с.

7. Практикум по органической химии / В.И. Теренин, М.В. Ливанцов [и др.]. – М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2010. – 568 с.

8. Шабаров Ю.С. Органическая химия : учеб. для вузов / Ю.С. Шабаров. – 3-е изд. – М. : Химия, 2000. – 848 с.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение дисциплины «Органическая химия» придает научно-практическую направленность общетеоретической подготовке студентов. Знание свойств органических веществ позволяет осознанно и направленно изучать далее специальные дисциплины как химического, так и биологического профиля.

В данном учебном издании рассмотрены одни из основных классов органических соединений: методы синтеза, химические свойства и практическое применение. В лабораторных работах имеется ряд опытов позволяющих изучить качественные реакции на отдельные классы органических соединений, а также теоретические задания для закрепления пройденного материала.

Результатом освоения курса является выработка умений и навыков: применять общие теоретические знания к конкретным химическим реакциям, предвидеть физические и химические свойства органических веществ на основе знания их химических формул и реакционной способности.

В новых стандартах высшего образования органическая химия остается значимым предметом. Владение знаниями по органической химии позволит обеспечить высокое качество подготовки химиков-биологов. Эта рабочая тетрадь может быть полезна для учителей химии, биологии и специалистов химической промышленности.

Для заметок

Для заметок

Для заметок

Учебное издание

**САРАЕВА Татьяна Александровна
ТИХИЙ Александр Александрович**

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Рабочая тетрадь

В авторской редакции

Подписано к печати 17.12.2020. Бумага офсетная.
Гарнитура Times New Roman.
Печать ризографическая. Формат 60×84/16.
Усл. печ. л. 4,88.
Тираж 100 экз. Заказ № 123.

Издательство ГОУ ВО ЛНР «ЛГПУ»
«Книга»
ул. Оборонная, 2, г. Луганск, ЛНР, 91011, Телефон: +38(0642) 58-03-20
e-mail: knitaizd@mail.ru